



Glaucia Peregrina Olivatto

**Estudo sobre Microplásticos em águas
superficiais na porção oeste da Baía de
Guanabara.**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017



Glaucia Peregrina Olivatto

**Estudo sobre Microplásticos em águas
superficiais na porção oeste da Baía de
Guanabara.**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada
pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Renato da Silva Carreira

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Antônio Baptista Neto

UFF

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone

Departamento de Química - PUC-
Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de fevereiro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Glaucia Peregrina Olivatto

Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade de São Paulo (USP – Ribeirão Preto – SP) em 2014.

Ficha Catalográfica

Olivatto, Glaucia Peregrina

Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara / Glaucia Peregrina Olivatto; orientador: Renato da Silva Carreira. – 2017.

155 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2017.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Microplásticos. 3. Baía de Guanabara. 4. Água. 5. Espectroscopia no Infravermelho. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Para meu marido, meus pais, irmãos e sobrinhos.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da PUC-Rio por toda infraestrutura, à Fátima e a todos os demais funcionários pela assistência.

Ao meu orientador Renato Carreira por toda orientação, confiança e por ter me apresentado com um projeto tão lindo e interdisciplinar;

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação, Ricardo Aucélio, Omar Pandoli, Aurora Pérez e Nicolás Rey. Ao professor José Godoy por todos os ensinamentos e bons momentos durante o estágio de docência.

Aos professores Sidnei Paciornik, José Roberto D’Almeida e ao técnico Asafe Cavalcante do Departamento de Engenharia de Materiais, por toda contribuição e sugestões nesse trabalho. Ao professor Vitor Maia e ao técnico Felipe Santos, do Departamento de Biologia, por toda disposição.

À empresa Prooceano pelo grande apoio na realização das coletas.

Agradeço à agência de fomento Capes, CNPq e à PUC-Rio pelo auxílio financeiro.

À Maria Clara, minha parceira de trabalho, muito obrigada por todo envolvimento e grande ajuda nas etapas experimentais, pela água salgada durante as coletas e pelas boas risadas;

A todos os amigos do LABMAM, Letícia Luz, Letícia Lazzari, Julianna, Milena, Giulia, Ivy, Lívia, Otoniel, Paulo, Arthur Scofield, Lilian, Adriana, Laura e especialmente Carlos, sempre muito solícitos.

Agradeço a todos os amigos da pós: Dani, Luíza, Caroline, Jesica, Verônica, Evelina, Wenndy Pantoja, Stephanie, Marlin, Luis Miguel, Wendy Sandoval,

Helmut, Carlos, Jarol, Josiane, Mauricio, Maria Fernanda por toda parceria e momentos de alegria. Aos queridos Josi e Druval, sem palavras para descrever o quanto a amizade de vocês foi importante para mim.

Agradeço muito a minha família, sempre ao meu lado, mesmo com a distância. Obrigada por todo o amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu marido, parceiro, Jardel, por todo amor, incentivo e paciência durante a realização desse trabalho.

A todos,

Muito obrigada!

Resumo

Olivatto, Glaucia Peregrina; Carreira, Renato da Silva. **Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro, 2017. 155p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Partículas de plásticos com tamanho inferior a 5 mm, denominadas microplásticos, estão entre os contaminantes que ameaçam o ambiente marinho. A presença de microplásticos em suspensão na coluna d' água é motivo de grande preocupação, devido à sua ampla distribuição, capacidade de adsorção e dispersão de contaminantes orgânicos e potencial de ingestão por organismos na base da cadeia trófica. Nesse contexto, o objetivo central deste estudo foi avaliar a ocorrência desses resíduos nas águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara, através da determinação de sua composição qualitativa e quantitativa. Amostras de microplásticos foram coletadas em três campanhas no verão de 2016, através do arrasto horizontal com rede de 330 μm em três diferentes áreas potencialmente afetadas por plásticos. As partículas < 5 mm foram isoladas por peneiramento via úmida, triadas com o auxílio de uma lupa binocular e classificadas de acordo com a sua forma, cor e tamanho. A quantidade de microplásticos foi determinada por gravimetria, contagem manual e processamento digital de imagens, obtidas por microscopia óptica. O tipo de polímero em cada categoria foi determinado por espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR). Os resultados obtidos, considerando-se as três campanhas, indicam que os polímeros mais representativos foram polietileno e polipropileno correspondendo, respectivamente, a $71,5 \pm 8,1\%$ e $23,8 \pm 5,8\%$ do total analisado. Partículas inferiores a 1 mm foram as mais abundantes com média de $34,0 \pm 9,6\%$. Os plásticos classificados como fragmentos e filmes foram os mais encontrados representando, respectivamente, os valores médios de $44,3 \pm 9,3\%$ e $33,7 \pm 10,1\%$. Microplásticos coloridos foram os predominantes, apresentando valores acima de 40,0%. Os resultados obtidos comprovam a ocorrência de microplásticos

nas águas superficiais da Baía de Guanabara, indicando que a falta de manejo de resíduos sólidos em sua bacia de drenagem contribui com esse panorama, sendo esse, portanto mais um problema ambiental a ser investigado.

Palavras-chave

Microplásticos; Baía de Guanabara; Água; Espectroscopia no Infravermelho.

Abstract

Olivatto, Glaucia Peregrina; Carreira, Renato da Silva (Advisor). **Study about Microplastics in surface waters in the western portion of Guanabara Bay.** Rio de Janeiro, 2017. 155p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Plastics particles smaller than 5 mm, known collectively as microplastics, are among the hazardous contaminants that threaten the marine environment. Microplastics suspended in the water column are of concern because of its widespread distribution and potential to carry on adsorbed contaminants in a global scale as well the and potential ingestion by organisms at the base of the trophic chain. In this context, the main objective of this study was to evaluate the occurrence of such wastes on surface waters of the western portion of Guanabara Bay, by determining their qualitative and quantitative composition. Microplastics samples were collected in three campaigns in the summer of 2016, through horizontal drag with 330 μm net in three different areas potentially affected by plastics. Particles <5 mm were isolated by wet sieving, screened with the aid of an ocular magnifier and classified according to their shape, color and size. The amount of microplastics was determined by gravimetry, manual counting and digital images processing, obtained by light microscopy. The type of polymer in each category was determined by absorption spectroscopy of mid infrared (FT-IR) with attenuated total reflectance (ATR). The results obtained, considering the three campaigns, indicate that the most representative polymers were polyethylene and polypropylene corresponding, respectively, to the mean values of $71.5 \pm 8.1\%$ and $23.8 \pm 5.8\%$. Particles smaller than 1 mm were the most abundant indicating the mean of $34.0 \pm 9.6\%$. Plastics classified as fragments and films were the most found representing, respectively, the mean values of $44.3 \pm 9.3\%$ e $33.7 \pm 10.1\%$. Colored microplastics were the predominant, ones presenting values above 40.0%. The results obtained confirm the occurrence of microplastics in the surface waters of Guanabara Bay, indicating that the lack of solid waste management in its

drainage basin contributes to this scenario, which is therefore an environmental problem to be investigated.

Keywords

Microplastics; Guanabara Bay; Water; Infrared Spectroscopy.

Sumário

| | |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Introdução | 23 |
| 2 Objetivos | 26 |
| 2.1. Objetivos gerais | 26 |
| 2.2. Objetivos específicos | 26 |
| 3 Fundamentação Teórica | 27 |
| 3.1. Polímeros | 27 |
| 3.1.1. Introdução | 27 |
| 3.1.2. Classificação de polímeros | 28 |
| 3.1.3. Polietileno | 31 |
| 3.1.4. Polipropileno | 32 |
| 3.1.5. Poliuretano | 33 |
| 3.1.6 Poliestireno | 34 |
| 3.2. A indústria do plástico | 35 |
| 3.3. Lixo Marinho | 40 |
| 3.4. Microplásticos: fontes, destino e impactos | 43 |
| 3.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio | 51 |
| 4 Área de estudo | 55 |
| 4.1. Baía de Guanabara | 55 |
| 5 Metodologia | 60 |
| 5.1. Materiais, Instrumentação e Soluções | 60 |
| 5.2. Amostragem | 61 |
| 5.3. Métodos analíticos | 66 |
| 5.3.1. Preparo da amostra | 66 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.2. Análise gravimétrica I | 69 |
| 5.3.3. Triagem e caracterização morfológica | 69 |
| 5.3.4. Análise Gravimétrica II | 71 |
| 5.3.5. Caracterização visual por microscopia óptica | 72 |
| 5.3.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR) | 73 |
| 5.3.7. Análise Elementar | 74 |
| 5.3.8. Contagem manual e categorização por tamanho | 74 |
| 5.3.9. Contagem por processamento digital de imagem e categorização por tamanho | 75 |
| 6. Resultados | 77 |
| 6.1. Análise Qualitativa | 77 |
| 6.1.1. Categorização morfológica | 77 |
| 6.1.2. Caracterização visual por microscopia óptica | 78 |
| 6.1.3. Identificação dos polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho médio | 84 |
| 6.1.4. Determinação da composição química por análise elementar | 92 |
| 6.2. Análise Quantitativa | 94 |
| 6.2.1. Volume filtrado | 94 |
| 6.2.2. Análise gravimétrica I e II | 95 |
| 6.2.3. Contagem das partículas | 100 |
| 7. Discussão dos Resultados | 104 |
| 7.1. Distribuição de microplásticos na porção oeste da Baía de Guanabara | 104 |
| 7.2. Fontes poluidoras | 111 |
| 7.3. Preocupação com a biota | 118 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 8 Considerações finais | 124 |
| 9 Referências bibliográficas | 126 |
| 10 Anexos | 142 |

Lista de figuras

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Cadeia produtiva do plástico (adaptado Abiplast 2015) | 37 |
| Figura 2. Definição de microplásticos baseada em seu tamanho proposta por diferentes autores. | 44 |
| Figura 3. Possíveis vias de transporte de microplásticos para o ambiente aquático e suas interações biológicas (adaptado de Wright et al. 2013). | 48 |
| Figura 4. Representação dos movimentos vibracionais moleculares. | 53 |
| Figura 5. Rede utilizada durante um arrasto horizontal teste nas águas superficiais na Baía de Guanabara. | 62 |
| Figura 6. Coleta das amostras. | 62 |
| Figura 7. Mapa da Baía de Guanabara mostrando as estações de amostragem. | 64 |
| Figura 8. Mistura sendo aquecida a 75 °C. | 68 |
| Figura 9. Amostra em solução de NaCl para separação por densidade. | 69 |
| Figura 10. Amostra triada com o auxílio da lupa estereoscópica binocular do Departamento de Biologia da PUC - Rio. | 70 |
| Figura 11. Fluxograma elaborado para a etapa da triagem. | 71 |
| Figura 12. Equipamento microscópio óptico estereoscópico do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC - Rio utilizado para captura de imagens. | 73 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 13. Procedimento da contagem e categorização manual por tamanho. | 75 |
| Figura 14. Histograma obtido pelo software aplicado à imagem. | 76 |
| Figura 15. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 1) pellet, 2.1.2) fragmento flexível branco, 2.1.3) fragmento flexível envelhecido, 2.2.2) fragmento parcialmente rígido branco, 2.3.1) fragmento rígido colorido e 2.3.2) fragmento rígido branco. | 79 |
| Figura 16. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 2.1.1) fragmento flexível colorido, 2.2.1) fragmento parcialmente rígido colorido, 4) borracha, 6.2.1) fibra filamento colorido, 7) grânulos e 8) outros (carvão). | 80 |
| Figura 17. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 2.3.3) fragmento rígido envelhecido, 3) filme, 5) isopor, 6.1.1) fibra fio incolor, 6.2.2) fibra filamento branco e 6.1.2) fibra fio colorido | 81 |
| Figura 18. Alterações na superfície dos microplásticos: A) rachaduras, B) porosidade, C) e D) incrustações. | 83 |
| Figura 19. Representação do percentual médio dos polímeros identificados nesse estudo. | 85 |
| Figura 20. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 3. | 86 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 21. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.3. | 88 |
| Figura 22. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.2. | 88 |
| Figura 23. Pellets de PEAD fornecidos pela empresa Braskem | 89 |
| Figura 24. Espectro de infravermelho do pellet do polímero PEAD antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio realizado com amostragem ATR. | 90 |
| Figura 25. Espectro de infravermelho do pellet do polímero PP antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio realizado com amostragem ATR. | 90 |
| Figura 26. Espectro de infravermelho do polímero PU realizado com amostragem ATR para a amostra 4. | 91 |
| Figura 27. Espectro de infravermelho do polímero PS realizado com amostragem ATR para a amostra 5 (isopor). | 92 |
| Figura 28. Cartas de correntes de maré da Baía de Guanabara no período de preamar na maré de sizígia (Fonte: Hidrografia e Navegação. Marinha do Brasil 2012) | 106 |
| Figura 29. Imagem representativa do lixo flutuante capturada em um dia de coleta. | 112 |
| Figura 30. Representação da abundância dos tipos de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações. | 113 |
| Figura 31. Representação da abundância das classes de tamanho de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações. | 120 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 32. Representação da abundância por cores de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações. | 123 |
| Figura 33. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 1 (21/01/2016). | 142 |
| Figura 34. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 2 (27/01/2016). | 143 |
| Figura 35. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 3 (25/02/2016). | 144 |
| Figura 36. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 1. pellet. | 145 |
| Figura 37. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.1. fragmento flexível colorido. | 146 |
| Figura 38. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.2. fragmento flexível branco. | 146 |
| Figura 39. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.2.1. fragmento parcialmente rígido colorido. | 146 |
| Figura 40. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.2.2. fragmento parcialmente rígido branco. | 147 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 41. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.1. fragmento rígido colorido. | 147 |
| Figura 42. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.3. fragmento rígido envelhecido. | 147 |
| Figura 43. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.1. fibra fio incolor. | 148 |
| Figura 44. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-1. fibra fio colorido. | 148 |
| Figura 45. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-2. fibra fio colorido. | 148 |
| Figura 46. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-3. fibra fio colorido. | 149 |
| Figura 47. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 6.2.1. fibra filamento colorido. | 149 |
| Figura 48. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.2.2. fibra filamento branco. | 149 |
| Figura 49. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 7-1. grânulo. | 150 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 50. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 7-2. grânulo. | 150 |
| Figura 51. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 7-3. grânulo. | 150 |

Lista de tabelas

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1. Principais polímeros, percentual de consumo e principais aplicações. | 38 |
| Tabela 2. Densidade específica para diferentes polímeros. | 47 |
| Tabela 3. Classes de tamanho para categorização dos itens plásticos. | 75 |
| Tabela 4. Tipos de materiais categorizados após a triagem na lupa. | 78 |
| Tabela 5. Tipos de polímeros identificados. | 85 |
| Tabela 6. Percentual em massa de C, H e N das amostras analisadas. | 93 |
| Tabela 7. Análise elementar das amostras padrão dos polímeros puros. Adaptado de Moret-Ferguson (2010). | 93 |
| Tabela 8. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 1 (21/01/2016). | 97 |
| Tabela 9. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 2 (27/01/2016). | 98 |
| Tabela 10. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 3 (25/02/2016). | 99 |
| Tabela 11. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 1 (21/01/2016). | 101 |
| Tabela 12. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 2 (27/01/2016). | 102 |
| Tabela 13. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 3 (25/02/2016). | 103 |
| Tabela 14. Dados pluviométricos horas antes das coletas | 107 |
| Tabela 15. Resumo quantitativo dos microplásticos presentes em todas as amostragens e estações. | 108 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 16. Abundância média de microplásticos coletados na superfície do oceano (Adaptado Gesamp (2015)). | 110 |
| Tabela 17. Classes de tamanho do plâncton. Adaptado de Frias (2010). | 119 |
| Tabela 18. Parâmetros físico químicos da coluna d'água. | 144 |
| Tabela 19. Formulário utilizada na etapa da contagem. | 145 |
| Tabela 20. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.1.1. fragmento flexível colorido. | 151 |
| Tabela 21. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.1.2. fragmento flexível branco. | 152 |
| Tabela 22. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.2.2. fragmento parcialmente rígido branco. | 153 |
| Tabela 23. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 6.1.1. fibra fio incolor. | 154 |
| Tabela 24. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 6.2.1. fibra filamento colorido. | 155 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| FT – IR - ATR | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com refletância total atenuada |
| POP | Poluente orgânico persistente |
| PE | Polietileno |
| PEAD | Polietileno de alta densidade |
| PEBD | Polietileno de baixa densidade |
| PP | Polipropileno |
| PU | Poliuretano |
| PS | Poliestireno |
| EPS | Poliestireno expandido |
| HIPS | Copolímero de estireno e butadieno |
| SAN | Copolímero de estireno e acrilonitrila |
| ABS | Copolímero de butadieno, estireno e acrilonitrila |
| PR | Resina fenólica |
| PVC | Poli (cloreto de vinila) |
| PMMA | Poli metacrilato de metila |
| POM | Polioximetileno |
| PC | Policarbonato |
| PET | Poli (tereftalato de etileno) |
| PEDBL | Polietileno de baixa densidade linear |
| EVA | Etileno vinil acetato |
| ABIPLAST | Associação Brasileira da Indústria do Plástico |
| RHBG | Região Hidrográfica da Baía de Guanabara |
| PCB | Bifenilos policlorados |
| Pellet | Resina de plástico |
| NOAA | Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos |

1

Introdução

Os termoplásticos são considerados uma subcategoria da classe de polímeros que são macromoléculas formadas por uma grande cadeia de monômeros, moléculas menores. Esse tipo de polímero sintético é feito a partir de polímeros orgânicos que pode ser facilmente moldado a altas temperaturas e apresenta baixo custo. Seu uso intensivo se deve às suas diversas propriedades, de leveza, transparência, resistência, impermeabilidade, alongamento, isolamento térmico, acústico e elétrico (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005). Desta forma, tem sido cada vez mais recorrente a substituição de materiais como vidro, metal e papel, por plásticos, o que pode ser considerado um grande problema pela quantidade de resíduos que são gerados (Ivar Do Sul e Costa, 2013).

Em 1975, estimou-se que 6,4 milhões de toneladas de plásticos foram lançadas aos oceanos, já em 2010, este valor praticamente dobrou para 12,7 milhões (Jambeck *et al.*, 2015). A produção mundial de resinas plásticas tem crescido significativamente nos últimos anos e atualmente estima-se que essa quantidade seja de 260 milhões de toneladas (Hammer *et al.*, 2012; Abiplast, 2015). Além disso, há uma grande expectativa da demanda do crescimento mundial de lixo plástico que deve acompanhar o crescimento populacional nos últimos anos (Hoornweg *et al.*, 2013).

Atualmente há uma crescente preocupação ambiental em relação a uma categoria de partículas plásticas inferiores a 5 mm, denominadas microplásticos (Arthur *et al.*, 2009; Rocha-Santos e Duarte, 2015). Os microplásticos foram relatados pela primeira vez em 1970 rebocados em amostra de plâncton na América do Norte. Desde então, essas partículas têm sido cada vez mais recorrentes em rios, lagos, mares e oceanos, o que tem gerado um grande interesse e preocupação na comunidade

científica devido ao seu potencial de causar danos à biota devido ao tamanho reduzido e sua disponibilidade para organismos marinhos (Carpenter e Smith, 1972; Collignon *et al.*, 2014).

Segundo Cole, M. *et al.* (2011) os microplásticos presentes no meio ambiente podem ser de origem primária ou secundária. Os microplásticos primários são aqueles já produzidos em tamanhos microscópicos, tais como os sub-produtos utilizados nas formulações de produtos cosméticos de higiene pessoal que são utilizados como abrasivos (Derraik, 2002a). Esses microplásticos primários, normalmente utilizados em domicílios, são transportados para o oceano através do esgoto urbano. (Fendall e Sewell, 2009; Napper *et al.*, 2015). Para a fabricação de materiais plásticos, a indústria utiliza esferas plásticas microscópicas, conhecidas como “pellets”. Essas esferas atingem os ambientes marinhos através de perda acidental pelas indústrias ou pelo transporte marítimo, por isso são comumente encontradas nas proximidades de portos (Ogata *et al.*, 2009). O procedimento de lavagem de roupas com tecidos sintéticos libera fibras plásticas microscópicas que atingem também o ambiente marinho através do descarte de efluentes domésticos (Browne, M. A. *et al.*, 2011).

Já os microplásticos secundários, são considerados aqueles fragmentos microscópicos oriundos da fragmentação de macroplásticos que ocorre no meio ambiente (Cole *et al.*, 2011). A exposição de macroplásticos que chega ao ambiente marinho, devido à má gestão do descarte de lixo, combinada com uma série de processos degradativos tais como biodegradação (ação por microorganismos), fotodegradação (incidência de radiação UV), degradação termal (influência da variação entre baixas e altas temperaturas), degradação termo-oxidativa (oxidação em temperaturas moderadas) e hidrólise (reação química com a água), contribuem para a quebra em fragmentos progressivamente menores que podem até se tornar indetectáveis a olho nu (Browne, M. A. *et al.*, 2007; Andrady, Anthony L., 2011; Gesamp, 2015; Da Costa *et al.*, 2016).

Os plásticos estão entre os contaminantes mais persistentes no ambiente marinho e também possuem a capacidade de acumular diferentes tipos de contaminantes orgânicos devido à sua propriedade

hidrofóbica (Rios *et al.*, 2007). Estudos apontam que diversos tipos de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) têm sido identificados em materiais plásticos por todo o globo (Endo *et al.*, 2005; Bakir *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015). O grande impacto desse cenário é a ingestão desses microplásticos contaminados por diversos organismos que podem produzir resultados tóxicos por toda cadeia trófica (Rios *et al.*, 2007; Talsness *et al.*, 2009; Andrady, A. L., 2011; Colabuono, 2011; Di Benedetto e Awabdi, 2014; Duis e Coors, 2016).

A Baía de Guanabara, área de estudo desse trabalho, apesar de ser considerado um dos sistemas estuarinos mais degradados do país devido aos impactos antrópicos sofridos pela densidade demográfica e desenvolvimento industrial nos últimos anos (Soares-Gomes *et al.*, 2016), ainda abriga um ecossistema de considerável biodiversidade, tanto no sistema pelágico quanto no bentônico (Da Silva Amador, 2012). Além de sua importância ambiental e ecológica, a baía abriga em suas margens uma refinaria de petróleo (REDUC), dois portos comerciais (Niterói e Rio de Janeiro), estaleiros, marinas, dois grandes aeroportos (Santos Dummont e Galeão), sendo via marítima para um considerável número de balsas e barcos de pesca e intensa atividade turística. Por essas razões, a Baía de Guanabara é tida como a mais importante baía do país (Bergamo, 2006; Coelho, 2007; Da Silva Amador, 2012).

Desta forma, sendo os microplásticos contaminantes em potencial para o meio ambiente, fica evidente a importância desse estudo na Baía de Guanabara, local de relevância ambiental, econômica e turística. A quantidade, tamanho e a identificação dessas partículas de plásticos são informações pertinentes levantadas nesse estudo e que podem auxiliar nas tomadas de decisões dos órgãos competentes.

2 Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Os objetivos gerais deste trabalho foram (i) avaliar a ocorrência de microplásticos presentes nas águas superficiais da porção oeste da Baía de Guanabara, na cidade do Rio de Janeiro, e (ii) determinar a composição quantitativa e qualitativa das amostras coletadas.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Implementar uma metodologia específica para separar os microplásticos dos resíduos coletados nas águas superficiais da Baía de Guanabara e caracterizá-los de acordo com formato, cor e tamanho.
- ✓ Analisar quantitativamente os tipos de microplásticos coletados por dois métodos: contagem de partículas e gravimetria.
- ✓ Analisar qualitativamente o tipo de polímero das principais categorias de microplásticos isoladas através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR) e de análise elementar.
- ✓ Compreender a influência das condições naturais e efluentes que desembocam na região de estudo sobre a distribuição do material plástico e relacionar a ocorrência com as fontes poluidoras.

3

Fundamentação Teórica

3.1.

Polímeros

3.1.1.

Introdução

Macromoléculas são moléculas de elevado peso molecular que contêm um número de átomos encadeados superior a uma centena e possuem propriedades com características próprias. As propriedades peculiares envolvendo as macromoléculas decorrem de interações intramoleculares, interações envolvendo a mesma molécula, ou intermoleculares, quando envolve outras moléculas. As ligações de hidrogênio, interações dipolo – dipolo e as forças de Van der Waals, que atuam na cadeia macromolecular no estado sólido, proporcionam uma resistência muito maior quando comparada com as micromoléculas, moléculas de cadeia curta. Em solução, essas interações que ocorrem nas macromoléculas também proporcionam um pronunciado aumento da viscosidade quando comparada às micromoléculas (Mano, 2001).

As macromoléculas podem ser de origem natural ou sintética. Polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos contemplam as macromoléculas naturais orgânicas. Poliestireno e Náilon constituem exemplos de macromoléculas sintéticas orgânicas. Diamante, grafite e sílica são macromoléculas naturais inorgânicas. Ácido polifosfórico e poli (cloreto de fosfonitrila) são macromoléculas sintéticas inorgânicas (Mano, 2001; Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005).

Apesar da semelhança entre os conceitos que envolvem macromoléculas e polímeros, pode-se dizer que todos os polímeros são macromoléculas em função de seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Porém, nem todas as macromoléculas

são polímeros. De modo geral, as macromoléculas podem ser definidas como moléculas de elevado peso molecular e complexidade química, podendo ou não ter unidades repetidas. Já os polímeros são definidos como macromoléculas de elevado peso molecular, formadas pela repetição de unidades estruturais menores denominadas meros ou monômeros (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005; Becerra, 2015).

Os monômeros são compostos químicos suscetíveis de reagir para formar os polímeros. A união dessas cadeias menores de monômeros ocorre através da ligação covalente, com os pontos reativos específicos das moléculas dos monômeros como, por exemplo, ligações laterais π . A reação que conduz à formação de polímeros é a polimerização. O número de meros da cadeia polimérica é definido como o grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado pela letra n , conforme a seguinte equação (Mano, 2001; Harada, 2004):

$$M_{pol} = nM_{mon} \quad (1)$$

Onde M_{pol} equivale à massa molecular do polímero, n ao grau de polimerização da molécula e M_{mon} à massa molecular do monômero.

O termo polímero (“poly” + “mer”, muitas partes) vem do Grego e foi estabelecido por Berzelius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos. Na grande maioria dos polímeros industrializados, o peso molecular se encontra entre 10^4 e 10^6 . Em alguns produtos de origem natural o peso molecular pode atingir valores superiores a 10^8 . Já os polímeros de baixo peso molecular são da ordem de 10^3 , denominados oligômeros (Groover, 1997; Mano, 2001).

3.1.2. Classificação de polímeros

Os polímeros englobam uma classe muito ampla de materiais que podem ser classificados em diferentes grupos de acordo com diferentes aspectos.

Para o polímero que possui em sua estrutura apenas um tipo de mero, denomina-se homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero. Quanto à disposição dos monômeros, os copolímeros podem ser classificados como (Mano, 2001; Kaniappan e Latha, 2011):

- i) Copolímero aleatório - aqueles cujas unidades químicas não seguem uma sequência, dispondo-se ao acaso;
- ii) Copolímero alternado – quando há perfeita regularidade na sequência seguida, de modo alternado entre um monômero e outro;
- iii) Copolímero em bloco - quando as unidades dos monômeros estão agrupadas entre si, seguindo uma regularidade na sequência entre os blocos combinados;
- iv) Copolímero enxertado – quando há blocos de um monômero que se enxertam na cadeia polimérica principal composta por outro monômero.

Segundo a origem do material polimérico, o polímero pode ser classificado como natural ou sintético. Amido, proteína, celulose e borracha de seringueira constituem exemplos de polímeros de origem natural. Polietileno e poliestireno são exemplos de polímeros sintéticos (Becerra, 2015).

Em relação ao método de preparação do polímero sintético, os polímeros podem ser classificados em polímeros de adição, quando ocorre uma simples reação de adição, sem subprodutos, ou polímeros de condensação, quando ocorre uma reação onde são abstraídas dos monômeros pequenas moléculas, como, por exemplo, H_2O , HCl . Além desses dois métodos de preparação, há ainda outros menos comuns, como ciclização, abertura de anel, etc (Mano, 2001).

Quanto aos grupos funcionais da cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados em inúmeros grupos, como poli-hidrocarbonetos, poliamidas, poliéteres, poliésteres, poliacetais, poliuretanos, etc. Quanto à

configuração dos átomos da cadeia polimérica, podendo assumir a configuração cis ou trans. Esse critério é muito importante para as borrachas diênicas, por exemplo, pois a geometria da cadeia corresponde às suas características elastoméricas (Mano, 2001).

Os polímeros também podem ser classificados quanto à taticidade, ou seja, orientação dos substituintes em relação ao plano formado pela cadeia principal, além de poderem ser classificados em relação à sua estrutura, que pode ser linear ou ramificada, podendo também apresentar ligações cruzadas. Essas e outras características dos polímeros têm influência direta nas propriedades do produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade que permite classificar os polímeros em dois diferentes grupos: os termoplásticos e os termorrígidos. (Mano, 2001; Torres, 2007).

Os polímeros termoplásticos (Plástico, do Grego, “adequado à moldagem”) são materiais que fundem por aquecimento, tornando-se um fluido ou líquido viscoso, e se solidificam por resfriamento, em um processo reversível, o que permite sua fácil reciclagem. Os polímeros lineares e ramificados pertencem a esse grupo, e a fluidez obtida pela ação do calor se deve principalmente a essa estrutura que tem suas ligações secundárias facilmente rompidas frente ao aquecimento. Polietileno, polipropileno, poli (tereftalato de etileno), poli (cloreto de vinila) constituem exemplos dessa classe de polímeros (Mano, 2001; Harada, 2004; Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005; Becerra, 2015).

Já os polímeros termorrígidos conservam sua estrutura reticulada, com ligações cruzadas ao serem aquecidos, sendo, portanto, infusíveis. Quando submetidos ao aquecimento, esses polímeros tem sua estrutura ainda mais enrijecida, devido a reações químicas que fornecem novos cruzamentos. A reciclagem desse material é mais complexa devido ao comportamento descrito (Becerra, 2015).

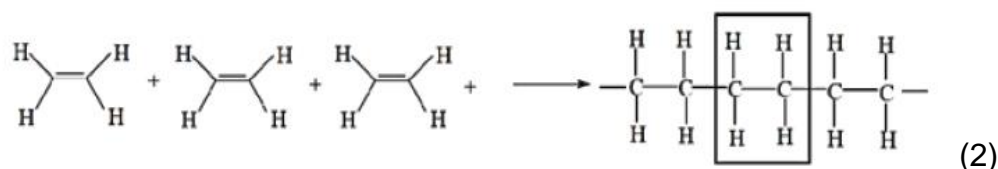
De acordo com o comportamento mecânico dos polímeros, eles podem ser classificados como: plástico, borracha e fibra (Mano e Mendes, 2000; Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005). Quanto à elasticidade, a

borracha ou elastômero, exibe elasticidade em longas faixas, apresentando materiais mais rígidos e também materiais com maior capacidade de deformação quando expostos a esforços mecânicos (Mano, 2001).

3.1.3. Polietileno

O polietileno (PE) é considerado um dos principais polímeros termoplásticos, pertencente ao grupo das poliolefinas, que possui o monômero alqueno, com fórmula geral C_nH_{2n} . O grande interesse desse polímero pela indústria plástica ocorre devido a sua facilidade de fabricação e seu baixo custo, compondo assim a terça parte da produção mundial total de polímeros termoplásticos (Coutinho *et al.*, 2003; Becerra, 2015).

É um material obtido a partir da repetição de um único monômero, o etileno (C_2H_4), que possui ponto de ebulição - 104 °C, sendo, portanto, classificado como um homopolímero, conforme representado na Equação 2, a reação química para obtenção do polímero polietileno (Mano, 2001; Becerra, 2015):



A obtenção desse polímero ocorre por diferentes reações de polimerização do monômero etileno, sendo a poliadição em lama com uso do catalisador Ziegler – Natta, a poliadição em lama com uso de óxidos metálicos e a poliadição em fase gasosa também com o uso do catalisador de Ziegler – Natta, métodos referentes à preparação do polietileno de alta densidade (PEAD) e ocorrem através do mecanismo de coordenação aniônica, apresentando estrutura linear e com alta cristalinidade. Já para a obtenção do polietileno de baixa densidade

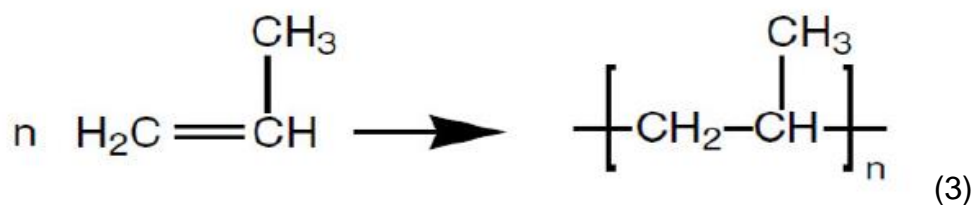
(PEBD), ocorre a poliadiação em massa com uso dos iniciadores de reação oxigênio e peróxidos, através do mecanismo via radical livre, responsável pelo crescimento da cadeia polimérica. O polietileno de baixa densidade apresenta estrutura ramificada e com baixa cristalinidade (Mano, 2001).

Ambos termoplásticos PEAD e PEBD possuem excelente resistência química e boas propriedades mecânicas, o que lhes conferem abrangente aplicação. O PEAD é utilizado na fabricação de contentores, bombas, fita-lacre de embalagens, material hospitalar, entre outros. O PEBD é bastante versátil no uso em filmes e sacos plásticos para embalagens, empregadas tanto no setor alimentício quanto no setor farmacêutico e químico, o que traz como consequência o problema da poluição ambiental quando associado o uso excessivo com o descarte inadequado dessas embalagens. Seu uso também é abrangente na confecção de artefatos de utilidades domésticas e brinquedos, entre outros (Mano, 2001; Torres, 2007; Becerra, 2015).

3.1.4. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico que também pertence ao grupo das poliolefinas. Fatores como baixa densidade, baixo custo, facilidade para moldagem e versatilidade tem propiciado o crescente uso desse polímero em diversos segmentos (De Araújo *et al.*, 2010).

A síntese desse material ocorre através da reação de polimerização do propileno, monômero derivado de produtos petrolíferos, sendo o polímero polipropileno classificado como um homopolímero, conforme a reação química demonstrada na Equação 3 para obtenção do polímero polipropileno (De Araújo *et al.*, 2010):

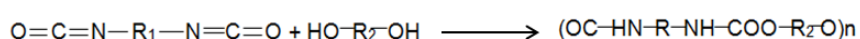


O método de preparação desse polímero ocorre por poliadição em lama ou poliadição em fase gasosa do monômero propileno, que possui ponto de ebulição – 48 °C, ambas as reações fazem uso do catalisador de Ziegler – Natta. O polipropileno altamente isotático é obtido por mecanismo de coordenação aniônica, apresenta alta cristalinidade e é considerado um excelente material para resistir às radiações eletromagnéticas na região de microondas. Devido a essas propriedades, o polipropileno é amplamente utilizado em pára-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, recipientes de uso geral, fita-lacre de embalagens, brinquedos, carpetes, tubos para canetas esfereográficas, válvulas para aerossóis, material hospitalar, recipientes domésticos para uso em forno de micro-ondas, entre outros (Mano, 2001; De Araújo *et al.*, 2010).

3.1.5. Poliuretano

O poliuretano representado pelas abreviações PU ou PUR é um polímero muito versátil que dependendo do monômero e do catalisador utilizado no seu método de preparo, pode resultar em borracha, plástico ou fibra, sendo classificado como um material de natureza termoplástica ou termorrígida (Mano, 2001; Gesamp, 2015).

É um copolímero obtido pela policondensação em massa dos monômeros diisocianato, que pode ser aromático ou alifático e poliol do tipo poliéter ou poliéster, como pode ser observado na Equação química 4 (Mano, 2001; Cangemi *et al.*, 2009):



(4)

Esse polímero apresenta alta resistência à abrasão e ao rasgamento e, devido às suas características como textura maciça ou celular, tem sido cada vez mais recorrente seu uso em diversos segmentos (Trovati *et al.*, 2010). Constituem exemplos de sua aplicação os amortecedores, diafragmas e válvulas de equipamentos industriais para processamento e transporte de minérios, solados, material esportivo, blocos e folhas de espuma flexíveis para estofamento de carros e móveis, confecção de bolsas e roupas (Mano, 2001). Além desses produtos, o poliuretano também tem sido aplicado na área da saúde como biomaterial empregado como reparador de perdas ósseas e próteses, devido às suas propriedades de biocompatibilidade com o organismo humano (Mccarthy *et al.*, 1997). Cresce também o uso desse polímero na fabricação de preservativos em vez do uso do tradicional látex. Quando comparados, os preservativos feitos com o PU apresentaram maior resistência, leveza e transparência. Pesquisas de mercado também demonstraram que 80% dos usuários preferem utilizar o preservativo feito de PU, devido principalmente ao aumento da sensibilidade (Cangemi *et al.*, 2009).

3.1.6 Poliestireno

O poliestireno também é considerado um termoplástico versátil, sendo empregado para diversos fins. A síntese desse material pode ser realizada através da poliadição em massa, em solução, em emulsão, ou até mesmo em suspensão com os devidos reagentes iniciadores da reação junto ao monômero estireno, conforme demonstrado na Equação 5 (Mano, 2001; Tessari, 2006):



Esse material não apresenta cristalinidade regular, sendo considerado amorfo, apresenta elevada rigidez, baixa resistência aos solventes e é inflamável. A síntese de outros polímeros também está relacionada ao polímero poliestireno, como por exemplo, o poliestireno expandido (EPS), o copolímero de estireno e butadieno (HIPS), o copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN), o copolímero de butadieno, o estireno e a acrilonitrila (ABS) (Mano, 2001).

O poliestireno expandido (EPS), popularmente conhecido como isopor, trata-se de uma espuma rígida obtida através da expansão da resina de poliestireno durante sua polimerização. O procedimento de expansão descrito é realizado com o uso de um agente químico de expansão, como por exemplo, o pentano. O principal uso do EPS é como embalagem de proteção e no isolamento térmico (Tessari, 2006).

O polímero poliestireno, de modo geral, é utilizado na confecção de utensílios domésticos rígidos, brinquedos, embalagens para cosméticos e alimentos, além de placas expandidas (Mano, 2001; Tessari, 2006).

3.2.

A indústria do plástico

Apesar da grande utilidade, consumo, dependência e dos grandes avanços tecnológicos adquiridos pela sociedade moderna com a introdução do material plástico, pode-se dizer que sua introdução no estilo de vida do homem é bem recente, sendo a partir da década de 1930. Os primeiros materiais plásticos manipulados pela indústria foram obtidos a partir de produtos naturais, como por exemplo, o nitrato de celulose (da celulose do algodão), a galalite (da caseína do leite) e a ebonite (da borracha natural) (Mano, 2001).

A produção e comercialização dos primeiros plásticos sintéticos sob a forma de artefatos foram a resina fenólica (PR), mais conhecido como

Bakelite, em 1910, e somente na década de 1930 surgiram os outros polímeros sintéticos, o poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (metacrilato de metila) (PMMA), e poliestireno (PS). A partir da década de 1940 foram introduzidos os polímeros polietileno de baixa densidade (PEBD) e poliuretano (PU). E na década de 1950, surgiram o polioximetileno (POM), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e policarbonato (PC). Foram nessas décadas que ocorreu o grande desenvolvimento da Química de Polímeros, sendo que a maior parte dos polímeros sintéticos é destinada ao mercado de plásticos (Lima, 2001; Mano, 2001).

A matéria prima principal usada no preparo do material plástico é derivada tanto do petróleo bruto quanto do gás natural (Manzano, 2009). A indústria do petróleo destina 4 % de sua produção mundial para a indústria de plástico (Abiplast, 2015). O petróleo bruto, mistura complexa de diversos hidrocarbonetos com diferentes temperaturas de ebulição, é submetido ao processo de refino, o qual é realizado em diferentes etapas, e a partir disso podem ser obtidos muitos subprodutos derivados, como por exemplo, a nafta, a principal matéria prima utilizada para a produção do material plástico (Lima, 2001; Manzano, 2009; Gesamp, 2015).

Após o seu refino, a nafta é fornecida para a indústria de primeira geração, onde ocorrem diversos processos que dão origem aos principais monômeros utilizados para a produção do plástico, como por exemplo, o eteno. Em seguida, a indústria de segunda geração é a responsável pela produção de resinas poliméricas, também conhecidas como “pellets”, e por fim, a indústria de terceira geração, também conhecida como Transformadoras de Plásticos é a responsável pela moldagem e confecção dos utensílios de plásticos (Lima, 2001; Pereira, 2014; Abiplast, 2015)

O produto final, ainda na Indústria de 3º Geração, tanto pode ser produzido utilizando apenas resina pura do polímero, quanto pode ter recebido aditivos químicos, o que é mais frequente, pois as propriedades do material como forma, textura, cor e resistência são aprimoradas com o uso dos aditivos de acordo com as características do produto final que se deseja confeccionar. Entretanto, a forma como o aditivo químico é

adicionado pode ter consequências ambientais, pois quando o aditivo é apenas introduzido na matriz polimérica, ele pode, em condições específicas, ser lixiviado para o meio ambiente e gerar efeitos toxicológicos, já quando ele é ligado quimicamente ao polímero, tais consequências não são agravantes (Manzano, 2009). Na figura 3 é representada de forma resumida a cadeia produtiva do plástico, desde o refino do óleo bruto de petróleo até a produção dos transformados plásticos (Abiplast, 2015).

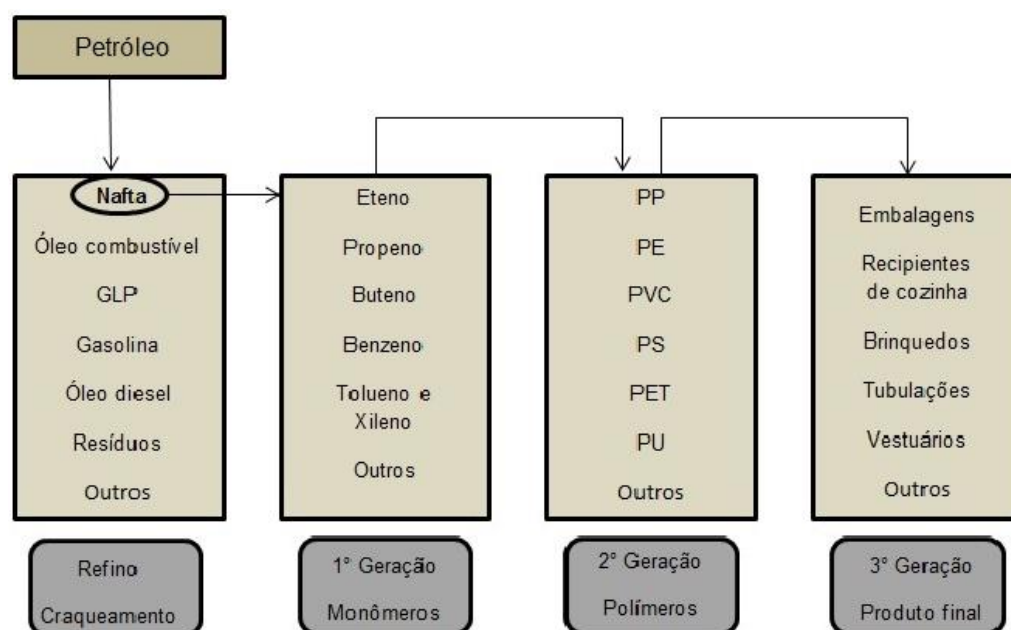









Figura 1. Cadeia produtiva do plástico (adaptado Abiplast 2015).

Há uma grande variedade de termoplásticos com diferentes características e utilidades, mas apenas seis deles, ou seja, PEAD, PEBD, PP, PET, PVC e PS apresentam destaque no consumo mundial (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005). Na Tabela 1 estão indicados tais polímeros, juntamente com seus respectivos códigos de identificação da coleta seletiva, percentual de consumo e principais aplicações.

Tabela 1. Principais polímeros, percentual de consumo e principais aplicações.

| Polímero | Identificação e Simbologia | Percentual de Consumo (%) | Principais aplicações |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poli (tereftalato de etileno) |  | 6,9 | - Embalagens de água e refrigerantes; - Fibras têxteis. |
| Polietileno de alta densidade |  | 14,6 | - Embalagens; - Recipientes; - Contentores. |
| Policloreto de vinila |  | 13 | - Embalagens de produtos de higiene; - Tubulações. |
| Polietileno de baixa densidade |  | 9,5 | - Embalagens; - Sacolas; - Brinquedos. |
| BPolipropileno |  | 19,4 | - Embalagens; - Tubulações; - Carpete; - Recipientes de uso doméstico. |
| Poliestireno |  | 5 | - Embalagens de cosméticos; - Eletrodomésticos. |
| Outros |  (PEDBL, EPS, EVA, Plásticos de engenharia, Plásticos reciclados) | 31,6 | - Embalagens flexíveis e filmes; - Embalagem de proteção e estofados; - Chinelos de dedo; - Enchimento de elementos estruturais em obras; - Isolante térmico. |

Fonte: Abiplast 2015

A produção mundial de plásticos tem crescido significativamente a cada ano. Segundo Hammer *et al.* (2012), a produção total mundial para o ano de 1950 foi de 1,5 milhões de toneladas, já em 2009 aumentou para 230 milhões de toneladas.

Atualmente estima-se que a produção de resinas termoplásticas no mundo seja de 260 milhões de toneladas. Desse total, 26% são produzidos pela China que lidera a produção mundial, seguida pela Europa (União Europeia, Noruega e Suíça), com 20% e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México), com 19%. O Brasil representa 2,4% da produção mundial, sendo as resinas dos polímeros PE, PP, PVC, PET e “materiais de engenharia” os principais materiais produzidos (Abiplast, 2015).

Devido às propriedades dos polímeros, o consumo dos transformados plásticos tem se expandido para diversos setores (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005). De acordo com o levantamento da Abiplast (2015) (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), em 2013 os transformados foram utilizados principalmente nos setores da construção civil (25,7%), alimentos (19%), automóveis e autopeças (12,1%), máquinas e equipamentos (7,3%), produtos de metal (7,7%), bebidas (5,8%), móveis (5,0%), papel e celulose (3,7%), perfumaria, higiene e limpeza (3,4%), agricultura (2,9%), eletrônicos (2,8%), químico (2,5%), têxteis e vestuário (1,0%), farmacêutico (0,8%), outros transportes (0,6%) e outros (0,7%).

No Brasil, apesar do grande investimento e faturamento bilionário na indústria do plástico (que se aproxima de 63 bilhões de reais), estima-se que somente 1% do material plástico pós-consumo é destinado à reciclagem, representando apenas 615 mil toneladas de material reciclado dos 6,24 milhões de toneladas de material produzido (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005; Abiplast, 2015). Como consequência do consumo exagerado, grande parte do resíduo plástico acaba sendo descartado de maneira inadequada, o que o torna um problema socioambiental da sociedade atual (Pereira, 2014).

3.3. Lixo Marinho

O crescimento populacional, somado ao desenvolvimento industrial nas últimas décadas, contribuiu para o surgimento de novos materiais e produtos (Gouveia, 2012; Ivar Do Sul e Costa, 2014). Nesse contexto, pode-se considerar que o padrão de produção e consumo desenfreado adotado pela sociedade atual tem por consequência a geração indiscriminada de resíduos, um grande problema tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública, e que exige atenção para a busca de soluções (Derraik, 2002b; Thompson, R. C. *et al.*, 2009; Baptista Neto *et al.*, 2013; Hatje *et al.*, 2013).

A disposição inadequada de resíduos sólidos, muitos até contendo componentes tóxicos em sua composição, produzidos nos grandes centros urbanos acaba, direta ou indiretamente, contaminando os ambientes aquáticos costeiros e marinhos, o que pode ocasionar efeitos novíços diversos para a biota desses ecossistemas, caracterizando assim a poluição marinha (Kennish, 1997; Franz, 2011).

Dessa forma, o lixo marinho pode ser definido como todo resíduo sólido de origem antrópica introduzido no ambiente marinho por fonte terrestre ou marinha; excluindo-se apenas os materiais orgânicos como restos vegetais e de alimentos (Cheshire *et al.*, 2009). Considera-se que o lixo marinho tende a ser um problema persistente e de escala global, pois quando em ambiente aquático, sua retirada e descarte adequado tornam-se mais difíceis do que em terra (Andrady, Anthony L., 2011).

A presença de lixo no ambiente marinho pode ter diversas consequências, entre as quais podem ser citadas (Laist, 1987; Cheshire *et al.*, 2009; Cole, M. *et al.*, 2011; Franz, 2011; Silva e Bittencourt, 2016):

- i) problemas ambientais, devido à possibilidade de ingestão, aprisionamento e potencial de dispersão de espécies biológica;
- ii) impactos sociais, devido ao comprometimento estético do ambiente que perde atratividade;

iii) perdas econômicas, uma vez que serão gerados custos às embarcações atingidas por resíduos, custos públicos para a realização da limpeza e também devido à falta de ganho com a atividade turística;

iv) perigo para a saúde pública, o que inclui riscos aos banhistas por materiais contaminados, como por exemplo, o descarte de agulhas hipodérmicas, entre outros resíduos usados na área da saúde e que estejam contaminados com organismos patogênicos.

Estima-se que sejam introduzidas cerca de 7 bilhões de toneladas de lixo de diversas atividades antrópicas todos os anos (Cheshire *et al.*, 2009). Porém, nas zonas costeiras, onde há maior concentração das atividades humanas, o impacto é mais aparente. A geração diária de resíduos sólidos por essas áreas densamente povoadas, associada ao mau gerenciamento do lixo, ou até mesmo inexistente sistemas de coleta, explicam este fato (Nollkaemper, 1994).

Aproximadamente 80% dos resíduos sólidos que atingem as zonas costeiras e oceânicas são de fontes terrestres (Andrady, Anthony L., 2011). Esses resíduos incluem aqueles deixados por usuários de praias, os provenientes da drenagem de rios e lançamento de esgotos e também à própria geração de resíduos das áreas urbanas e habitações desordenadas. Já os outros 20% de resíduos presentes no oceano correspondem às fontes marinhas, gerados pelas atividades náuticas das plataformas oceânicas e tráfego de embarcações (Gregory, Murray R, 2009).

A presença do lixo marinho ocorre em diversas praias, na superfície do oceano, em águas profundas e até mesmo em áreas remotas, devido a sua capacidade de dispersão por ondas, correntes e ventos para outras áreas (Goldberg, 1995; Barnes, D. K. *et al.*, 2009b; Ivar Do Sul *et al.*, 2011).

Entre as categorias de resíduos que estão presentes no ambiente marinho destacam-se, os detritos de plásticos que correspondem a cerca de 60 a 80% dos detritos antrópicos encontrados nos oceanos (Derraik, 2002a; Barnes, D. K. *et al.*, 2009a; Frias *et al.*, 2011). Em função de sua

alta durabilidade, leveza, transparência, maleabilidade, impermeabilidade e, principalmente, devido ao seu baixo custo, os plásticos podem ser considerados materiais onipresentes da sociedade moderna atual (Da Silva Spinacé e De Paoli, 2005; De Carvalho e Baptista Neto, 2016). Como decorrência desse crescente consumo, associado ao descarte inadequado, grande quantidade de itens plásticos atinge o ambiente marinho diariamente, o que pode impactar nas condições de vida de toda cadeia trófica (Barnes, D. K. *et al.*, 2009b; Thompson, Richard C *et al.*, 2009).

A produção mundial de plástico aumentou drasticamente de 1,5 milhões de toneladas em 1950 para 230 milhões de toneladas em 2009 (Hammer *et al.*, 2012). Em consequência, praticamente dobrou a quantidade de plástico que chega aos oceanos nas últimas três décadas, atingindo 12,7 milhões de toneladas em 2010 (Jambeck *et al.*, 2015; Duis e Coors, 2016). Além disso, há uma grande expectativa da demanda do crescimento mundial de lixo plástico que deve acompanhar o crescimento populacional nos últimos anos (Hoornweg *et al.*, 2013).

O uso continuado de materiais plásticos, somado à sua longevidade, apresenta um grande desafio quando lançados no ambiente aquático, o que resulta em uma maior taxa de acumulação de seus detritos em longo prazo (Goldberg, 1995; De Carvalho e Baptista Neto, 2016).

Adicionalmente ao panorama descrito sobre lixo marinho existem outros aspectos críticos associados, como: a dificuldade de implementação de políticas públicas eficazes para o gerenciamento dos resíduos e a necessidade de mudança de padrões de consumo e descarte associados à sociedade (Gouveia, 2012; Hatje *et al.*, 2013; Ivar Do Sul e Costa, 2014).

3.4.

Microplásticos: fontes, destino e impactos

A presença de detritos plásticos no ambiente marinho foi relatada pela primeira vez no início da década de 1970 (Carpenter e Smith, 1972; Cole et al., 2011). Desde então, houve grande interesse da comunidade científica em investigar a ocorrência e implicações desses resíduos no sistema aquático, sendo que nas décadas seguintes foram publicados estudos sobre emaranhamento e ingestão de plásticos por diferentes espécies (Andrady, Anthony L., 2011).

Além da preocupação com esses macro resíduos, cresce também a atenção com os micro resíduos de plásticos encontrados na forma de fragmentos, fibras e grânulos; todos denominados microplásticos. Isso porque, devido ao tamanho reduzido, essas partículas tornam-se onipresentes no ambiente marinho e podem ocasionar consequências ecológicas, pois estão disponíveis para espécies na base da cadeia trófica (Cole, M. et al., 2011; Rocha-Santos e Duarte, 2015).

O termo microplástico foi empregado pela primeira vez por Thompson, Richard C et al. (2004) em 2004. Essa denominação foi mencionada para definir partículas de plástico de tamanho microscópico e tem sido utilizada até o presente momento na literatura científica (Barboza e Gimenez, 2015). Quanto à definição da escala microscópica, a colocação mais aceita é como sendo as partículas de dimensões inferiores a 5 mm, proposta em 2015 pelo National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), na sigla em inglês (Masura et al., 2015). No entanto, a classificação por tamanho para microplástico sofre algumas variações, o que demonstra a necessidade e importância de uma padronização científica (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Na Figura 2 são representadas algumas definições de microplásticos associadas ao tamanho, proposta por diferentes autores.

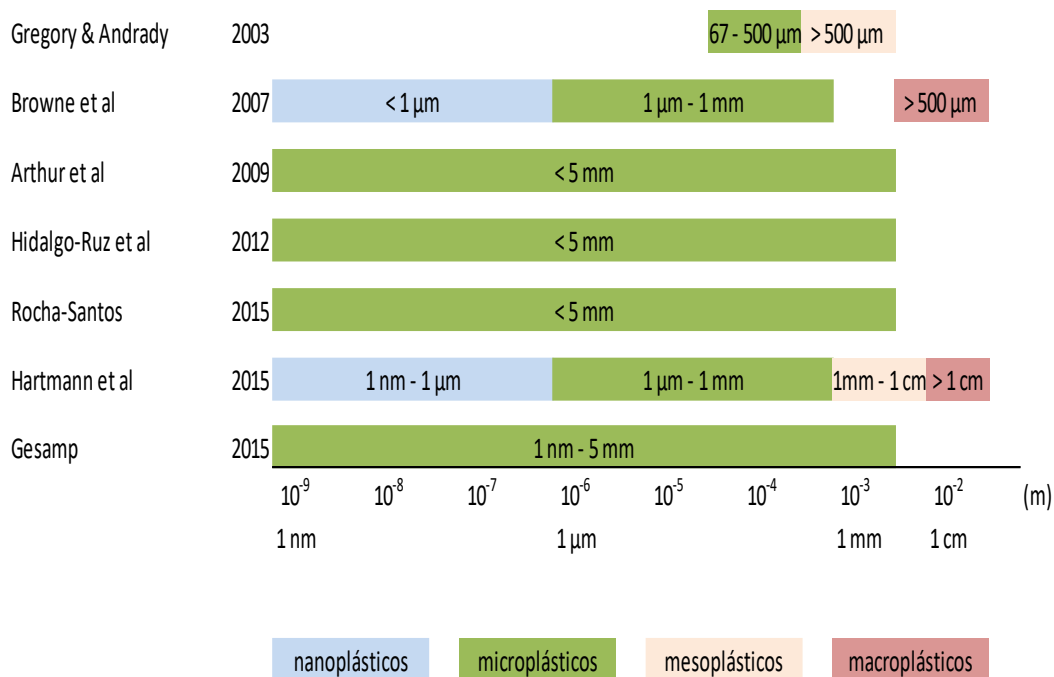


Figura 2. Definição de microplásticos baseada em seu tamanho proposta por diferentes autores.

Microplásticos em ambientes aquáticos podem ter origem primária ou secundária. O microplástico primário é aquele já produzido em tamanho microscópico e o secundário resultante da fragmentação do macroplástico descartado no meio ambiente, que tanto pode ocorrer no mar ou em terra (Gesamp, 2015).

Os microplásticos primários consistem em materiais usados como abrasivos nas formulações de produtos de higiene pessoal e de limpeza industrial (Derraik, 2002b), além de fibras plásticas utilizadas na composição de tecidos sintéticos (Browne, M. A. *et al.*, 2011) e esferas microscópicas industriais utilizadas como matérias primas para a produção de plásticos maiores, denominados “pellets” (Pereira, 2014).

Os produtos de cuidados pessoais, tais como sabonetes esfoliantes, cremes dentais e outros cosméticos, contêm essas microesferas em formato de grânulos irregulares, normalmente composta de PE, PP ou PS (Zitko e Hanlon, 1991; Fendall e Sewell, 2009).

A presença dessas microesferas em tais produtos de uso pessoal é altamente preocupante, pois após o consumo do produto esse material irá

compor os esgotos domésticos e, conseqüentemente, são transportados para os ambientes aquáticos. Isso ocorre porque partes desse material não são retidas pela estação de tratamento de água e esgoto devido às adaptações tecnológicas requeridas para separar partículas de dimensões tão reduzidas (Browne, Mark A *et al.*, 2007; Fendall e Sewell, 2009). As fibras plásticas de tecidos sintéticos são outro tipo de microplásticos que também compõem os efluentes domésticos, possivelmente provenientes do procedimento da lavagem de roupas desses tecidos pela população (Browne, M. A. *et al.*, 2011).

Os pellets, resinas termoplásticas de formatos, cores e tamanhos microscópicos variados, estão entre os componentes mais utilizados no mundo pelas indústrias transformadoras para a fabricação dos mais variados produtos (Pereira, 2014). Esse material também atinge o ambiente marinho, provavelmente através do escoamento por drenagem do descarte inadequado de etapas de processos industriais e através da perda acidental durante o seu transporte marítimo, sendo encontrados nas proximidades de portos, complexos industriais e também em alto mar (Mato, Yukie *et al.*, 2001; Ogata *et al.*, 2009).

Embora o material plástico apresente longevidade e resistência à degradação, a sua fragmentação no ambiente marinho ocorre quando combinada com diversos fatores ambientais, que incluem a radiação UV, presença de oxigênio, mudanças de temperatura, umidade, ação das ondas e contato com contaminantes. Esses fatores, combinado às propriedades do material plástico, podem desencadear diferentes mecanismos de degradação que incluem biodegradação, degradação mecânica, degradação foto-oxidativa, degradação térmica, degradação induzida pelo ozônio e hidrólise (Barnes, D. K. A. *et al.*, 2009; Gesamp, 2015).

Acredita-se que o principal mecanismo de degradação do plástico flutuante seja a degradação foto-oxidativa, que é ativada pela absorção da radiação solar em uma faixa de comprimento específico. A maioria do material plástico presente na superfície do oceano é composta por PE e PP, que são polímeros com densidades inferiores à da água do mar.

Esses polímeros são formados por cadeias alifáticas de carbono que não absorvem energia no comprimento de onda da luz visível (Hammer *et al.*, 2012). No entanto, a absorção da luz solar por esses polímeros ocorre devido à presença de outros componentes presentes na cadeia polimérica, que podem ser catalisadores, aditivos e contaminantes orgânicos. Uma pequena quantidade de radiação absorvida por esses componentes pode iniciar uma reação radicalar que produz o radical hidroxilo que pode reagir com o oxigênio, levando a uma foto-oxidação. Como consequência das reações foto-oxidativas, o plástico sofre alteração de suas propriedades físicas, como a descoloração, perda da resistência à tração, a elasticidade, e assim tornam-se mais frágeis e quebram-se mais facilmente. Dessa forma, as partículas podem chegar a tamanhos microscópicos e são classificados como microplásticos secundários (Cole, M. *et al.*, 2011; Hammer *et al.*, 2012).

Os resíduos plásticos possuem ampla distribuição. Dirigidos por ventos, correntes oceânicas e turbulência causada pelo tráfego de embarcações, esses resíduos podem ser transportados para longas distâncias e atingir até áreas remotas, distantes de possíveis fontes poluidoras (Ivar Do Sul e Costa, 2014). A acumulação de resíduos plásticos em determinadas regiões no oceano é influenciada por "giros" que ocorrem em uma latitude subtropical nas principais aglomerações de correntes ao longo dos oceanos, sendo o giro do Pacífico o mais noticiado na mídia nos últimos anos (Law *et al.*, 2010; Goldstein *et al.*, 2012; Cózar, Andrés *et al.*, 2014; Woodall *et al.*, 2014; Lusher, 2015).

No entanto, a ocorrência de detritos de plásticos no ambiente marinho é bem variada, podendo ser encontrados em organismos marinhos, sedimentos ou em suspensão na coluna d'água (Lusher, 2015). A densidade dos microplásticos varia de acordo com a composição de seu material polimérico. Esse fator, combinado com o tempo de permanência no ambiente marinho, determina a sua distribuição ao longo da coluna d'água e sua disponibilidade para organismos em diferentes profundidades (Wright *et al.*, 2013). Os microplásticos de baixa densidade são predominantemente encontrados na superfície do oceano devido à

sua alta flutuabilidade, enquanto os de alta densidade são mais prováveis nas profundezas (Lagarde *et al.*, 2016). A Tabela 2 representa a densidade dos principais polímeros utilizados na fabricação de artefatos plásticos que dão origem aos fragmentos de microplásticos, segundo os dados obtidos da análise de resinas virgens por Moret-Ferguson *et al.* (2010) e a revisão da literatura de Hidalgo-Ruz *et al.* (2012).

Tabela 2. Densidade específica para diferentes polímeros.

| Identidade do Polímero | Sigla | Densidade g.mL-1 |
|--------------------------------|-------|------------------|
| Poliétileno de baixa densidade | LDPE | 0,89 - 0,93 |
| Poliétileno de alta densidade | HDPE | 0,94 - 0,97 |
| Polipropileno | PP | 0,85 - 0,92 |
| Poliestireno | PS | 1,04 - 1,08 |
| Poliâmida (náilon) | PA | 1,15 |
| Policloreto de vinila | PVC | 1,16 - 1,41 |
| Poliuretano | PU | 1,2 |
| Poliétileno tereftalato | PET | 1,38 - 1,41 |

A circulação do material plástico no ambiente marinho é influenciada por alguns fenômenos, como por exemplo, a colonização de comunidades bacterianas em sua superfície, quando em suspensão, ao longo do tempo de exposição, causa o aumento de sua densidade devido à incrustação biológica e faz com que o material se deposite no fundo do oceano (Lobelle e Cunliffe, 2011). Organismos filtradores atuam na desincrustação desses biofilmes e fazem com que esse material retorne para a superfície do oceano (Wright *et al.*, 2013). Já os microplásticos de alta densidade, apesar de serem mais comumente presentes na região bêntica, também circulam em diferentes profundidades, principalmente devido ao retransporte de material ocasionado pela ação da maré em áreas costeiras e rasas, ou ainda devido a fenômenos meteorológicos, que também podem causar a ressuspensão do material depositado no fundo (Andrady, Anthony L., 2011; Cole, M. *et al.*, 2011), a Figura 3 ilustra as possíveis vias de transporte do microplástico na coluna d'água.

De modo geral, pode-se dizer que a distribuição dos microplásticos na coluna d'água é fortemente definida pelo padrão hidrodinâmico geral de cada região específica, podendo em alguns casos, atingir maiores profundidades, o que demonstra que todos os organismos ali presentes estão susceptíveis a interagir com esse contaminante (Ryan, Peter G *et al.*, 2009; Cole, Matthew *et al.*, 2011).

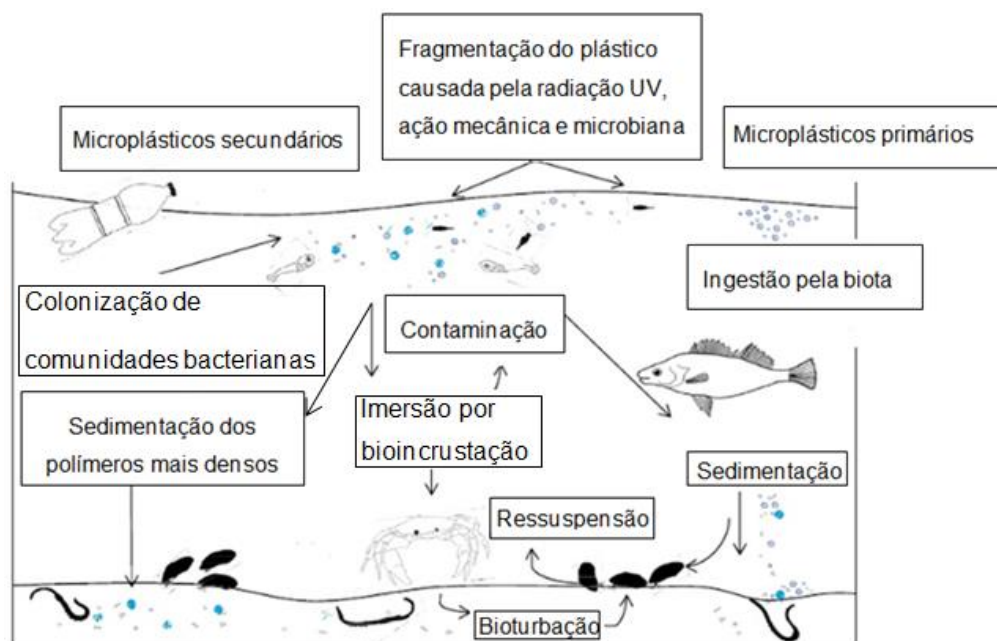


Figura 3. Possíveis vias de transporte de microplásticos para o ambiente aquático e suas interações biológicas (adaptado de Wright *et al.* 2013).

Diversos estudos apontam os impactos negativos, tanto do ponto de vista ambiental quanto social, causados pela presença do lixo plástico em diferentes ecossistemas (Thompson, 2006; Browne, M. A. *et al.*, 2007; Colabuono *et al.*, 2010; Wright *et al.*, 2013; Bakir *et al.*, 2014; Koelmans *et al.*, 2014; Eerkes-Medrano *et al.*, 2015). Essas partículas microscópicas representam uma ameaça para a biota, pois, devido ao tamanho reduzido, elas se tornam disponíveis para uma grande variedade de organismos. Isso tem motivado a comunidade científica a investigar os potenciais danos à biota causados pela presença de plásticos no oceano.

Entre os possíveis danos, destaca-se a ingestão de microplásticos por diversos organismos que já foi comprovada por muitos estudos

através de diferentes técnicas de análises, inclusive os organismos componentes da base da cadeia trófica (Thompson, R. C. *et al.*, 2004; Gregory, M. R., 2009; Cole, M. *et al.*, 2011). O estudo dirigido por Cole *et al.* (2013) demonstrou através da técnica de espectroscopia de fluorescência e de espalhamento Raman a capacidade do zooplâncton em ingerir grânulos de PS na escala de tamanho entre 1,7 a 30,6 µm, e que a exposição desses organismos aos detritos de microplásticos implicaram negativamente na função metabólica do zooplâncton. Outro estudo dirigido por Murray e Cowie (2011) identificou a presença de fibras plásticas no material estomacal de pequenos peixes, os quais, possivelmente, podem estar dentro do consumo humano, colocando em risco a saúde do predador do topo.

A ingestão de microplásticos pode apresentar riscos físicos para pequenos animais, pois a presença de resíduos plásticos pode causar a obstrução do trato digestivo, que pode impedir a passagem do alimento (Azzarello e Van Vleet, 1987; Gregory, Murray R, 2009; Van Franeker e Law, 2015). Isso pode causar uma falsa sensação de saciedade, levando o animal à desnutrição, além de alterações hormonais que podem por em risco a sua reprodução e taxa de crescimento (Colabuono *et al.*, 2010; Hammer *et al.*, 2012; Gesamp, 2015).

Os microplásticos possuem grande superfície de contato em relação ao seu volume e no ambiente marinho estão susceptíveis à contaminação por diversos poluentes presentes na água que podem aderir à sua superfície hidrofóbica. Esses poluentes químicos, como metais pesados e poluentes orgânicos persistentes (POPs), evidenciam ainda mais o potencial dos microplásticos como fonte de contaminação para os organismos que os ingerem (Endo *et al.*, 2005; Rios *et al.*, 2007; Moore, Charles James, 2008; Fisner *et al.*, 2013; Holm *et al.*, 2013; Duis e Coors, 2016). Os POPs apresentam elevada estabilidade química e resistência às altas temperaturas, o que justifica a sua utilização em diversos setores industriais, assim como sua persistência no ambiente aquático sendo, portanto, contaminantes extremamente preocupantes, devido ao grande

potencial de acumulação nos organismos que os ingerem, podendo produzir resultados tóxicos para toda a cadeia (Colabuono, 2011).

Além disso, os aditivos químicos muitas vezes adicionados ao material plástico durante sua fabricação, também denominados plastificantes, são motivo de preocupação. Esses aditivos são empregados ao plástico para aprimorar as suas propriedades de resistência ou maleabilidade. Porém, dependendo das características químicas do aditivo, do tamanho dos poros da matriz polimérica e das condições ambientais que esse material se submeter, esses aditivos podem ser lixiviados da matriz e prevalecerem em ambientes aquáticos (Cole, M. *et al.*, 2011). A biota marinha pode ser diretamente exposta a esses aditivos lixiviados após a ingestão dos microplásticos, sendo esses, portanto, outro componente de contaminação transportado pelo plástico. Os aditivos químicos mais comumente usados pela indústria dos plásticos são ftalatos e bisfenol A. São compostos conhecidos por serem altamente tóxicos e responsáveis por causar desregulação hormonal e outros efeitos nocivos, tanto aos animais quanto aos humanos quando em dosagem significativa (Bila e Dezotti, 2007; Teuten *et al.*, 2007; Oehlmann *et al.*, 2009; Talsness *et al.*, 2009; Teuten, E. L. *et al.*, 2009).

Embora os plásticos sejam considerados bioquimicamente inertes, o possível transporte de poluentes aderidos à sua superfície e também de aditivos químicos de sua matriz polimérica para o meio ambiente ou organismos que os ingerem os classificam como contaminantes potencialmente perigosos para a biota. Além disso, esses contaminantes podem biomagnificar para organismos de maiores níveis tróficos (Mato, Y. *et al.*, 2001; Rios *et al.*, 2007; Talsness *et al.*, 2009; Teuten, E. L. *et al.*, 2009; Colabuono, 2011; Cole, M. *et al.*, 2011; Besseling *et al.*, 2013).

Entre os danos causados a biota, podemos citar também que a presença de plásticos no oceano contribui para a migração de espécies exóticas para outros habitats através da fixação de organismos à superfície do plástico que circula de um ambiente para outro, sendo esse transporte prejudicial para o equilíbrio dos ecossistemas (Derraik, 2002b; Moore, Charles James, 2008).

3.5.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria e fornece informações sobre as condições estruturais e grupos funcionais presentes no composto. A espectroscopia no infravermelho corresponde à investigação dos modos vibracionais das ligações covalentes em moléculas e mede a absorção da radiação infravermelha por essas ligações. A radiação infravermelha se divide em três regiões: IV próximo (4.000 a visível), IV médio (4.000 a 400 cm^{-1}) e IV distante (600 a 200 cm^{-1}), sendo a região de IV médio a mais utilizada para a identificação de compostos, apresentando espectros bem característicos que correspondem à assinatura química de um composto (Luz, 2003).

O número de vibrações específicas em cada molécula, quando expostas à radiação eletromagnética, pode ser identificado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman, pois ambas as técnicas estão relacionadas com a análise dos modos vibracionais das moléculas e apresentam a mesma resolução de número de ondas da ordem de 1 cm^{-1} . Porém, o mecanismo para obtenção dos dados vibracionais dessas técnicas é diferente, uma vez que a espectroscopia de infravermelho é fundamentada no efeito da absorção da radiação, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela molécula. Em alguns casos, há moléculas que apresentam seus modos vibracionais inacessíveis por Raman devido ao cancelamento da polarização de sua geometria centrossimétrica, por exemplo. Por outro lado, essa mesma molécula pode ter o mesmo modo vibracional ativo no Infravermelho, sendo capaz de absorver essa mesma frequência de radiação. O contrário também ocorre, com moléculas que apresentam sobreposições de picos nos espectros de Infravermelho, e quando analisados nos espectros Raman, podem ser separados com a modificação da geometria de espalhamento. Dessa forma, pode-se dizer que a espectroscopia de espalhamento

Raman e a espectroscopia de absorção no Infravermelho são técnicas consideradas complementares na elucidação da identidade química do composto estudado (Luz, 2003; Rodrigues e Galzerani, 2012).

O requisito necessário para que haja absorção da radiação no infravermelho é a ocorrência de variação no momento de dipolo da molécula, como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Esse movimento corresponde à oscilação dos átomos em torno de suas posições centrais, com uma frequência que depende, fundamentalmente, das intensidades das forças que agem sobre eles. Essas forças são dependentes da massa dos átomos envolvidos, da distância e das constantes de força das ligações. Logo, a ordem de ligação influencia no momento de dipolo e consequentemente na posição das bandas do espectro. De modo geral, pode-se dizer que a obtenção do espectro no infravermelho é possível quando a radiação eletromagnética incidente sobre um meio interage com ele quando a frequência do campo elétrico oscilante coincide com as frequências dos modos vibracionais do material em questão, sendo absorvida a frequência correspondente à da vibração molecular (Frias, 2010).

Os átomos envolvidos em uma molécula estão sempre em movimento, e o número de movimentos que esses ligantes podem realizar pode ser calculado através de seus graus de liberdade, que são os diferentes modos de vibração de uma molécula. Para moléculas não lineares o grau de liberdade das vibrações será $3N - 6$, e para moléculas lineares $3N - 5$, sendo N correspondente ao número de átomos livres.

Os movimentos vibracionais moleculares podem ser classificados como deformações axiais, também conhecidas como estiramentos (stretchings, ν), e deformações angulares (bendings, δ). Essas deformações podem ser simétricas ou assimétricas. As deformações angulares ainda podem ser classificadas como sendo no plano ou fora do plano. Cada tipo de vibração de uma ligação química molecular ocorre em uma frequência característica, o que determina a posição das bandas no espectro (Luz, 2003). Os tipos de vibrações moleculares existentes estão representados na Figura 4.

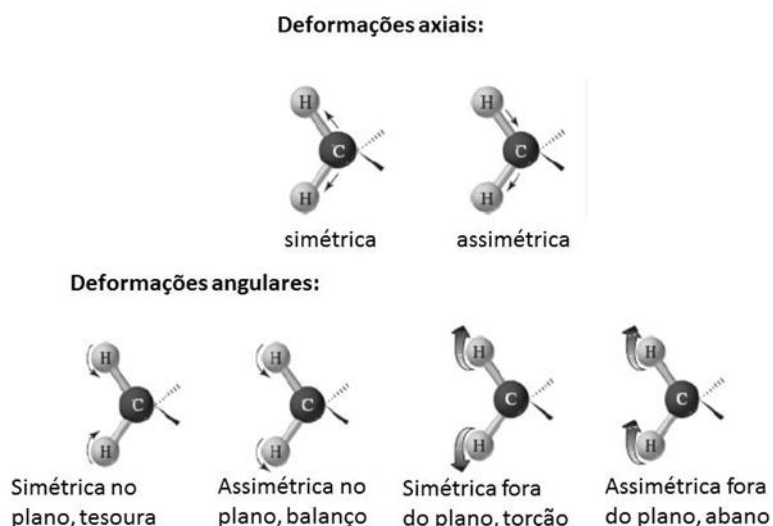


Figura 4. Representação dos movimentos vibracionais moleculares.

A intensidade da banda no espectro representa a medida da quantidade de energia que é absorvida pela amostra e pode ser expressa em unidade de absorbância ou transmitância. O número de onda está relacionado com a frequência da radiação eletromagnética, sendo que a alta frequência resulta em um alto número de onda e comprimento de onda curto, que está associado com alta energia.

Na espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), a amostra é posicionada entre a saída do interferômetro e o detector. Quando um feixe de luz infravermelha passa através da amostra, interage com seus modos vibracionais fundamentais, elevando-os a um estado excitado, que faz com que a amostra absorva quantidades de energia a determinados comprimentos de ondas característicos dos tipos de ligações químicas presentes. O interferômetro recebe todas as informações referentes à soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequência, dando origem a um interferograma, que é traduzido em um espectro através do método matemático da transformada de Fourier. Essa técnica pode ser utilizada para obtenção de espectros de amostras gasosa, líquida ou sólida (pó em suspensão, disco prensado com KBr ou filme vítreo depositado sobre a placa) (Lopes e Fascio, 2004).

Já a espectroscopia de absorção no Infravermelho (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR) é empregada quando a amostra se encontra no estado sólido, como: pasta, adesivo ou pó, e não podem ser analisadas como disco prensado com KBr ou filme. Essa técnica consiste na aplicação direta da amostra para prensagem e exposição à radiação. Quando essa radiação passa de um meio mais denso, cristal de ATR, para um meio menos denso, amostra, ocorre uma reflexão. O feixe de radiação atua como se penetrasse uma pequena distância além da superfície refletora para dentro da amostra. Essa radiação de penetração quando combinada com um comprimento de onda de absorção similar da amostra, apresenta uma atenuação do feixe, representando assim uma banda no espectro (Luz, 2003; Rodrigues e Galzerani, 2012).

4 Área de estudo

4.1. Baía de Guanabara

A Baía de Guanabara situa-se na parte centro-sul do Estado do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22°40' e 23°00' de latitude sul e os meridianos 43°00' e 43°18' de longitude oeste (Neto *et al.*, 2006). Apesar de incluir diversos ecossistemas e ser um dos espaços geográficos mais importantes do Estado do Rio de Janeiro, a baía é apontada como um dos ambientes costeiros mais degradados do país (Quaresma *et al.*, 2000; Malta, 2005; Fistarol *et al.*, 2015; Soares-Gomes *et al.*, 2016).

Sua origem remonta o afogamento marinho de um antigo vale fluvial pleistocênico, encontrando-se circundada por maciços montanhosos litorâneos, escarpas da Serra do Mar (Serra dos Órgãos), colinas e a baixada fluminense (Bergamo, 2006). Dessa forma, a baía pode ser classificada como um sistema estuarino de planície costeira, ambientes posicionados na interface continente-oceano e é considerada a segunda maior baía, em extensão, do litoral brasileiro (Quaresma *et al.*, 2000; Lazzari, 2012).

A baía praticamente engloba toda a região metropolitana do Rio de Janeiro, compreendendo total ou parcialmente os municípios de Duque de Caxias, São Gonçalo, Niterói, Mesquita, São João de Meriti, Belford Roxo, Nilópolis, Magé, Itaboraí, Guapimirim, Tanguá, Nova Iguaçu, Cachoeiras de Macacu, Rio Bonito, Petrópolis e Rio de Janeiro, o que corresponde a cerca de 80% da população do estado (Ecologus-Agrar, 2005; Bergamo, 2006; Neto e Fonseca, 2011).

A região hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG) abriga um dos maiores parques industriais do Brasil (De Carvalho e Baptista Neto, 2016). Em suas margens está localizada uma refinaria de petróleo

(REDUC), dois portos comerciais (Niterói e Rio de Janeiro), estaleiros, marinas, dois grandes aeroportos (Santos Dummont e Galeão), sendo também via marítima para um considerável número de balsas e barcos de pesca, de turismo e de passeio. Ela possui ainda em seu interior duas bases navais e um estaleiro do Ministério da Marinha do Brasil (MMBr), sendo, portanto, considerada área de segurança nacional. Por essas razões, a Baía de Guanabara é tida como a mais importante baía do país (Malta, 2005; Bergamo, 2006).

A bacia hidrográfica da Baía de Guanabara apresenta uma área continental de aproximadamente 4.000 km², envolvendo um espelho d'água com cerca de 380 km² de área, onde se incluem 44 km² de ilhas e ilhotas, destacando-se as Ilhas de Paquetá, do Governador e do Fundão e comportando um volume de água de aproximadamente 3,0 x 10⁹ m³ (Kjerfve *et al.*, 1997; Carreira *et al.*, 2004; Neto *et al.*, 2006)

A Baía de Guanabara possui extensão de 28 km de leste a oeste e cerca de 30 km de norte a sul, com a sua entrada localizada entre a fortaleza de Santa Cruz e o Forte de São João, dentro de um perímetro de 131 km. Nos últimos anos, a área superficial da baía vem sofrendo redução, devido, a criação de aterros destinados à criação de áreas de urbanização, o que conseqüentemente provoca o desaparecimento de algumas ilhas ou então o agrupamento em uma única ilha, como o caso da criação da Ilha do Fundão (Kjerfve *et al.*, 1997; Bergamo, 2006).

As maiores profundidades da baía encontram ao longo de um canal central, que se estende desde a entrada até as proximidades da ilha de Paquetá e representa cerca de 3% da área total da baía. O máximo de profundidade, entre 40 e 50 m, localiza-se na entrada da baía, sendo que o restante do canal tem profundidades entre 10 e 20 m. Os demais locais da baía são formados por áreas mais rasas, sendo a profundidade média estimada em 7,6 m (Kjerfve *et al.*, 1997; Bergamo, 2006).

O clima característico da Baía de Guanabara é do tipo tropical úmido, com diversificações locais devido às diferenças de altitude, vegetação e proximidade do oceano. Os índices pluviométricos variam

entre 1100 a 2100 mm na região norte próxima à Serra do Mar e médias anuais inferiores a 1100 a porção sul. A temperatura média anual da água é de $24,2 \pm 2,6$ ° C. Os verões são, geralmente, quentes e úmidos e os invernos frios e secos (Kjerfve *et al.*, 1997; Ecologus-Agrar, 2005; Bergamo, 2006).

As correntes de maré são muito influentes na Baía, tanto em relação à variação do nível da água quanto à velocidade das correntes. Esse fenômeno, junto ao grande aporte de rios, proporciona um volume de trocas de água de aproximadamente 10^8 m³, por ciclo de maré, ou seja, cerca de 10 % de seu volume total, o que resulta em valores de salinidade médios da ordem de $29,5 \pm 4,8$ (Lima, 1996; Kjerfve *et al.*, 1997). A amplitude média da maré é de 0,7 m, sendo 1,1 m na maré astronômica de sizígia e de 0,3 m na maré astronômica de quadratura (Kjerfve *et al.*, 1997; Bergamo, 2006).

A velocidade das correntes na Baía é de 0,8 a 1,5 m.s⁻¹ no canal de entrada, 0,3 a 0,5 m.s⁻¹ no corpo central e menos de 0,3 m.s⁻¹ na área interna (Bergamo, 2006). De modo geral, as correntes apresentam direção paralela às isóbatas locais, sendo, portanto, a maré considerada a força motriz preponderante no fluxo próximo a superfície (Lazzari, 2012).

A bacia de drenagem da BG é formada por 32 sub-bacias hidrográficas e 45 rios e canais (Kjerfve *et al.*, 1997), cujos cursos d'água principais que desaguam diretamente na Baía, transportam a maior parte da poluição gerada no continente. Os principais cursos d'água de drenagem contribuintes são: Canal do Mangue, Canal do Cunha, Irajá, São João do Meriti, Iguaçu, Estrela, Suruí, Roncador, Guapi-Macacu, Caceribu, Guaxindiba e Imboaçú (Ecologus-Agrar, 2005).

A descarga fluvial média de aporte de água doce da bacia de drenagem para a baía é de 100 m³ s⁻¹, sendo 33 m³ s⁻¹ o extremo mínimo na estação seca e 186 m³ s⁻¹ o extremo máximo na estação chuvosa. Somado a esse volume, adiciona-se 25 m³ s⁻¹ de efluente doméstico descartado pela Companhia de Água e Esgoto (CEDAE). Dessa forma,

estima-se que o valor médio total da vazão hídrica de água doce para a baía seja de $125 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Kjerfve *et al.*, 1997).

Na caracterização das condições atuais da Baía de Guanabara deparamos com uma grave situação ambiental, reflexo do intenso desenvolvimento industrial e crescimento populacional desordenado nas últimas décadas ao seu redor. Segundo os dados de 2005 do Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (PDRH-BG) (Ecologus-Agrar, 2005) são produzidos diariamente mais de 13 mil toneladas de lixo na região hidrográfica da Baía de Guanabara, sendo que aproximadamente 2 mil toneladas/dia não são devidamente coletados, tendo sua disposição final em terrenos baldios, rios e canais do entorno da baía, o que conseqüentemente acaba atingindo seu ambiente aquático.

Além da disposição final inadequada dos resíduos sólidos na Baía de Guanabara, há também outras atividades degradadoras que agredem seu ecossistema, sendo o lançamento de esgotos sanitários sem nenhum tratamento e o lançamento de efluentes industriais que envolvem substâncias tóxicas as de maior potencial (Ecologus-Agrar, 2005; Neto *et al.*, 2006).

Em relação ao esgoto doméstico na região hidrográfica da Baía de Guanabara, pode-se dizer que essa é uma das principais fontes de poluição que compromete a qualidade da água, e conseqüentemente, a saúde pública da população e os organismos aquáticos ali presentes. Devido a precária infra-estrutura de coleta e tratamento de esgoto sanitário da região foi estimado no ano de 2000, que do volume aproximado de $22,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de esgoto ali produzidos, apenas cerca de $5,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ eram coletados por rede de esgotos e devidamente tratados pelas ETEs. Observa-se ainda que apenas os municípios de Niterói, Rio de Janeiro e Nilópolis possuem índices de coleta superiores a 70%, enquanto os municípios de Itaboraí, Tanguá e Guapimirim correspondem a índices inferiores a 30% (Ecologus-Agrar, 2005).

Apesar de todos os impactos ambientais sofridos nos últimos tempos, a Baía de Guanabara ainda integra uma ampla biodiversidade, com destaque para a ictiofauna. A distribuição das espécies de peixes na rede de drenagem da baía não ocorre de forma homogênea, sendo a bacia do rio Macacu a que comporta a maior quantidade, podendo ser apontada como o principal “bolsão de biodiversidade” da bacia da Baía de Guanabara. Já o extremo oposto, onde há drenagens predominantemente urbanas, como o rio São João de Meriti, exibe valores mais baixos de riqueza de espécies, refletindo os impactos gerados pela modificação de origem antrópica nessa área mais urbanizada (Ecologus-Agrar, 2005).

No entanto, observa-se a ocorrência de numerosas comunidades pesqueiras nas praias, ilhas e até mesmo em plena área urbana próxima de locais de descartes de resíduos sólidos, fato extremamente preocupante, do ponto de vista de saúde pública, devido ao potencial de contaminação desse pescado (Malta, 2005). Dessa forma, nota-se a extrema necessidade do conhecimento aprofundado dos tipos de contaminantes que vem sendo submetidos nessa região, bem como os impactos gerados nesse ecossistema, para que medidas relevantes sejam tomadas para a sua recuperação e preservação.

5 Metodologia

5.1. Materiais, Instrumentação e Soluções

Os reagentes utilizados no estudo foram peróxido de hidrogênio 35% (B. Herzog), cloreto de sódio (Merck), sulfato de ferro II heptahidratado (VETEC), ácido sulfúrico concentrado (VETEC), água destilada e água ultrapura produzida por um ultra purificador de água marca Millipore (EUA), modelo Mili-Q A10.

Durante a coleta, utilizou-se rede de plâncton de arrasto horizontal de 0,6 m de diâmetro, 3,0 m de comprimento e malha de 300 μ m (CleanOcean – Oceanografia, Hidrometria e Meio Ambiente), fluxômetro digital (CleanOcean – Oceanografia, Hidrometria e Meio Ambiente), pHmetro (Thermo Scientific), termômetro digital (Incoterm Soluções em Medições) e GPS (aplicativo Play Store, Polaris Navigation System).

Para o preparo da amostra, foram utilizadas: duas peneiras de aço inoxidável (Bertel), uma com malha de 355 μ m e outra de 4,75 mm na etapa da filtração; estufa (Fanem) a 90°C, na etapa da secagem do material sólido; balança analítica de 0,01 mg de precisão (Mettler Toledo), para a determinação do peso seco e demais pesagens; chapa de aquecimento, para a etapa da degradação da matéria orgânica; e funil de separação, para a etapa da separação por densidade.

Para o procedimento da triagem, utilizou-se uma Lupa Estereoscópica Binocular Luzeo 4D, com ampliação de até 35 vezes (Stereo Digital). Para caracterização visual das amostras categorizadas na etapa da triagem e posterior aplicação do software para contagem por processamento digital, utilizou-se Microscópio Óptico Estereoscópico, Stereo Zeiss Discovery v8, para a captura das imagens.

As determinações analíticas foram realizadas em um espectrofotômetro de Infravermelho da Perkin-Elmer FT-IR-100 e em um Analisador Elementar da Thermo Electron, modelo EA1112.

A solução aquosa de ferro II utilizada na etapa da degradação da matéria orgânica foi preparada em 500 mL de água ultrapura na concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Para isso, pesou-se 6,956 g de sulfato de ferro II heptahidratado e adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, para garantir o estado de oxidação do Fe II.

A solução saturada de NaCl utilizada na etapa da separação por densidade foi preparada em 1L de água ultrapura na concentração de 5 mol.L^{-1} . Para facilitar a dissolução do sal, esta solução foi levada a aquecimento e agitação com barra magnética na temperatura de 50°C . Em seguida, a densidade desta solução foi determinada através da massa desta em balão volumétrico de 1 mL.

5.2.

Amostragem

O tipo de amostragem adotada para esse trabalho foi o arrasto horizontal em águas superficiais (Figura 5). Todo procedimento foi baseado em trabalhos da literatura que já seguem um procedimento consolidado para esse tipo de coleta como Norén (2007), Doyle (2011) e Lattin (2004).



Figura 5. Rede utilizada durante um arrasto horizontal teste nas águas superficiais na Baía de Guanabara.

Foi utilizada para o arrasto uma rede de náilon com abertura de 0,6 m de diâmetro, 3 m de comprimento e 300 μ m de malha. Essa rede, juntamente com o fluxômetro foi rebocada na lateral da lancha (Figura 6).



Figura 6. Coleta das amostras.

O fluxômetro é o instrumento que auxilia no cálculo estimado do volume de água filtrada pela rede durante o arrasto em cada reboque. A

leitura do fluxômetro foi realizada antes de iniciar o arrasto e logo após. Todos os arrastos foram realizados na velocidade média de 4 km/h durante 10 minutos, segundo os parâmetros de amostragem estabelecidos por Doyle (2011). Em seguida, as amostras de água com os resíduos sólidos coletados foram transferidas em campo do copo acoplado a rede para frascos limpos pré-identificados e somente no laboratório seguiram para as etapas de filtração e preparo da amostra.

As amostras de microplásticos foram coletadas em três campanhas de amostragem e em três estações na porção oeste da Baía de Guanabara: Ponto A ($22^{\circ}54'38,3''$ S e $43^{\circ}9'32,6''$ W), localizado próximo ao Aeroporto Santos Dumont; Ponto B ($22^{\circ}53'15,3''$ S e $43^{\circ}10'58,5''$ W), localizado próximo à zona portuária e ao canal do mangue e Ponto C ($22^{\circ}50'5,5''$ S e $43^{\circ}14'32,1''$ W), localizado próximo à Ilha do Fundão, conforme indicação no mapa da Figura 7.

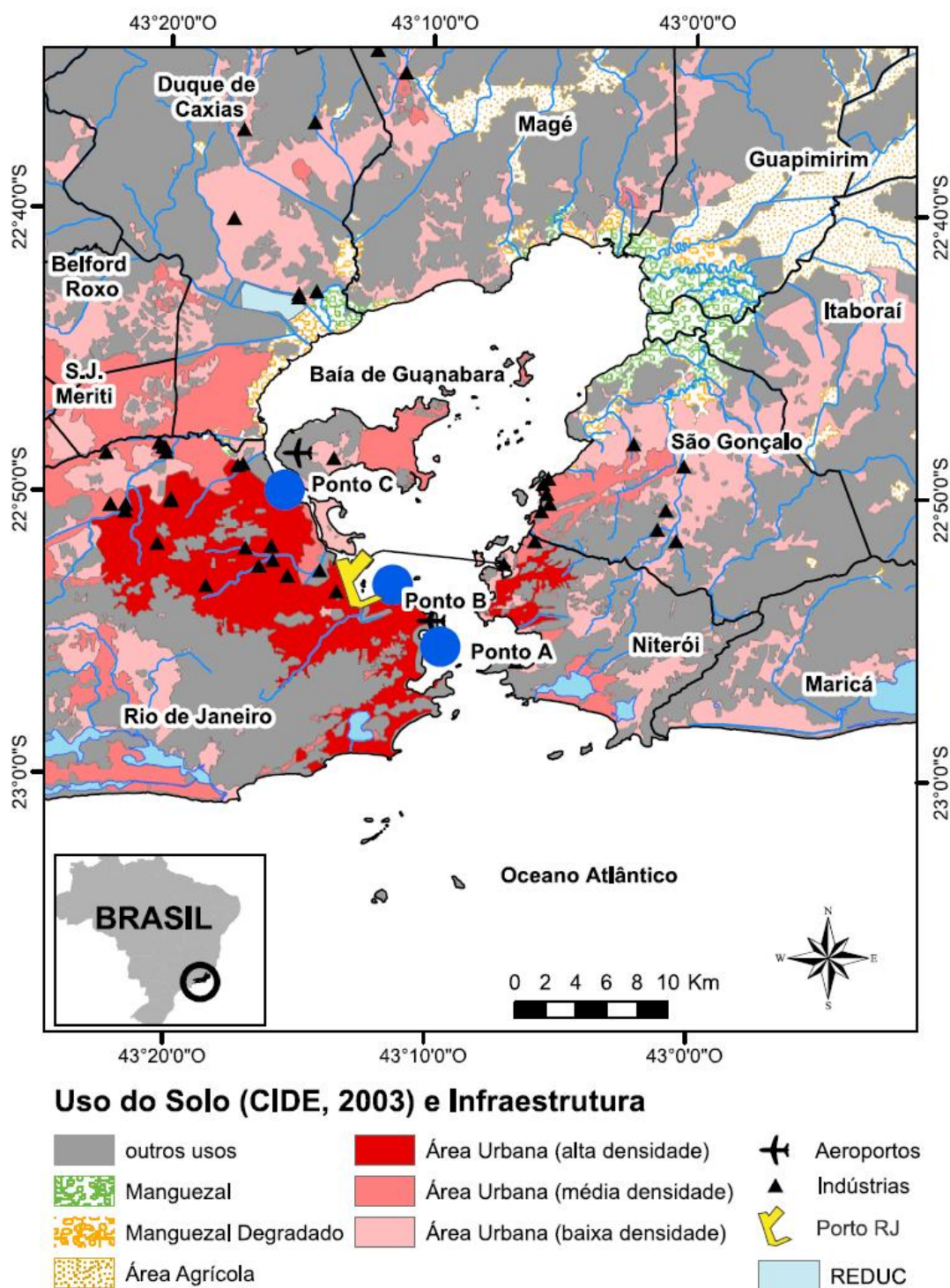


Figura 7. Mapa da Baía de Guanabara mostrando as estações de amostragem.

A coleta foi realizada com o apoio da embarcação da empresa ProOceano, a qual tem prestado serviços diários de monitoramento do lixo flutuante da Baía de Guanabara para a cidade do Rio de Janeiro, com

o propósito de orientar a ação dos Ecobarco para a retirada do lixo. A empresa desenvolveu um software de acordo com a previsão de marés, correntes marítimas e condições meteorológicas da Baía de Guanabara e com isso conseguiu indicar diariamente os locais de maior concentração do lixo na superfície do oceano.

Os critérios de escolha das estações de amostragem basearam-se no interesse de estudo por áreas potencialmente afetadas por plásticos, juntamente com as condições de logística que a empresa Prooceano se disponibilizou, de acordo com o percurso diário já estabelecido por sua embarcação. Portanto, dentro da rota já definida foram escolhidos pontos de coleta localizados próximos às áreas densamente povoadas e que recebem o fluxo d' água que atravessam essas áreas, conforme pode ser visto na descrição do mapa da Figura 7.

Algumas características específicas dos pontos de amostragem incluem: ponto A é localizado próximo à saída da baía e é afetado por uma área de drenagem mais urbanizada, no qual se espera menor aporte de lixo marinho; além disso, o ponto A tem uma dinâmica relativamente menos intensa pelo efeito da pista de pouso do aeroporto Santos Dumont. No ponto B, há influência potencial de materiais oriundos das sub-bacias do Canal do Mangue e do Canal do Cunha, além de sofrer influência do fluxo de embarcações devido ao Porto do Rio de Janeiro. O ponto C localiza-se na estreita passagem entre as ilhas do Fundão e do Governador, sendo esse um local que sofre influência dos aportes das sub-bacias dos rios Irajá e São João de Meriti, além de apresentar correntes de maré relativamente intensas, particularmente na maré baixa. As sub-bacias próximas aos pontos B e C são menos urbanizadas e há condições precárias de recolhimento de lixo doméstico.

Todas as três campanhas de amostragem foram realizadas na estação do verão de 2016 e no período da manhã. A campanha 1 foi realizada no dia 21 de janeiro, em um dia chuvoso, no período da vazante na coleta dos pontos B e C e enchente no ponto A, em maré de quadratura. A campanha 2 foi realizada no dia 27 de janeiro, em um dia ensolarado, no período da vazante durante a coleta de todos os pontos,

em maré de sizígia. E a campanha 3 foi realizada no dia 25 de fevereiro, em um dia ensolarado, no período da vazante durante a coleta de todos os pontos, em maré de sizígia. As condições do vento e direção do vento nos dias da coleta estão em anexos dessa dissertação. Os parâmetros físico-químicos da água, como pH e temperatura, foram determinados *in loco*, com o uso do pHmetro e termômetro digital, os resultados dessas medidas estão dispostos em anexos.

5.3. Métodos analíticos

A metodologia adotada para a separação dos microplásticos da água para posterior caracterização morfológica e identificação do material polimérico por espectroscopia vibracional no infravermelho médio foi realizada segundo uma adaptação do método descrito em 2015 pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Masura, 2015). Este método permitiu o isolamento e purificação de detritos de microplásticos que possui resistência à degradação pelo método oxidativo com peróxido de hidrogênio.

5.3.1. Preparo da amostra

- **Peneiração via úmida**

Inicialmente, cada amostra foi individualmente transferida para um esquema empilhado de peneiras, sendo a peneira de malha 355 μm posicionada abaixo e a peneira de 4,75 mm acima. Toda a amostra e o recipiente que a mantinha foram lavados com água destilada para assegurar que todos os resíduos sólidos fossem transferidos para as peneiras. Esse procedimento foi realizado repetidamente, uma vez que a lavagem também foi necessária para a remoção de sais da amostra. Todo o material sólido contido na peneira de 4,75 mm foi descartado, pois o foco deste trabalho foi de caracterizar apenas os microplásticos.

- **Transferência do material sólido peneirado e determinação de sua massa total**

Primeiramente, foi pesado um béquer de 500 mL previamente limpo e seco, massa denominada mB. Em seguida, todo o sólido retido na peneira de malha de 355 µm foi transferido para este béquer com o auxílio de uma espátula e com o enxague mínimo de água destilada. Na sequência, o béquer foi levado à secura em estufa a 90 °C por 24 horas.

Após a secagem, o béquer contendo os microplásticos e outros materiais secos dentro da faixa de tamanho especificada, foi pesado em balança analítica, massa denominada mA, para a determinação da massa total de resíduo sólido coletado, conforme a Equação 6:

$$\text{Massa total de resíduo sólido} = mA - mB \quad (6)$$

- **Tratamento com peróxido de hidrogênio para degradação da matéria orgânica**

Para limpeza da amostra foi realizado um processo oxidativo utilizando-se peróxido de hidrogênio para formação do radical hidroxila, responsável por desencadear o mecanismo de degradação da matéria orgânica. Desta forma, adicionou-se 20 mL de solução aquosa de sulfato de Fe II a 0,05 M, catalisador da reação, para o béquer contendo o resíduo seco, em seguida, adicionou-se 20 mL de peróxido de hidrogênio 35%. Essa mistura foi mantida na bancada a temperatura ambiente por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se uma barra de agitação ao béquer que foi levado a uma placa de aquecimento com a temperatura regulada para 75 °C e coberto com um vidro de relógio (Figura 8).

A mistura foi finalmente aquecida a 75 °C por 30 minutos. Caso fosse observado ainda resquício de material orgânico, adicionavam-se mais 20 mL de água oxigenada e toda a etapa descrita acima era repetida. Por fim, toda mistura foi filtrada em peneira com malha de 300 µm e mantidas na bancada coberta com papel alumínio para a secagem das partículas isoladas de microplásticos.



Figura 8. Mistura sendo aquecida a 75°C.

• Separação por Densidade

Todo resíduo sólido, microplásticos e outros materiais ainda presentes, contido na peneira da etapa anterior, foi transferido para um esquema adaptado para a separação por densidade. Esse consistiu em transferir os resíduos secos para um funil de separação de 1L contendo solução de NaCl de $1,15 \text{ g.mL}^{-1}$. Na extremidade inferior do funil, apoiado em um suporte universal, foi adaptado uma mangueira de silicone fechada com uma garra metálica. A transferência do material sólido seco retido na peneira foi completamente efetuada para o funil com o auxílio de uma espátula e lavando-a com a solução citada de NaCl (Figura 9).

O funil de separação contendo o material sólido foi coberto com papel alumínio e mantido em repouso na solução de NaCl durante a noite. Em seguida, foi realizada uma inspeção visual dos detritos depositados e dos detritos flutuantes desse esquema, pois com isso já foi possível separar o material plástico flutuante dos itens mais densos não digerido na etapa anterior. Essa etapa do procedimento permite também confirmar a faixa de densidade do material de interesse.

Por fim, todo material flutuante foi drenado em uma peneira de malha 300 μm e o funil de separação foi lavado repetidas vezes com água destilada para assegurar a transferência dos microplásticos. A peneira foi então coberta com papel alumínio e mantida na bancada para secagem do material, para triagem posterior em lupa microscópica.



Figura 9. Amostra em solução de NaCl para separação por densidade.

5.3.2. Análise gravimétrica I

Os resíduos plásticos isolados na etapa anterior foram acondicionados em frascos de vidro após sua secagem e levados para balança analítica para determinação de sua massa total.

5.3.3. Triagem e caracterização morfológica

Esta etapa teve por objetivo definir em categorias todos os tipos de itens plásticos coletados e organizá-los separadamente, para posterior análise da identificação química de cada tipo de material por espectroscopia de absorção no infravermelho médio.

Para isso, cada amostra foi colocada em placa de Petri e levadas a triagem com o auxílio de uma lupa estereoscópica binocular, com iluminação em LED e ampliação de até 35 vezes que permitiu uma melhor visualização para a caracterização do material, Figura 10. As amostras foram categorizadas de acordo com o tipo morfológico do material e a cor simultaneamente. Para o tipo de material considerou-se as seguintes categorias: pellet, fragmento, filme, isopor, borracha, grânulo e fibras que são as categorias descritas na literatura (Ogi e Fukumoto, 2000; Endo *et al.*, 2005; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Sutton *et al.*, 2016). Já a classificação por cor seguiu as seguintes classes: colorido, branco, envelhecido e incolor (Endo *et al.*, 2005; Sobral *et al.*, 2011).



Figura 10. Amostra triada com o auxílio da lupa estereoscópica binocular do Departamento de Biologia da PUC-Rio.

Para facilitar a realização dessa etapa do trabalho os critérios de classificação a serem seguidos durante a triagem foram organizados em um fluxograma, conforme ilustrado na Figura 11. Apesar de ter sido aplicado um método oxidativo no preparo da amostra para eliminação da matéria orgânica, na etapa da triagem ainda foi possível observar resíduos sólidos não plásticos como, por exemplo, galhos e carvão. O procedimento da triagem consistiu em primeiramente separar o material visualmente considerado plástico dos demais materiais ainda presentes. Em seguida foi feita a classificação de microplástico primário e secundário segundo o critério formato.

Dentro da classificação primário e secundário, as frações de microplásticos foram separadas segundo os sub-critérios tipo de material, dureza e por fim, coloração.

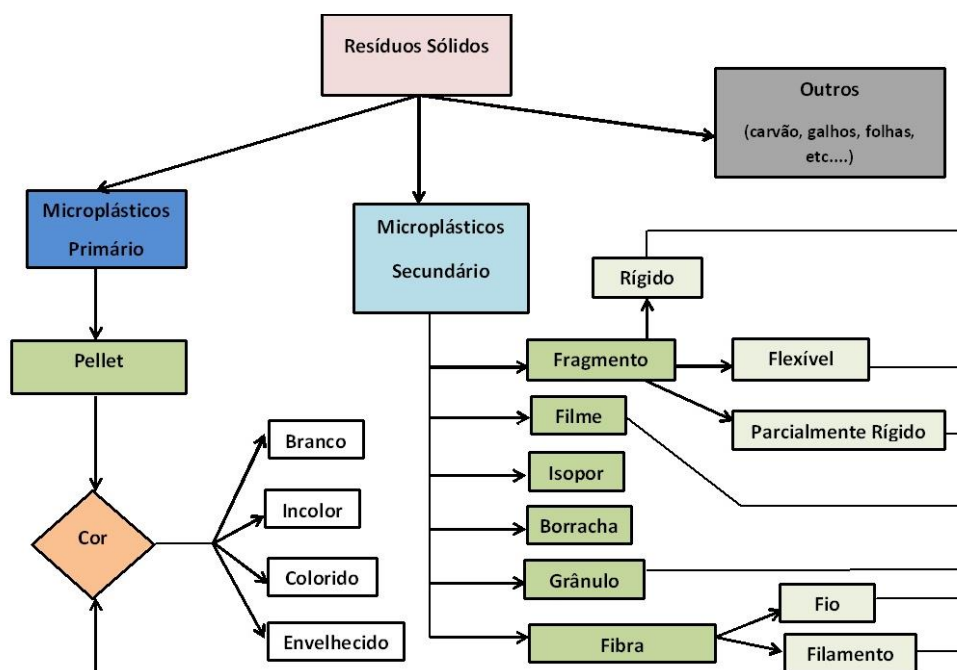


Figura 11. Fluxograma elaborado para a etapa da triagem.

5.3.4. Análise Gravimétrica II

Foi necessária a realização de uma segunda análise gravimétrica após a triagem, pois identificou-se partículas falso positivo para microplásticos com o auxílio da lupa, sendo portanto o valor da massa determinada na primeira análise gravimétrica, equivalente a soma de diversas categorias de microplásticos e outros materiais não plástico coletados na fração estipulada. Após a definição de cada categoria de microplásticos, as frações separadas foram acondicionadas em cápsulas de alumínio para a realização da pesagem de cada categoria classificada. A escolha das cápsulas de alumínio para esta etapa foi devido aos valores de massa muito baixos para as amostras de microplásticos. Dessa forma, o uso do das cápsulas em vez do frasco de vidro contribuiu para a diminuição do erro experimental, pois a medida de massa da

cápsula de alumínio é muito inferior a do frasco de vidro. Todas as medidas das cápsulas de alumínio e cápsulas de alumínio com a amostra foram feitas em triplicata para avaliar a repetibilidade das medidas e incerteza da pesagem, garantindo assim maior confiabilidade das pesagens.

O valor médio foi calculado para a obtenção da massa de microplásticos por categorias, de acordo com a seguinte Equação 7:

$$M_c = V_{m2} - V_{m1} \quad (7)$$

onde:

M_c = Massa de microplásticos por categoria.

V_{m2} = Valor médio da massa de microplásticos e cápsula de alumínio.

V_{m1} = Valor médio da massa da cápsula de alumínio.

5.3.5. Caracterização visual por microscopia óptica

Com o intuito de caracterizar visualmente os tipos de itens plásticos categorizados, uma fração de cada categoria definida na etapa anterior foi levada para captura de imagens no microscópio óptico estereoscópico (Figura 12).

As partículas de plásticos selecionadas foram devidamente posicionadas na lente do equipamento, uma objetiva 0,3x. Foi tomado o devido cuidado na seleção do fundo da imagem para que houvesse um bom contraste para facilitar assim a visualização do plástico. Quando necessário foi aplicada uma luz lateral para favorecer a qualidade da imagem e após o ajuste focal, as imagens foram obtidas com a câmera AxioCam Cc1 acoplada ao equipamento e salvas em formato jpg.



Figura 12. Equipamento microscópio óptico estereoscópico do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio utilizado para a captura de imagens.

5.3.6.

Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR)

Após uma seleção dos tipos de microplásticos mais representativos dentro de cada classe observada ao microscópio óptico, esses foram direcionados para análise de espectroscopia de absorção no infravermelho médio, com o propósito de determinar a identidade do polímero de cada tipo de amostra de microplásticos encontrada.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio, sendo os dados coletados na região de $4000-450\text{ cm}^{-1}$ e a amostragem feita utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR). Apenas uma partícula de cada categoria foi posicionada para prensagem e posterior obtenção do espectro para as amostras mais homogêneas e até três partículas foram utilizadas para amostras mais heterogêneas.

5.3.7. Análise Elementar

A análise elementar foi uma técnica complementar adotada para auxiliar na elucidação da identidade do polímero das amostras de plástico, juntamente com os espectros obtidos da etapa anterior. Para a determinação do percentual em massa dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi pesado aproximadamente 2 mg de cada amostra em cápsulas de estanho, e esses elementos foram analisados de forma simultânea a partir da curva de calibração obtida com padrões secos e de alta pureza, sob a atmosfera de gás hélio no fluxo de 140 mL/min., a temperatura de 60°C referente a coluna cromatográfica e 900°C para o forno do tubo reacional.

Para a realização da curva de calibração foram utilizados quatro padrões, que são: 2,5-Bis(5-terc-butil-2-benzoxazolil)tiofeno (BBTO) (6,5% N; 72,5% C; 6,1% H; 7,4% S), sulfanilamida (16,3% N; 41,9% C; 4,7% H; 18,6% S), cistina (11,7% N; 30,0% C; 5,0% H; 26,7% S) e padrão de óleo lubrificante (9,4% N; 40,3% C; 7,4% H; 21,5% S). E como padrão de verificação foi utilizado a metionina (9,4% N; 40,3% C; 7,4% H; 21,5% S).

As análises foram realizadas em um analisador elementar Flash EA(CHN), modelo EA1112, da Thermo Electron e devido ao baixo valor de massa disponível, as que foram selecionadas para tal análise não conseguiram ter o resultado reproduzido em duplicata.

5.3.8. Contagem manual e categorização por tamanho

Nesta etapa, cada amostra categorizada foi submetida à análise quantitativa por contagem de itens plásticos e simultaneamente, essas foram categorizadas por tamanho, sendo então o critério de tamanho um sub-item na categorização das classes de itens plásticos encontrados.

A classificação por diferentes classes de tamanho e a contagem manual foi realizada com o auxílio da lupa estereoscópica e segundo uma

adaptação da metodologia descrita por Sadri e Thompson (2014). As dimensões estipuladas para a classificação estão ilustradas na Figura 13 e dispostas na Tabela 3.

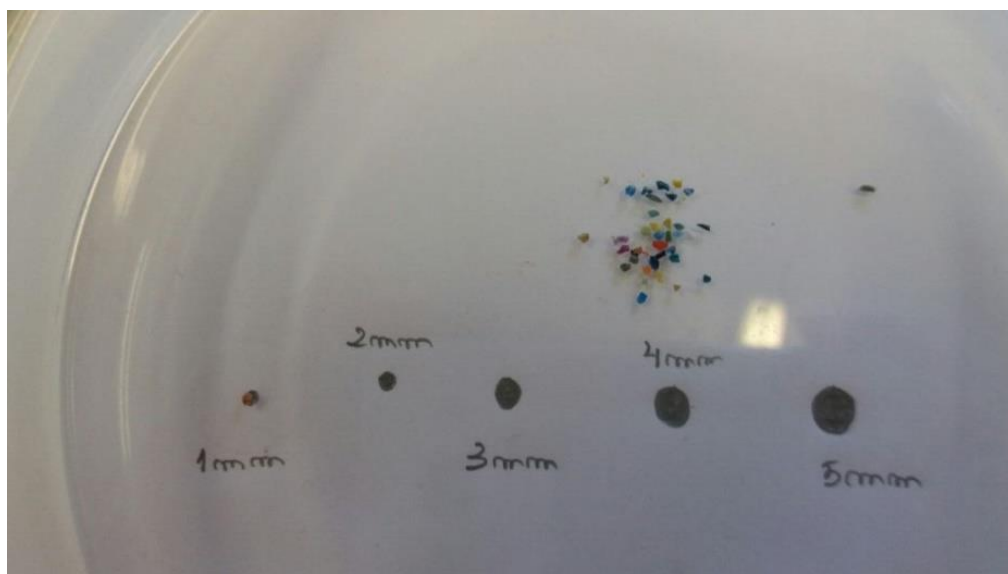


Figura 13. Procedimento da contagem e categorização manual por tamanho.

Tabela 3. Classes de tamanho para categorização dos itens plásticos.

| Classes | Tamanho do eixo maior do item plástico (mm) |
|---------|---------------------------------------------|
| 1 | $\leq 1 \text{ mm}$ |
| 2 | $> 1 \leq 2 \text{ mm}$ |
| 3 | $> 2 \leq 3 \text{ mm}$ |
| 4 | $> 3 \leq 4 \text{ mm}$ |
| 5 | $> 4 \leq 5 \text{ mm}$ |
| 6 | $> 5 \text{ mm}$ |

Durante a contagem manual com pinça e classificação de tamanho das partículas de plásticos, foi utilizado um formulário para anotações (disponível em anexos).

5.3.9.

Contagem por processamento digital de imagem e categorização por tamanho

A técnica de processamento digital de imagem foi aplicada para facilitar a realização da contagem dos itens plásticos das amostras que se

apresentaram em grande quantidade após a separação por triagem. Todos os itens plásticos da amostra foram submetidos a capturas de imagem em microscópio óptico estereoscópico, com o devido cuidado no ajuste do foco e iluminação para que essas imagens apresentassem bom contraste entre as partículas em questão e o fundo da imagem. Atentou-se também para manter as partículas bem dispersas uma das outras.

Após a obtenção das imagens, aplicou-se uma operação digital denominada segmentação por Limiar. Esta segmentação permite a discriminação dos pixels pertencentes às partículas e dos pertencentes ao fundo. A partir daí criou-se uma imagem binária, onde os pixels das partículas se tornaram brancos (tonalidade máxima, 255) e os do fundo se tornaram pretos (tonalidade mínima, 0).

Em seguida, o programa identificou grupos de pixels que formaram as partículas da imagem e foi capaz de contabilizá-los, bem como informar a medida em mm de seu eixo maior, Figura 14. Todo procedimento descrito foi automatizado na forma de uma macro criada no software FIJI/ImageJ.

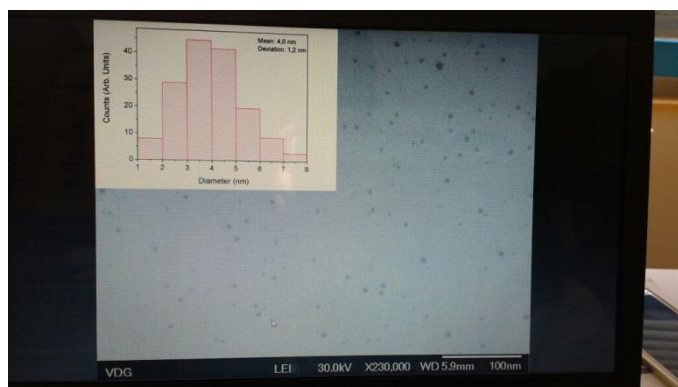


Figura 14. Histograma obtido pelo software aplicado à imagem.

6. Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes a todos os parâmetros analisados nesse estudo quanto à análise qualitativa e quantitativa que estão descritos em tabelas, imagens e espectros.

6.1. Análise Qualitativa

6.1.1. Categorização morfológica

A caracterização morfológica e triagem das amostras foram realizadas com o objetivo de identificar as principais características dos microplásticos coletados e também para facilitar a sua posterior identificação química.

Na Tabela 4 constam todos os tipos de itens plásticos categorizados na etapa da triagem na lupa binocular. Também foi encontrada em todas as amostras triadas a categoria “Outros”, referente ao material não plástico e a categoria denominada de “Borracha”, que apesar de não contemplar na classificação dos termoplásticos, foco de estudo desse trabalho, considerou-se isolar, quantificar e caracterizar também essa classe de material, por se tratar de um polímero sintético presente no ambiente marinho. Os critérios adotados nesse trabalho para realizar a classificação por tipo de material foi baseado nos critérios descritos por Ogi e Fukumoto (2000).

O mesmo tipo de categorização foi realizada por Ivar Do Sul *et al.* (2013) nas suas amostras de microplásticos coletadas no oceano

Atlântico equatorial. Além da categoria Borracha, ela também encontrou fragmentos rígidos, fibras e outros.

Tabela 4. Tipos de materiais categorizados após a triagem na lupa.

| Tipo de material | | Sub-item dureza/espessura | | Sub-item cor | |
|------------------|-----------|---------------------------|---------------------|--------------|-------------|
| 1 | Pellet | | | | |
| 2 | Fragmento | 2.1 | Flexível | 2.1.1 | Colorido |
| | | | | 2.1.2 | Branco |
| | | | | 2.1.3 | Envelhecido |
| | | 2.2 | Parcialmente Rígido | 2.2.1 | Colorido |
| | | | | 2.2.2 | Branco |
| | | 2.3 | Rígido | 2.3.1 | Colorido |
| | | | | 2.3.2 | Branco |
| | | | | 2.3.3 | Envelhecido |
| 3 | Filme | | | | |
| 4 | Borracha | | | | |
| 5 | Isopor | | | | |
| 6 | Fibra | 6.1 | Fio | 6.1.1 | Incolor |
| | | | | 6.1.2 | Colorido |
| | | 6.2 | Filamento | 6.2.1 | Colorido |
| | | | | 6.2.2 | Branco |
| 7 | Grânulo | | | | |
| 8 | Outros | | | | |

6.1.2. Caracterização visual por microscopia óptica

Após a etapa da triagem, uma fração de cada tipo de categoria descrita na Tabela 4, foi levada para captura de imagens em microscópio óptico a fim de caracterizar todas as categorias encontradas nas diferentes amostragens e analisar a superfície do material. As imagens obtidas estão agrupadas na Figura 15, Figura 16 e Figura 17.



Figura 15. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 1) pellet, 2.1.2) fragmento flexível branco, 2.1.3) fragmento flexível envelhecido, 2.2.2) fragmento parcialmente rígido branco, 2.3.1) fragmento rígido colorido e 2.3.2) fragmento rígido branco.

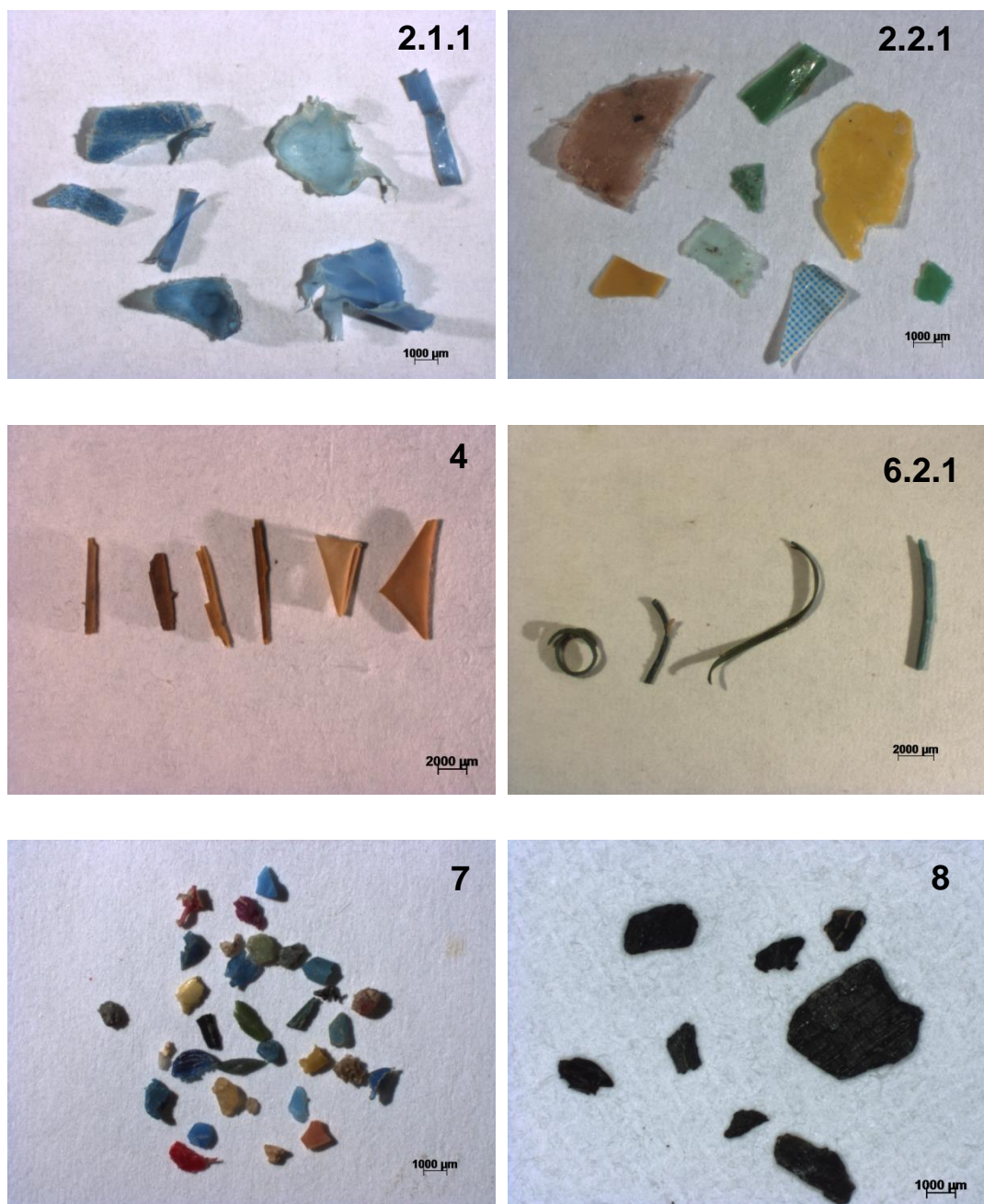


Figura 12. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 2.1.1) fragmento flexível colorido, 2.2.1) fragmento parcialmente rígido colorido, 4) borracha, 6.2.1) fibra filamento colorido, 7) grânulos e 8) outros (carvão).

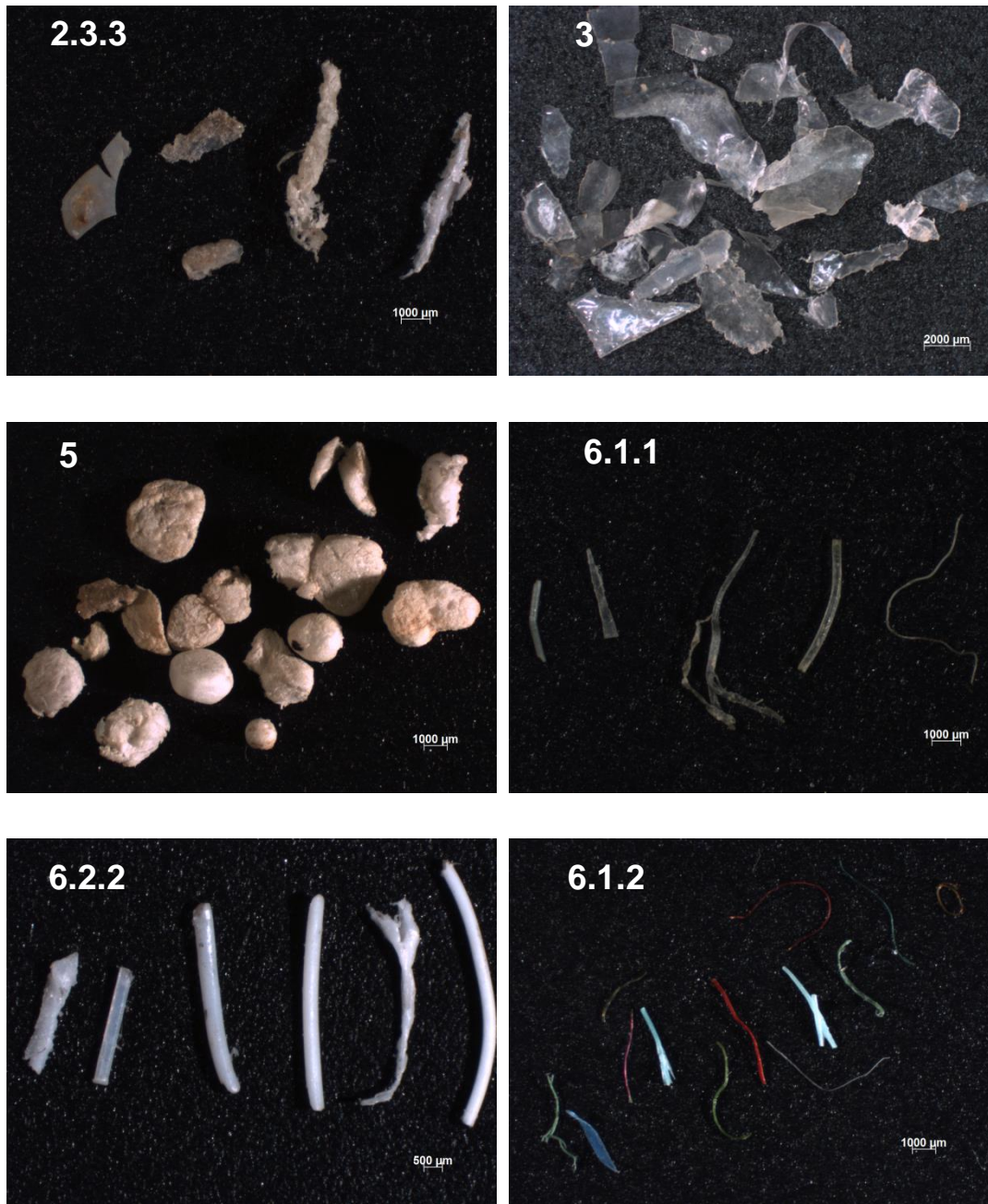


Figura 17. Representação das classes de tipos de materiais categorizados: 2.3.3) fragmento rígido envelhecido, 3) filme, 5) isopor, 6.1.1) fibra fio incolor, 6.2.2) fibra filamento branco e 6.1.2) fibra fio colorido.

A obtenção das imagens sob o aumento óptico permitiu observar em maiores detalhes as características morfológicas de cada categoria separada, o que ajudou na compreensão do processo de degradação do material e no diagnóstico da origem do material coletado.

Quanto às características da superfície das partículas foi possível observar que algumas apresentaram suas bordas pontiagudas, o que sugere que essas partículas resultaram da fragmentação recente de peças maiores, conforme ilustra a categoria de fragmento parcialmente rígido branco (Figura 15- 2.2.2). Já as partículas que apresentam bordas arredondadas, resultado do intemperismo ou até mesmo polimento por outras partículas, estão no ambiente marinho por mais tempo (Doyle *et al.*, 2011). A categoria 7 grânulo (Figura 16- 7) apresenta bordas arredondadas e tamanho bem reduzido o que sugere que essa classe de material é resultado de sucessivas fragmentações do macro resíduo de plástico, ou também pode indicar que o material é de fonte primária, ou seja, aqueles já produzidos em tamanhos reduzidos (Derraik, 2002b).

Na Figura 18 são apresentadas as principais alterações observadas na superfície do material plástico como rachaduras (Figura 18–A) e porosidades (Figura 18–B), resultado possivelmente da degradação fotolítica causada pela exposição à radiação ultravioleta (Alonso, 2014). Com o tempo, o plástico sofre alteração de suas propriedades físicas, tornam-se mais frágeis e racham e geram fragmentos ainda menores (Hammer *et al.*, 2012). Observou-se também incrustações de poluentes ou até mesmo microorganismos na superfície de algumas amostras de microplásticos coletados (Figura 18–C e D) (Rios *et al.*, 2007; Lobelle e Cunliffe, 2011).

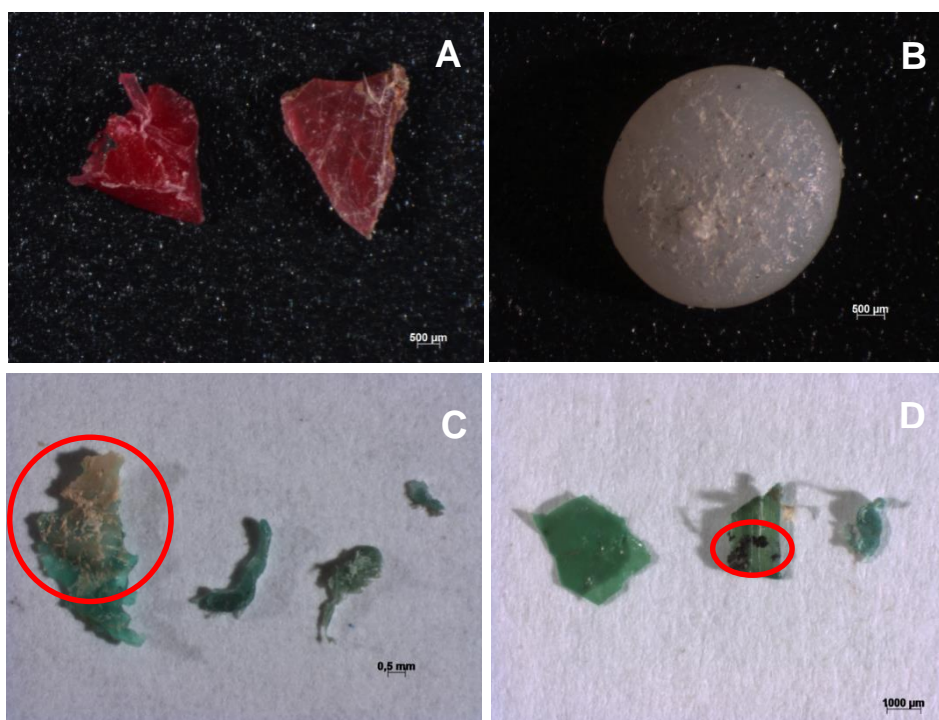


Figura 18. Alterações na superfície dos microplásticos: A) rachaduras, B) porosidade, C) e D) incrustações.

O critério coloração utilizado para classificar os tipos de materiais coletados também possui uma relação com o tempo de permanência do material no ambiente marinho, sendo as partículas de coloração envelhecida aquelas que já estão sofrendo desgaste no ambiente marinho há mais tempo (Endo *et al.*, 2005). Outra associação que pode ser feita com a coloração é quanto à concentração de poluentes adsorvidos a superfície do material plástico. Os trabalhos apresentados na literatura demonstram que os microplásticos de coloração envelhecida e preto são os que apresentam maiores concentrações desses poluentes (Endo *et al.*, 2005; Frias, 2010). As categorias fragmento rígido envelhecido (Figura 19- 2.3.3) e fragmento flexível envelhecido (Figura 15- 2.1.3), encontradas nas diferentes amostragens desse trabalho apresentaram coloração envelhecida e na partícula D (Figura 18) é possível também observar que a superfície do microplástico adsorveu algum poluente de coloração preta.

6.1.3.

Identificação dos polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho médio

A técnica usada para a caracterização do material polimérico retirado do ambiente marinho foi a espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR), que segundo alguns trabalhos da literatura é o método mais utilizado para a identificação de microplásticos no ambiente marinho e que apresenta melhor eficiência para esse tipo de amostras (Browne, Mark Anthony *et al.*, 2011; Harrison *et al.*, 2012).

A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada com uma partícula representativa de cada categoria, conforme a classificação da Tabela 4. Apenas para as amostras 7) Grânulo e 6.1.2) Fibra fio colorido foram feitas triplicatas, levando até três partículas de cada uma dessas amostras para prensagem no equipamento para obtenção do espectro. Apesar de essas amostras estarem classificadas na mesma categoria, apresentaram certa heterogeneidade, que através da triplicata dos espectros se pôde concluir se essas realmente eram quimicamente semelhantes entre si. Os resultados dos espectros para cada categoria estão organizados na Tabela 5.

Os resultados que indicam a identidade química dos polímeros para cada categoria analisada estão descritos na Tabela 5, conforme a mesma codificação estabelecida na etapa da triagem. Os valores dos percentuais médio dos polímeros identificados estão representados na Figura 21, de onde se observam os valores médios e desvios para PE, PP, PU e PS iguais a respectivamente, $71,5 \pm 8,1\%$, $23,8 \pm 5,8\%$, $0,6 \pm 0,6\%$ e $4,0 \pm 3,5\%$. A predominância dos polímeros PE e PP nesse estudo podem ser justificadas pelo fato da amostragem ter sido realizada nas águas superficiais da baía, onde se situam os materiais de densidade inferior à da água do mar, e também devido à alta prevalência desses polímeros em diversos objetos que são descartados.

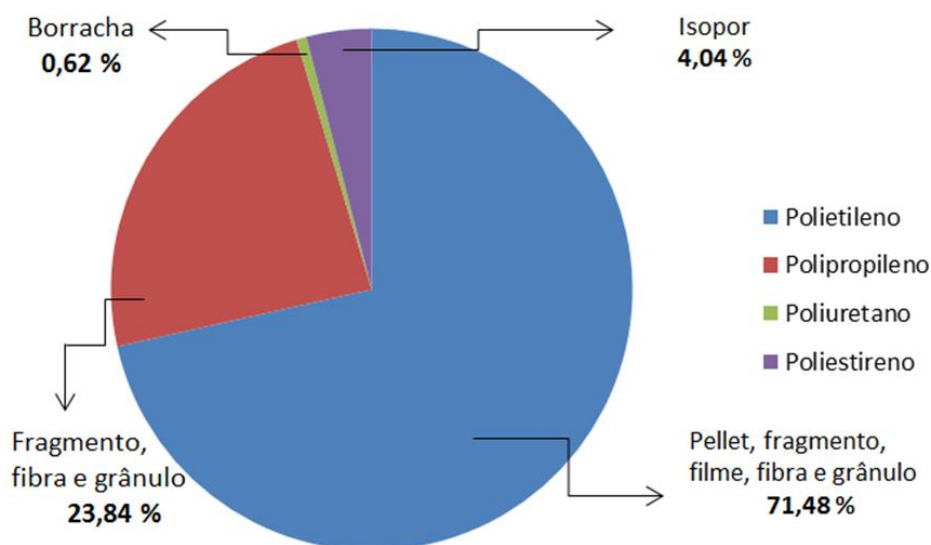


Figura 19. Representação do percentual médio dos polímeros identificados nesse estudo.

Tabela 5. Tipos de polímeros identificados.

| Código do material | Identidade do Polímero | Sigla |
|--------------------|----------------------------|--------|
| 1 | Polietileno | PE |
| 2.1.1 | Polietileno | PE |
| 2.1.2 | Polietileno | PE |
| 2.1.3 | Polietileno | PE |
| 2.2.1 | Polipropileno | PP |
| 2.2.2 | Polipropileno | PP |
| 2.3.1 | Polipropileno | PP |
| 2.3.2 | Polipropileno | PP |
| 2.3.3 | Polietileno | PE |
| 3 | Polietileno | PE |
| 4 | Poliuretano | PU |
| 5 | Poliestireno expandido | EPS |
| 6.1.1 | Polipropileno | PP |
| 6.1.2 | Polietileno, polipropileno | PE, PP |
| 6.2.1 | Polietileno | PE |
| 6.2.2 | Polipropileno | PP |
| 7 | Polietileno, polipropileno | PE, PP |

Para a interpretação dos espectros obtidos foi feita uma comparação com os espectros apresentados na literatura para os polímeros PE e PP, por representarem os maiores percentuais de

poluentes plásticos encontrados nas águas superficiais do ambiente marinho (Rios *et al.*, 2007; Browne, M. A. *et al.*, 2011). As amostras de código 1, 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3, 2.3.3, 3, 6.1.2, 6.2.1 e 7 apresentaram espectros semelhantes, o que indica que são partículas fragmentadas de produtos fabricados com o mesmo polímero, o PE. As amostras 2.2.1, 2.2.2, 2.3.1, 2.3.2, 6.1.1, 6.2.2, e também as 6.1.2 e 7 apresentaram espectro semelhantes ao polímero PP. Apenas as amostras de código 4 e 5 apresentaram identificação diferente das demais, sendo a amostra 4 referente ao polímero PU e a 5 referente ao PS.

Na figura 20 é representado o espectro da amostra 3, filme, do polímero PE, o qual possui três bandas características: na região de 3000 a 2770 relativa ao estiramento da ligação C – H, a segunda banda na região de 1500 a 1450 cm^{-1} é devido à deformação angular da ligação C – H e a terceira banda característica aparece na região de 750 a 700 cm^{-1} referente à deformação angular da ligação C – H em cadeias com mais de três grupos CH_2 ligados (Alonso, 2014).

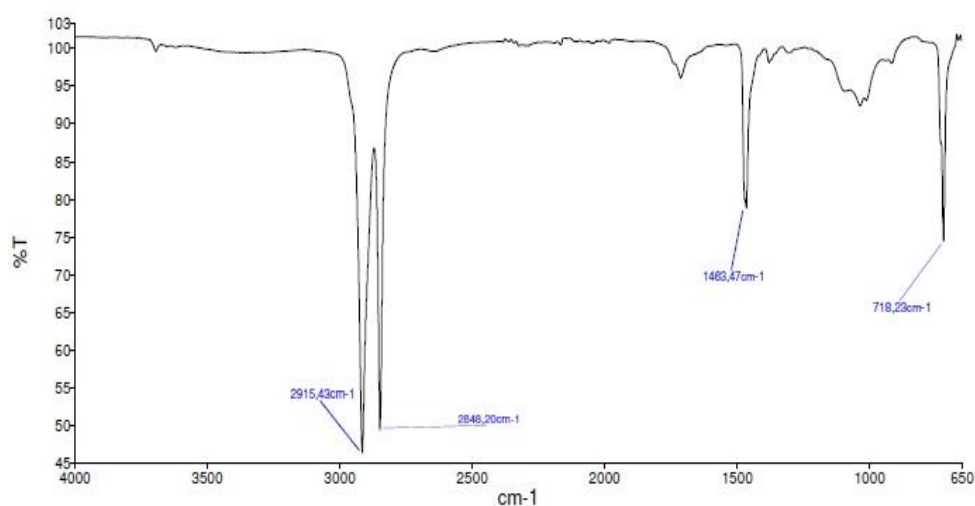


Figura 20. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 3.

Os espectros de algumas amostras apresentaram algumas bandas em certas regiões que não são vistas no espectro padrão do material.

Essas bandas adicionais podem pertencer a outros componentes que podem ser justificadas por quatro hipóteses:

- i) A matriz polimérica utilizada na fabricação do artefato que deu origem ao fragmento coletado pode ter recebido aditivos químicos, muitas vezes denominados plastificantes, para lhe conferir características específicas. Esses aditivos podem ser corantes, emolientes ou até mesmo retardantes de chama (Cole, M. *et al.*, 2011), podendo originar essas bandas no espectro que não são características da estrutura química do polímero.
- ii) A exposição do material plástico no ambiente marinho o torna susceptível a adsorção de poluentes presentes na água, como por exemplo, os poluentes orgânicos persistentes (POP), que se aderem na superfície hidrofóbica do plástico, sendo possível que esses componentes sejam os responsáveis pelas diferentes bandas no espectro (Endo *et al.*, 2005; Moore, Charles James, 2008; Colabuono, 2011).
- iii) A degradação fotooxidativa é considerada uma das principais causas da degradação do material plástico, seu mecanismo consiste na oxidação auto catalítica com formação de uma carbonila que pode ser a responsável por uma absorção em torno de 1700 no espectro (Cruz-Pinto *et al.*, 1994; Pelegrino e Bardi, 2016).
- iv) A indústria plástica tem constantemente ampliado o desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo, a introdução do “plástico verde” fabricado com uma mistura de polímero sintético e polímeros de amido que podem ser os responsáveis pelas bandas adicionais (Castro, 2016).

A Figura 21, referente ao espectro do polímero PE da amostra 2.1.3, ilustra um espectro não típico para o polietileno puro, sendo, portanto essas bandas adicionais, destacadas em círculos, justificadas por uma das hipóteses citadas.

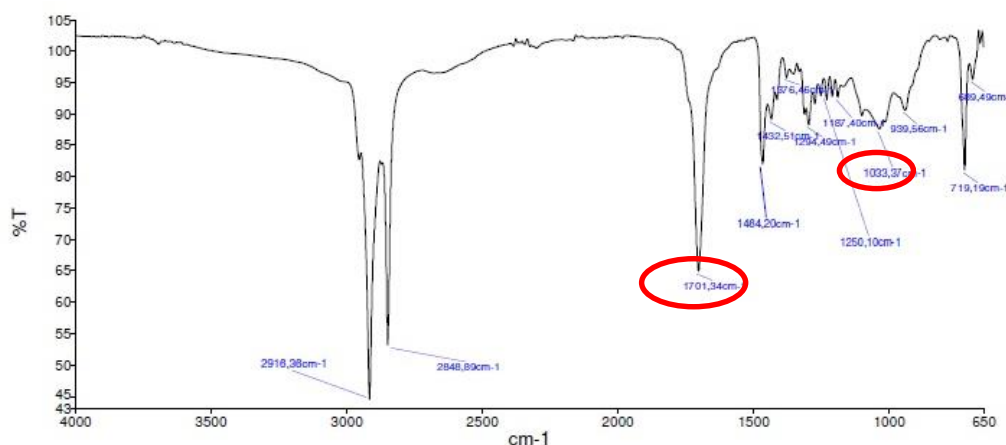


Figura 21. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.3.

A Figura 22 representa o espectro da amostra 2.3.2 do polímero PP que apresenta três bandas características: na região de 3000 a 2840 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$, a segunda banda próxima de 1465 cm^{-1} característica de grupos CH_2 e a terceira banda em torno de 1375 cm^{-1} pertencente à absorção de metilas (Alonso, 2014).

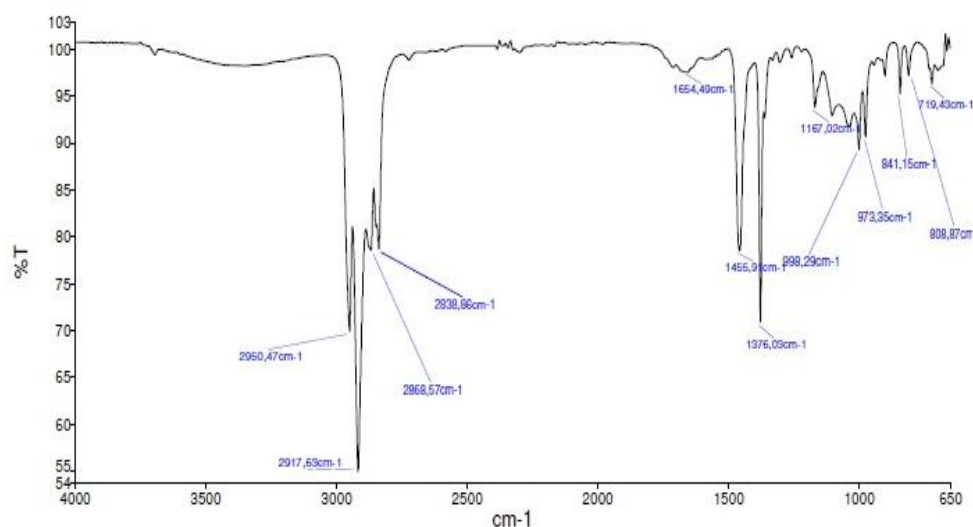


Figura 22. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.2.

Com o propósito de confirmar a eficiência da metodologia adotada pelo NOAA (2015) no preparo das amostras, foram realizadas análises de

espectroscopia no infravermelho com resinas puras de polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), ambas obtidas como pellets da empresa Braskem (Figura 23). Foram obtidos os espectros das resinas antes e após serem submetidas ao procedimento oxidativo com solução de sulfato de ferro II a 0,05 M, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio a 30% e a 75 ° C, para assegurar que esse tratamento prévio nas amostras não seria capaz de interferir na estrutura química do polímero e comprometer a identificação de seus espectros.



Figura 23. Pellets de PEAD fornecidos pela empresa Braskem.

O resultado dessa etapa comprovou a eficiência da metodologia adotada, pois os espectros dos pellets de PEAD e PP obtidos após o tratamento oxidativo com peróxido de hidrogênio não demonstrou nenhuma alteração quando comparado aos espectros do material puro conforme ilustra as Figuras 24 e 25.

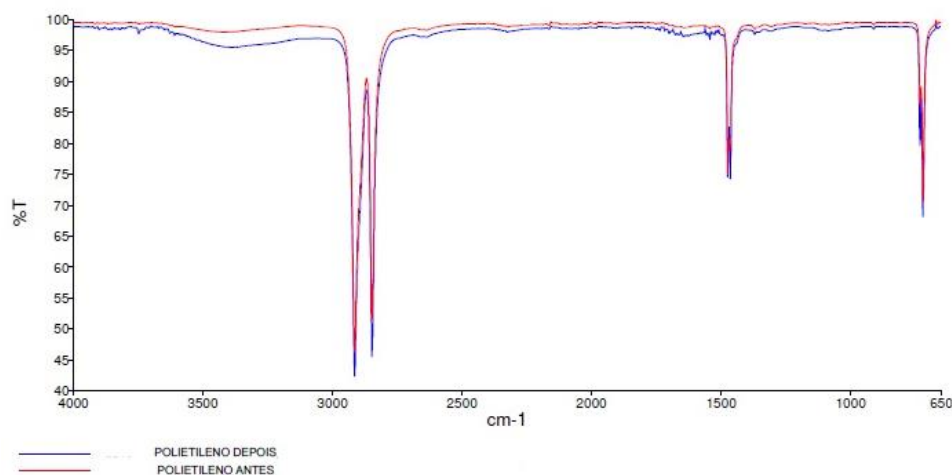


Figura 24. Espectro de infravermelho do pellet do polímero PEAD antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio realizado com amostragem ATR.

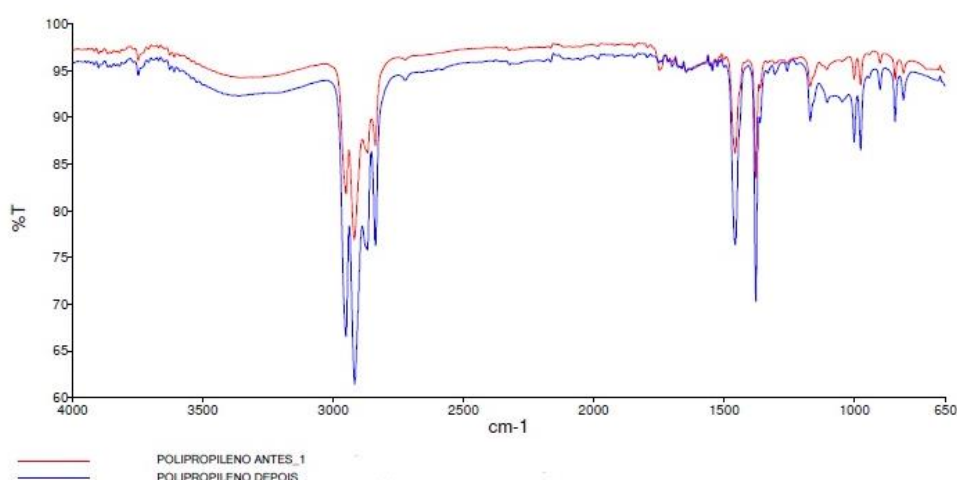


Figura 35. Espectro de infravermelho do pellet do polímero PP antes e após o tratamento com peróxido de hidrogênio realizado com amostragem ATR.

Na Figura 26 está representado o espectro da amostra 4 do polímero PU. As atribuições das bandas características desse polímero são: o estiramento da ligação N – H na região de 3300 cm^{-1} , a absorção de uma carbonila na região de 1730 cm^{-1} , os estiramentos das ligações C – H em torno de 2700 a 3000 cm^{-1} , o estiramento da ligação C – C próximo de 1414 cm^{-1} e a absorção do

grupo éter com uma banda característica em 1110 cm^{-1} (Mccarthy *et al.*, 1997; Trovati *et al.*, 2010).

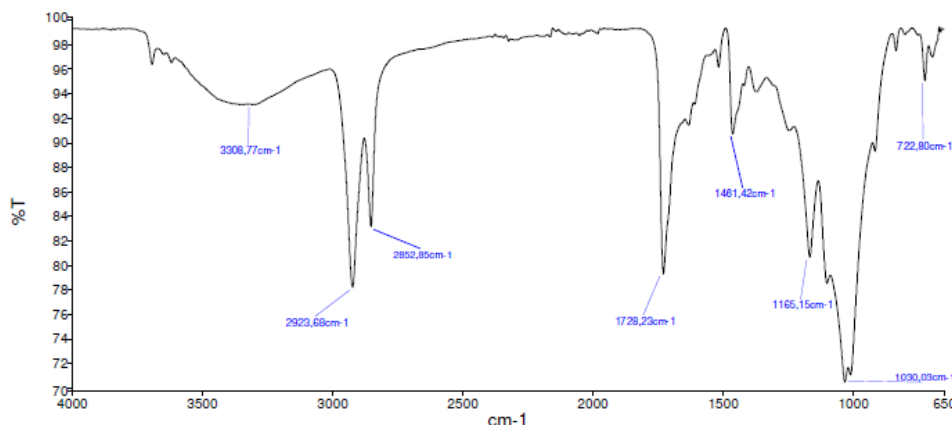


Figura 26. Espectro de infravermelho do polímero PU realizado com amostragem ATR para a amostra 4.

Na Figura 27 está representado o espectro da amostra 5 do polímero PS, as atribuições das bandas que correspondem a esse polímero são: o estiramento da ligação C – H do carbono pertencente ao anel aromático em 3026 cm^{-1} , o estiramento da ligação C – H do carbono pertencente a cadeia alifática próximo de 2900, bandas em 1601 cm^{-1} e 1493 cm^{-1} características da ligação dupla do anel aromático, deformação angular da ligação C – H do anel benzênico em 758 cm^{-1} e outra deformação do anel em torno de 700 cm^{-1} (Kaniappan e Latha, 2011).

Além das bandas correspondentes as absorções características do polímero poliestireno, observou-se também a presença de uma banda intensa em torno de 1000 cm^{-1} , não típica do polímero. A justificativa dessa banda pode ser feita pela hipótese de que algum poluente presente do ambiente marinho tenha sido adsorvido ao material, ocasionando essa banda peculiar no espectro, ou então devido ao método de obtenção do poliestireno expandido (EPS). Para a obtenção do EPS o polímero poliestireno é submetido ao procedimento de expansão de sua resina durante sua polimerização, com o uso de agente de expansão, o que pode ter acarretado nessas bandas interferentes no polímero poliestireno (Mano, 2001).

Apesar da imagem nítida e convincente para indicação do isopor, obtida por microscopia óptica, e mesmo apresentando as suas atribuições características no espectro, a interpretação dessa amostra gerou algumas dúvidas quando comparado com o espectro da literatura, não apenas pela presença da banda atípica em torno de 1000 cm^{-1} , mas também devido às bandas não muito intensas das absorções descritas. Dessa forma, conhecendo-se a propriedade inflamável do EPS, foi realizado o teste da chama com bico de Bunsen com uma partícula do material isolado e após esse procedimento foi possível obter mais uma confirmação de que essa categoria realmente trata-se do polímero EPS.

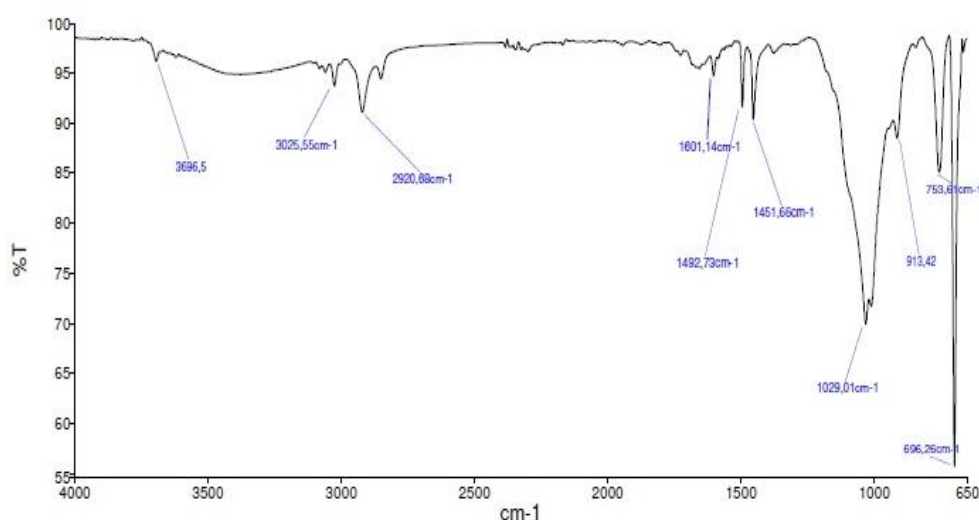


Figura 27. Espectro de infravermelho do polímero PS realizado com amostragem ATR para a amostra 5 (isopor).

A análise por espectroscopia no infravermelho foi feita para todas as categorias descritas na tabela 4. Os demais espectros estão dispostos no capítulo anexos dessa dissertação.

6.1.4.

Determinação da composição química por análise elementar

O resultado do percentual em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos da análise elementar estão descritos na Tabela 6. Devido ao relativo alto custo dessa análise, apenas algumas amostras

foram analisadas por essa técnica. Os relatórios descritivos dos ensaios de cada análise se encontram no capítulo anexo dessa dissertação.

Tabela 6. Percentual em massa de C, H e N das amostras analisadas.

| Código do material | Identidade do Polímero | C (%) | H (%) | N (%) |
|--------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| 2.1.1 | Polietileno | 81,2 | 13,8 | 0,2 |
| 2.1.2 | Polietileno | 79,9 | 13,6 | 0,2 |
| 2.2.2 | Polipropileno | 79,4 | 13,4 | 0,3 |
| 6.1.1 | Polipropileno | 82,3 | 13,9 | 1,1 |
| 6.2.1 | Polietileno | 70,9 | 12 | 0,3 |

Quando comparados os resultados da composição elementar das amostras analisadas com a composição elementar de resinas virgem do mesmo polímero puro da literatura, observa-se que os resultados das amostras de microplásticos coletadas no ambiente marinho aproximam-se da composição do material polimérico puro, o que confirma a sua identificação. Os valores da composição elementar percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados na literatura para os polímeros puros de PE, PP e PS estão expostos na Tabela 7, segundo os dados obtidos da análise de resinas virgens por Moret-Ferguson *et al.* (2010).

Tabela 7. Análise elementar das amostras padrão dos polímeros puros. Adaptado de Moret-Ferguson (2010).

| Identidade do Polímero | Sigla | C (%) | H (%) | N (%) |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Polipropileno | PP | 85,7 | 14,28 | 0 |
| Polietileno de baixa densidade | LDPE | 85,7 | 14,28 | 0 |
| Polietileno de alta densidade | HDPE | 85,7 | 14,28 | 0 |
| Poliestireno | PS | 92,3 | 7,7 | 0 |

Além da confirmação da identidade dos polímeros analisados, a análise elementar pôde sustentar a hipótese de que as bandas interferentes nos espectros analisados são correspondentes à presença

de outros componentes na matriz polimérica. Ao comparar os percentuais em massa de nitrogênio para os polímeros puros com os percentuais em massa de nitrogênio para as amostras de microplásticos analisadas, observa-se que os percentuais para os polímeros padrão são obviamente nulos enquanto para as amostras de microplásticos não são. Esse resultado tanto pode ser justificado pela adição de aditivos químicos na matriz polimérica, utilizada para a fabricação do artefato que deu origem ao fragmento de microplástico, quanto pode ser justificado pela presença de contaminantes presentes no ambiente marinho que tenham sido aderidos ao material, ou até mesmo a matéria orgânica dissolvida ou partícula presente na água. A somatória dos percentuais em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de microplásticos não totalizando 100%, também sugere que há outros elementos na composição do material analisado.

Outra hipótese pertinente que pôde ser observada através dos resultados da análise elementar é a de que as amostras de microplásticos possam ter sofrido degradação no ambiente marinho, devido à diminuição do percentual em massa observada para os elementos carbono e hidrogênio. Segundo o estudo realizado por Faria e Martins-Franchetti (2010), que investigou a degradação de filmes poliméricos causada por microrganismos presentes nas águas de rio poluído por vários tipos de descartes, inclusive de refinaria de petróleo, a determinação da perda da massa foi um dos indicadores de que o polímero sofreu ataque microbiano.

6.2. Análise Quantitativa

6.2.1. Volume filtrado

Para o cálculo do volume de água filtrada, durante os arrastos, considerou-se os dados do fator de correção do fluxômetro, a medida da área da rede, ambos informadas pelo fornecedor dos equipamentos

CleanOcean – Oceanografia Hidrometria e Meio Ambiente, e também o número de giros do fluxômetro, dado anotado no campo de acordo com a distância percorrida para cada arrasto. O valor do volume filtrado corresponde ao obtido pela Equação 8:

$$\text{Volume} = \text{área} \cdot \text{n}^\circ \text{ giros do fluxômetro} \cdot \text{fator de correção} \quad (8)$$

Para a campanha realizada no dia 21/01/2016 foram filtrados o volume de água de 106,6 m³, 11,09 m³ e 61,60 m³, referente às estações A, B e C, respectivamente. Já para a campanha do dia 27/01/2016 os valores foram de 93,51 m³, 120,2 m³ e 111,8 m³ para as estações A, B e C, respectivamente. E para a campanha do dia 25/02/2016 os valores foram de 117,1 m³, 113,1 m³ e 115,2 m³, para as estações A, B e C, respectivamente.

Para todos os arrastos procurou-se manter a velocidade constante de 4 km/h durante os 10 minutos segundo os parâmetros de amostragem estabelecidos por Doyle *et al.* (2011). Porém, algumas adaptações foram necessárias de acordo com as condições em campo da embarcação, por isso houve uma variabilidade no volume de água filtrado para os diferentes arrastos.

Dessa forma, os resultados quantitativos considerados foram normalizados pelo respectivo volume filtrado de cada amostragem, para facilitar a discussão da abundância de microplásticos na região estudada.

6.2.2. Análise gravimétrica I e II

Os resultados da análise gravimétrica I, medida total da massa do material sólido levado para a triagem, e análise gravimétrica II, medida da massa de cada categoria após a triagem, estão descritos na Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10, com seus respectivos desvios- padrões, para as

amostragens dos dias 21/01/2016, 27/01/2016 e 25/02/2016, respectivamente.

A medida de massa de cada categoria para cada amostragem foi realizada em triplicata para avaliar a repetibilidade das medidas e garantir assim maior confiabilidade dos dados, sendo, o valor da massa, em mg, exportado para as tabelas seguintes correspondente ao valor médio das triplicatas juntamente com os valores de seus respectivos desvios-padrões.

Para algumas amostras houve além das categorias de plásticos, borracha e outros, a categoria “N.I” referente ao material não identificado, essa categoria contempla partículas muito pequenas de difícil manipulação com a pinça e difícil identificação, sendo, portanto sua massa considerada nas pesagens em triplicata e devidamente descontada das medidas de massa do valor total de microplásticos, para que não houvesse interferência dessa categoria no resultado quantitativo considerado.

Com exceção da amostragem do dia 21/01/2016 para a estação B que demonstrou valores de massa mais abundantes para as categorias 1) Pellet e 2) Fragmento, todas as demais amostragens apresentaram valores de massa mais abundantes para as categorias 2) Fragmento e 3) Filme, sendo essas categorias as que mais contribuem para a composição dos resíduos de microplásticos na região estudada.

Tabela 8. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 1 (21/01/2016).

| Massa (mg) da Análise Gravimétrica I e II por amostragens | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Amostragem | A1 | | B1 | | C1 | |
| Análise Gravimétrica I | | | | | | |
| | 185,9 | | 313 | | 48,2 | |
| Análise Gravimétrica II | | | | | | |
| Código do Material | | | | | | |
| 1 | 0,0 | ± 0,0 | 21,0 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.1.1 | 1,8 | ± 0,2 | 9,1 | ± 0,1 | 10,4 | ± 0,2 |
| 2.1.2 | 0,0 | ± 0,0 | 6,5 | ± 0,0 | 2,9 | ± 0,0 |
| 2.1.3 | 4,0 | ± 0,0 | 35,0 | ± 0,2 | 1,7 | ± 0,1 |
| 2.2.1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.2.2 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 2,9 | ± 0,0 |
| 2.3.1 | 7,7 | ± 0,0 | 107,2 | ± 0,1 | 2,7 | ± 0,1 |
| 2.3.2 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.3.3 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 3 | 9,9 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 9,8 | ± 0,1 |
| 4 | 4,4 | ± 0,1 | 1,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 5 | 2,2 | ± 0,0 | 6,8 | ± 0,1 | 0,5 | ± 0,0 |
| 6.1.1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 6.1.2 | 3,2 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,8 | ± 0,0 |
| 6.2.1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 3,1 | ± 0,0 |
| 6.2.2 | 1,6 | ± 0,1 | 9,1 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 7 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,7 | ± 0,1 |
| 8 | 111,8 | ± 0,2 | 94,3 | ± 0,4 | 11,3 | ± 0,1 |
| N.I | 39,9 | ± 0,0 | 19,6 | ± 0,0 | 2,9 | ± 0,1 |

Tabela 9. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 2 (27/01/2016).

| Massa (mg) da Análise Gravimétrica I e II por amostragens | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| Amostragem | A2 | | B2 | | C2 | |
| Análise Gravimétrica I | | | | | | |
| | 82 | | 311,1 | | 47 | |
| Análise Gravimétrica II | | | | | | |
| Código do Material | | | | | | |
| 1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.1.1 | 8,3 | ± 0,2 | 20,0 | ± 0,1 | 9,5 | ± 0,1 |
| 2.1.2 | 0,0 | ± 0,0 | 12,7 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.1.3 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 1,2 | ± 0,1 |
| 2.2.1 | 0,0 | ± 0,0 | 17,1 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.2.2 | 6,7 | ± 0,1 | 8,3 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.3.1 | 5,5 | ± 0,1 | 11,4 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.3.2 | 4,6 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 2,7 | ± 0,1 |
| 2.3.3 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 3 | 14,1 | ± 0,1 | 28,5 | ± 0,0 | 27,0 | ± 0,0 |
| 4 | 0,0 | ± 0,0 | 1,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 5 | 5,5 | ± 0,1 | 4,9 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 6.1.1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 6.1.2 | 3,2 | ± 0,0 | 5,4 | ± 0,0 | 1,7 | ± 0,0 |
| 6.2.1 | 0,0 | ± 0,0 | 5,5 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 6.2.2 | 0,0 | ± 0,0 | 1,9 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 7 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 2,7 | ± 0,0 |
| 8 | 30,9 | ± 0,1 | 99,3 | ± 0,3 | 3,8 | ± 0,0 |
| N.I | 0,0 | ± 0,0 | 91,8 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |

Tabela 10. Medidas de massa das análises gravimétricas I e II para a amostragem 3 (25/02/2016).

| Massa (mg) da Análise Gravimétrica I e II por amostragens | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Amostragem | A3 | | B3 | | C3 | |
| Análise Gravimétrica I | | | | | | |
| | 1585,6 | | 321,9 | | 491,1 | |
| Análise Gravimétrica II | | | | | | |
| Código do Material | | | | | | |
| 1 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 19,6 | ± 0,1 |
| 2.1.1 | 77,5 | ± 0,1 | 19,1 | ± 0,1 | 344,1 | ± 0,1 |
| 2.1.2 | 39,8 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 | 10,1 | ± 0,0 |
| 2.1.3 | 39,9 | ± 0,0 | 10,0 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.2.1 | 7,9 | ± 0,1 | 1,7 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.2.2 | 10,3 | ± 0,0 | 31,9 | ± 0,1 | 8,0 | ± 0,1 |
| 2.3.1 | 98,8 | ± 0,0 | 48,1 | ± 0,0 | 23,1 | ± 0,0 |
| 2.3.2 | 10,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 |
| 2.3.3 | 0,0 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 6,8 | ± 0,1 |
| 3 | 274,9 | ± 0,0 | 40,2 | ± 0,1 | 31,2 | ± 0,1 |
| 4 | 2,4 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 2,7 | ± 0,1 |
| 5 | 5,7 | ± 0,0 | 1,9 | ± 0,0 | 17,2 | ± 0,1 |
| 6.1.1 | 1,6 | ± 0,1 | 7,1 | ± 0,1 | 0,0 | ± 0,0 |
| 6.1.2 | 9,9 | ± 0,0 | 5,4 | ± 0,0 | 4,0 | ± 0,1 |
| 6.2.1 | 28,3 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 6,7 | ± 0,1 |
| 6.2.2 | 1,8 | ± 0,0 | 0,0 | ± 0,0 | 3,9 | ± 0,0 |
| 7 | 10,4 | ± 0,1 | 17,9 | ± 0,0 | 8,1 | ± 0,1 |
| 8 | 152,8 | ± 0,0 | 70,6 | ± 0,0 | 189,5 | ± 0,1 |
| N.I | 509,9 | ± 0,0 | 59,6 | ± 0,1 | 97,2 | ± 0,1 |

A amostragem do dia 21/01/2016 apresentou a concentração de microplásticos de 0,33 mg m⁻³, 17,6 mg m⁻³ e 0,58 mg m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente, com seus respectivos desvios-padrões.

A amostragem do dia 27/01/2016 apresentou a concentração de microplásticos de 0,51 mg m⁻³, 0,97 mg m⁻³ e 0,40 mg m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente, com seus respectivos desvios-padrões.

A amostragem do dia 25/02/2016 apresentou a concentração de microplásticos de 5,29 mg m⁻³, 1,62 mg m⁻³ e 4,21 mg m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente, com seus respectivos desvios-padrões.

6.2.3. Contagem das partículas

Os dados quantitativos de microplásticos para amostras coletadas no ambiente aquático são geralmente reportados pelas unidades: g m^{-2} , itens m^{-2} , mg m^{-3} ou itens m^{-3} (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). Dessa forma, optou-se por considerar os dados quantitativos desse trabalho por mg m^{-3} , considerando assim a medida de massa conforme sugerido pela metodologia NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) 2015 seguida nesse trabalho (Masura, 2015) e também por itens m^{-3} (Norén, 2007; Gilfillan *et al.*, 2009; Doyle *et al.*, 2011; Castro *et al.*, 2016; Sutton *et al.*, 2016) por ser a unidade mais coerente e mais reportada na literatura, uma vez que desconsidera as diferenças de densidades para cada tipo de material, sendo, portanto a mais conveniente para a comparação dos dados quantitativos.

A contagem das partículas de microplásticos para cada categoria foi realizada manualmente para as amostras com pouca quantidade e simultaneamente foi medido o tamanho do eixo maior de cada partícula. Já para as amostras com maior quantidade de microplásticos, cada uma dessas foi levada para captura de imagem ampliada acoplada ao microscópio óptico. Em seguida, com o recurso do processamento digital imagem, foi aplicado nessas imagens um software que permitiu além de quantificar o número de itens plásticos por segmentação da imagem, obter também o tamanho do eixo maior de cada partícula.

Os resultados da contagem de itens plásticos estão representados por categorias dos diferentes tipos de materiais e classes de tamanho na Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13, consta também a abundância de itens plásticos normalizados pelo volume filtrado de cada amostragem.

Tabela 11. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 1 (21/01/2016).

| Classes de Tamanho | | Categorias dos tipos de materiais | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|--------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | | 1 | 2.1.1 | 2.1.2 | 2.1.3 | 2.2.1 | 2.2.2 | 2.3.1 | 2.3.2 | 2.3.3 | 3 | 4 | 5 | 6.1.1 | 6.1.2 | 6.2.1 | 6.2.2 | 7 |
| Amostragem | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A1 | ≤ 1 mm | 0 | 11 | 0 | 11 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 15 | 0 | 10 | 0 | 11 | 0 | 2 | 0 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 1 | 0 | 10 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 10 | 0 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 3 | 0 | 11 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 17 | 0 | 3 | 0 | 7 | 0 | 6 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 4 | 0 | 0 | 5 | 0 | 2 | 0 |
| | Número Total | 0 | 16 | 0 | 36 | 0 | 0 | 16 | 0 | 0 | 59 | 6 | 16 | 0 | 34 | 0 | 10 | 0 |
| | itens/m³ | 0 | 0,15 | 0 | 0,338 | 0 | 0 | 0,15 | 0 | 0 | 0,554 | 0,056 | 0,150 | 0 | 0,319 | 0 | 0,094 | 0 |
| B1 | ≤ 1 mm | 1 | 12 | 10 | 25 | 0 | 0 | 167 | 0 | 0 | 0 | 2 | 56 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 4 | 4 | 36 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 1 | 3 | 5 | 22 | 0 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 2 | 8 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 1 | 3 | 0 | 22 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 0 | 0 | 13 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 2 | 2 | 13 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 |
| | Número Total | 3 | 24 | 21 | 131 | 0 | 0 | 243 | 0 | 0 | 0 | 5 | 73 | 0 | 0 | 0 | 45 | 0 |
| | itens/m³ | 0,271 | 2,164 | 1,89 | 11,81 | 0 | 0 | 21,91 | 0 | 0 | 0 | 0,451 | 6,583 | 0 | 0 | 0 | 4,058 | 0 |
| C1 | ≤ 1 mm | 0 | 28 | 2 | 9 | 0 | 15 | 4 | 0 | 0 | 26 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 6 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 6 | 0 | 5 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 10 | 4 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 19 | 0 | 1 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| | Número Total | 0 | 51 | 10 | 17 | 0 | 18 | 6 | 0 | 0 | 71 | 0 | 3 | 0 | 10 | 5 | 0 | 6 |
| | itens/m³ | 0 | 0,83 | 0,16 | 0,28 | 0 | 0,29 | 0,1 | 0 | 0 | 1,52 | 0 | 0,05 | 0 | 0,16 | 0,08 | 0 | 0,1 |

Tabela 12. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 2 (27/01/2016).

| Amostragem | Classes de Tamanho | Categorias dos tipos de materiais | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | 1 | 2.1.1 | 2.1.2 | 2.1.3 | 2.2.1 | 2.2.2 | 2.3.1 | 2.3.2 | 2.3.3 | 3 | 4 | 5 | 6.1.1 | 6.1.2 | 6.2.1 | 6.2.2 | 7 |
| A2 | ≤ 1 mm | 0 | 14 | 0 | 0 | 0 | 15 | 7 | 0 | 0 | 9 | 0 | 1 | 0 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 3 | 1 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 11 | 1 | 0 | 0 | 15 | 0 | 5 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | 0 | 0 | 10 | 0 | 1 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 5 | 0 | 1 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 |
| | Número Total | 0 | 28 | 0 | 0 | 0 | 34 | 13 | 2 | 0 | 46 | 0 | 9 | 0 | 0 | 42 | 0 | 0 |
| | N. Total/m³ | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0,36 | 0,14 | 0,02 | 0 | 0,49 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,45 | 0 | 0 |
| B2 | ≤ 1 mm | 0 | 74 | 3 | 0 | 3 | 0 | 22 | 0 | 0 | 11 | 0 | 4 | 0 | 5 | 7 | 0 | 0 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 21 | 19 | 0 | 1 | 1 | 5 | 0 | 0 | 27 | 0 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 39 | 28 | 0 | 3 | 1 | 6 | 0 | 0 | 42 | 0 | 4 | 0 | 3 | 21 | 4 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 7 | 17 | 0 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 45 | 0 | 1 | 0 | 2 | 12 | 2 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 7 | 9 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 34 | 0 | 2 | 0 | 1 | 11 | 1 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 7 | 9 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 21 | 1 | 0 | 0 | 0 | 10 | 4 | 0 |
| | Número Total | 0 | 155 | 85 | 0 | 12 | 4 | 34 | 0 | 0 | 180 | 1 | 13 | 0 | 12 | 63 | 11 | 0 |
| | N. Total/m³ | 0 | 1,289 | 0,707 | 0 | 0,1 | 0,033 | 0,283 | 0 | 0 | 1,497 | 0,008 | 0,108 | 0 | 0,1 | 0,524 | 0,091 | 0 |
| C2 | ≤ 1 mm | 0 | 4 | 0 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 20 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 34 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 6 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 27 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | Número Total | 0 | 20 | 0 | 5 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 20 |
| | N. Total/m³ | 0 | 0,18 | 0 | 0,04 | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 0,89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0,18 |

Tabela 13. Abundância dos tipos de materiais em seis classes de tamanho para a amostragem 3 (25/02/2016).

| Amostragem | Classes de Tamanho | Categorias dos tipos de materiais | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2.1.1 | 2.1.2 | 2.1.3 | 2.2.1 | 2.2.2 | 2.3.1 | 2.3.2 | 2.3.3 | 3 | 4 | 5 | 6.1.1 | 6.1.2 | 6.2.1 | 6.2.2 | 7 |
| A3 | ≤ 1 mm | 0 | 77 | 44 | 49 | 5 | 7 | 70 | 6 | 0 | 82 | 1 | 12 | 4 | 3 | 25 | 12 | 33 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 73 | 20 | 59 | 4 | 9 | 24 | 2 | 0 | 309 | 0 | 8 | 2 | 2 | 9 | 6 | 5 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 117 | 59 | 62 | 6 | 11 | 25 | 0 | 0 | 244 | 0 | 8 | 4 | 2 | 31 | 23 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 53 | 21 | 43 | 2 | 1 | 5 | 1 | 0 | 246 | 0 | 1 | 3 | 3 | 18 | 15 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 23 | 9 | 23 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 130 | 4 | 0 | 1 | 0 | 10 | 7 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 25 | 10 | 7 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 233 | 1 | 0 | 3 | 0 | 7 | 25 | 0 |
| | Número Total | 0 | 368 | 163 | 243 | 18 | 28 | 128 | 9 | 0 | 1244 | 6 | 29 | 17 | 10 | 100 | 88 | 38 |
| | N. Total/m³ | 0 | 3,14 | 1,39 | 2,08 | 0,15 | 0,24 | 1,09 | 0,08 | 0 | 10,62 | 0,05 | 0,25 | 0,145 | 0,085 | 0,85 | 0,75 | 0,32 |
| B3 | ≤ 1 mm | 0 | 56 | 0 | 26 | 2 | 18 | 27 | 0 | 0 | 14 | 0 | 5 | 1 | 0 | 7 | 0 | 117 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 20 | 0 | 15 | 0 | 7 | 16 | 0 | 0 | 82 | 0 | 3 | 3 | 0 | 7 | 0 | 9 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 24 | 0 | 12 | 1 | 8 | 14 | 0 | 0 | 69 | 0 | 0 | 10 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 0 | 2 | 0 | 9 | 0 | 4 | 1 | 0 | 0 | 35 | 0 | 0 | 5 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 26 | 0 | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | Número Total | 0 | 105 | 0 | 65 | 4 | 37 | 61 | 0 | 0 | 254 | 0 | 8 | 20 | 0 | 40 | 0 | 126 |
| | N. Total/m³ | 0 | 0,929 | 0 | 0,575 | 0,035 | 0,327 | 0,539 | 0 | 0 | 2,247 | 0 | 0,07 | 0,177 | 0 | 0,354 | 0 | 1,114 |
| C3 | ≤ 1 mm | 0 | 101 | 28 | 0 | 0 | 12 | 47 | 0 | 14 | 20 | 3 | 8 | 0 | 0 | 8 | 0 | 31 |
| | > 1 ≤ 2 mm | 0 | 17 | 7 | 0 | 0 | 3 | 13 | 0 | 8 | 78 | 2 | 3 | 0 | 0 | 9 | 1 | 2 |
| | > 2 ≤ 3 mm | 0 | 20 | 20 | 0 | 0 | 5 | 16 | 0 | 11 | 68 | 1 | 12 | 0 | 4 | 19 | 20 | 0 |
| | > 3 ≤ 4 mm | 1 | 6 | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 3 | 44 | 0 | 1 | 0 | 0 | 16 | 6 | 0 |
| | > 4 ≤ 5 mm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 1 | 28 | 2 | 2 | 0 | 4 | 9 | 3 | 0 |
| | > 5 mm | 0 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 20 | 1 | 1 | 0 | 0 | 4 | 7 | 0 |
| | Número Total | 1 | 147 | 62 | 0 | 0 | 20 | 80 | 0 | 38 | 258 | 9 | 27 | 0 | 8 | 65 | 37 | 33 |
| | N. Total/m³ | 0,009 | 1,28 | 0,54 | 0 | 0 | 0,17 | 0,69 | 0 | 0,33 | 2,24 | 0,08 | 0,23 | 0 | 0,07 | 0,56 | 0,32 | 0,29 |

A amostragem do dia 21/01/2016 apresentou um total de 935 partículas de microplásticos, sendo a abundância por volume filtrado equivalente a 1,81 itens m⁻³, 49,1 itens m⁻³ e 3,2 itens m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente.

A amostragem do dia 27/01/2016 apresentou um total de 900 partículas de microplásticos, sendo a abundância por volume filtrado equivalente a 1,86 itens m⁻³, 4,74 itens m⁻³ e 1,40 itens m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente.

A amostragem do dia 25/02/2016 apresentou um total de 3.994 partículas de microplásticos, sendo a abundância por volume filtrado equivalente a 21,2 itens m⁻³, 6,37 itens m⁻³ e 6,81 itens m⁻³ para as estações A, B e C, respectivamente.

7. Discussão dos Resultados

7.1. Distribuição de microplásticos na porção oeste da Baía de Guanabara

A distribuição dos detritos plásticos no ambiente marinho é influenciada por diversos fatores, sendo os mais determinantes as propriedades químicas do polímero, o tempo de exposição do material, e os padrões hidrodinâmicos do ambiente que eles estão inseridos (Ryan, P. G. *et al.*, 2009; Cole, M. *et al.*, 2011).

O tipo de polímero utilizado na confecção dos utensílios plásticos que dão origem aos fragmentos de microplásticos já determina a sua distribuição vertical na coluna d'água ou até mesmo nos sedimentos, sendo os materiais de maior densidade os mais prováveis nas profundezas e os de baixa densidade predominantemente nas águas superficiais (Lagarde *et al.*, 2016).

O tempo de residência do microplástico no ambiente marinho também influencia no transporte vertical do material, pois com o tempo de exposição, o plástico sofre algumas alterações em suas propriedades como, por exemplo, o aumento de sua densidade devido à colonização de comunidades bacterianas em sua superfície ou até mesmo a adsorção de outros contaminantes que faz com que o material, em suspensão, se deposite no fundo do oceano (Lobelle e Cunliffe, 2011). Por outro lado, organismos filtradores atuam na desincrustação desses biofilmes formados na superfície dos microplásticos e fazem com que esse material retorne para a superfície do oceano (Wright *et al.*, 2013).

Fenômenos meteorológicos também contribuem para a circulação dos microplásticos, pela ação da maré em áreas costeiras e rasas que

também podem causar a ressuspensão do material depositado ao fundo (Andrady, Anthony L., 2011)

A acumulação de resíduos plásticos no oceano sofre grande influência da ação dos ventos, correntes oceânicas e proximidade das fontes poluidoras (Eriksen *et al.*, 2014). As principais aglomerações de correntes nos oceanos concentram e retêm os detritos plásticos, ao longo do tempo, nos “giros” que ocorrem em determinadas latitudes subtropicais (Goldstein *et al.*, 2012; Cózar, A. *et al.*, 2014; Lusher *et al.*, 2015). Mares fechados como o Mediterrâneo e baías, ambientes onde as trocas das massas de água são mais demoradas, estão mais propensos para a acumulação desses resíduos (Collignon *et al.*, 2012).

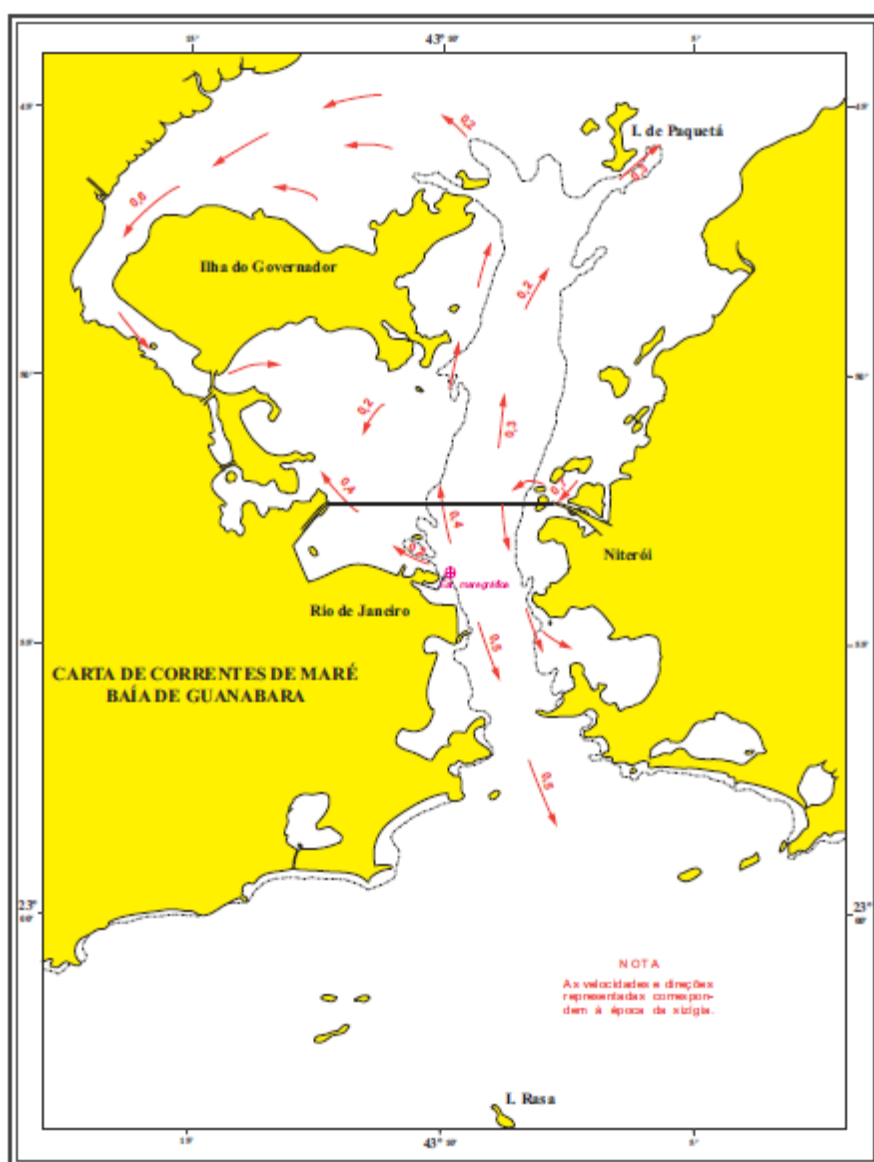
No entanto, os detritos plásticos podem ser encontrados em lugares atípicos como áreas remotas, em algum momento pontual, devido à ação das correntes oceânicas, o transporte por algumas espécies marinhas, a atividade marítima, ou outras vias possíveis (Do Sul *et al.*, 2014; Eriksen *et al.*, 2014).

Segundo Bergamo (2006), os padrões hidrodinâmicos das baías são potencialmente influenciados pelo balanço das seguintes forçantes: marés, descargas fluviais, ventos e topografia que contribuem para a circulação das águas de seu interior, sendo a intensidade das correntes de maré fortemente influenciada pela geometria da baía.

A Baía de Guanabara, em particular, tem os seus padrões hidrodinâmicos influenciados predominantemente pela ação das marés, tanto em relação à variação do nível da água quanto à velocidade das correntes geradas, sendo, portanto, a maré a força motriz preponderante de sua circulação e que contribui com a mistura das massas de água de seu interior com as massas de águas oceânicas, vindas da corrente do Brasil do Oceano Atlântico Sul, no sistema estuarino (Signorini, 1978; Kjerfve *et al.*, 1997). O tempo estimado de renovação de 50% do volume de suas águas é de 11,4 dias em condições estacionárias (Kjerfve *et al.*, 1997).

Dessa forma, pode-se dizer que a própria circulação das águas da baía é responsável pela entrada e distribuição dos microplásticos ali presentes. No período de preamar, nível máximo da maré cheia, na maré de sizígia, observa-se a entrada das águas do interior da Baía de Guanabara para a porção oeste, conforme ilustra a carta de correntes de maré, Figura 28.

Porém, as amostragens desse estudo foram realizadas no período da maré vazante, justamente para que os dados quantitativos dessa pesquisa não fossem influenciados pela entrada dessas águas.



As amostragens desse estudo foram realizadas no período da manhã, nas condições de maré astronômica de quadratura para a amostragem 1 (21/01/2016) e maré astronômica de sizígia para as amostragens 2 (27/01/2016) e 3 (25/02/2016). As amostragens foram feitas no verão, ou seja, na estação de maior precipitação, quando ocorre uma maior vazão hídrica das bacias de drenagem para o interior da baía, chegando a valores extremos de até $186 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Kjerfve *et al.*, 1997; Neto e Fonseca, 2011).

Nesse período, o aumento do volume de água doce que entra na baía não só aumenta o seu fluxo, como também gera uma componente de circulação com movimentos sub-superficiais para o seu interior (Bergamo, 2006). As chuvas fortes também contribuem para a descarga de águas com maior concentração de resíduos, o que pode contribuir para valores quantitativos mais altos nessa época do ano (Manzano, 2009; Franz, 2011; Castro *et al.*, 2016). Portanto, os dados quantitativos obtidos nesse estudo refletem uma situação potencial de pior cenário.

Os dados pluviométricos dos dias que antecederam a coleta estão dispostos na Tabela 14 e as condições do vento e maré nos dias das amostragens estão representadas pelo boletim informativo da empresa Prooceano que estão disponíveis em anexos dessa dissertação.

Tabela 14. Dados pluviométricos horas antes das coletas.

| Dados Pluviométricos - Precipitação Total (mm) | | | |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Campanha 1 | Campanha 2 | Campanha 3 |
| 72 h antes | 0,5 | 0 | 5,6 |
| 48 h antes | 7,1 | 0 | 14,1 |
| 24 h antes | 10,6 | 0 | 4 |

Fonte: INMET (BDMEP)

Nesse estudo foi contabilizado um total de 1.764,11 mg e 5.829 partículas de microplásticos do volume de $850,2 \text{ m}^3$ de água filtrada nos arrastos horizontais com a rede de plâncton, malha $300 \text{ }\mu\text{m}$. As

concentrações de partículas por volume filtrado e massa por volume filtrado para cada amostragem estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Resumo quantitativo dos microplásticos presentes em todas as amostragens e estações.

| Amostragem | Estação | Quantidade de microplásticos por: | | | |
|------------|---------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------|
| | | Número total | Partículas por volume (n°/m3) | Massa total (mg) | Massa por volume (mg/m3) |
| 1 | A | 193 | 1,81 | 34,82 | 0,33 |
| 1 | B | 545 | 49,2 | 195,6 | 17,6 |
| 1 | C | 197 | 3,2 | 35,45 | 0,58 |
| 2 | A | 174 | 1,86 | 48,01 | 0,51 |
| 2 | B | 570 | 4,74 | 116,6 | 0,97 |
| 2 | C | 156 | 1,40 | 44,83 | 0,40 |
| 3 | A | 2489 | 21,3 | 619,9 | 5,29 |
| 3 | B | 720 | 6,37 | 183,3 | 1,62 |
| 3 | C | 785 | 6,82 | 485,6 | 4,30 |

Os resultados das quantidades de microplásticos desse estudo não demonstraram uma tendência na concentração de microplásticos para cada estação de amostragem. As diferentes concentrações obtidas para os diferentes dias de coleta refletem os fenômenos meteorológicos no momento da amostragem como maré, intensidade das correntes, velocidade e direção do vento e precipitação de chuva dos dias anteriores (Norén, 2007; Manzano, 2009; Castro *et al.*, 2016). Os procedimentos realizados durante as coletas também têm influência no resultado quantitativo, pois apesar de já ter as condições de navegação pré-estabelecidas com a finalidade de padronizar os arrastos, adaptações foram necessárias de acordo com certos imprevistos, o que contribuiu para a obtenção de valores diferentes do volume filtrado para cada amostragem.

Durante o arrasto do ponto A, por exemplo, na amostragem 3 (25/02/2016) e do ponto B, na amostragem 1 (21/01/2016), correntes de lixo flutuante atingiram o trajeto semi-circular da lancha, esse fato contribuiu para o dado discrepante desses pontos quando comparado com os demais dias de amostragem. Além disso, durante essa amostragem do ponto B, houveram problemas operacionais que comprometeram a realização do arrasto em 10 minutos, sendo feito em 4

minutos. Esse fato contribuiu para o baixo valor do volume filtrado desse ponto. A combinação desses dois fatores, baixo valor do volume filtrado e presença de corrente de lixo flutuante, contribuíram para a concentração final alta para esse ponto.

Os resultados da concentração média final de microplásticos para a campanha de amostragem 1 (21/01/2016) (18 partículas m^{-3}) e 3 (25/02/2016) (11,46 partículas m^{-3}), apresentaram-se mais abundantes quando comparados com o resultado da amostragem 2 (27/01/2016) (2,67 partículas m^{-3}). Esse fato pode estar relacionado com os dados pluviométricos das datas de amostragem, pois os dias 21/01/2016 e 25/02/2016 sucederam a dias de chuva, já a amostragem do dia 27/01/2016 isso não aconteceu, conforme pode ser observado na Tabela 14 (dados pluviométricos consultados pelo INMET).

Em relação às áreas de coleta, apesar de todas as variáveis já descritas e desconsiderando o resultado discrepante do ponto A na amostragem 3 (25/02/2016), de maneira geral, pode-se dizer que o ponto B foi o mais significativo na concentração de microplásticos coletados nesse estudo. Tal ocorrência pode ser justificada por sua localização geográfica, próximo ao fluxo de embarcações do Porto do Rio de Janeiro e às sub-bacias do Canal do Mangue e do Canal do Cunha. Esses cursos d'água cortam áreas densamente povoadas e devido às práticas inadequadas de lançamento de resíduos sólidos que ocorrem nessa região, eles contribuem diretamente com a composição de microplásticos do ponto B (Ecologus-Agrar, 2005).

A concentração média total de microplásticos coletados na porção oeste da Baía de Guanabara na estação do verão de 2016 foi de 3,51 mg m^{-3} e 10,71 partículas m^{-3} . Apesar da dificuldade em comparar os dados quantitativos de diferentes trabalhos devido às variações da metodologia de coleta adotada e as peculiaridades de cada área de estudo, pode-se concluir que a concentração apresentada nessa pesquisa é relevante, o que demonstra uma grande preocupação com a área estudada (Dekiff *et al.*, 2014).

Na Tabela 16 são apresentadas as concentrações obtidas em diferentes trabalhos onde se observa que tanto o resultado obtido nesse estudo quanto o obtido por Castro *et al.* (2016), ambos realizados na Baía de Guanabara, são os que mais apresentam abundância significativa. Assim como esse estudo, Castro *et al.* (2016) também realizou amostragem do tipo arrasto horizontal nas águas superficiais da Baía de Guanabara, no entanto, suas estações de amostragem foram na enseada de Jurujuba, enquanto as desse estudo foram na porção oeste da baía.

Tabela 16. Abundância média de microplásticos coletados na superfície do oceano (Adaptado Gesamp (2015)).

| Referência | Localização | Método de Amostragem | Concentração |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Thompson et al. 2004 | Atlântico Norte | Amostras de plâncton, malha 280 µm | 0,04 – 0,05 fibras.m ⁻³ |
| Collignon et al. 2012 | Mar Mediterrâneo | Rede de plâncton, malha 333 µm | 0,116 partículas.m ⁻² 0,202 mg.m ⁻² |
| Cole et al. 2014 | Canal da mancha | Rede de plâncton, malha 200 µm | 0,27 partículas.m ⁻³ |
| Ivar do Sul et al. 2014 | Fernando de Noronha, Abrolhos e Trindade. Brasil | Rede de plâncton, malha 300 µm | 0,3 partículas.m ⁻³ |
| Lima et al. 2014 | Estuário de Goiânia, PE. Brasil | Rede de plâncton, malha 300 µm | 0,26 partículas.m ⁻³ |
| Castro 2016 | Enseada de Jurujuba. Niterói, RJ. Brasil | Rede de plâncton, malha 150 µm | 16,4 partículas.m ⁻³ |
| Esse estudo | Porção oeste da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro, RJ. Brasil | Rede de plâncton, malha 300 µm | 3,51 mg.m ⁻³ 10,71 partículas.m ⁻³ |

7.2. Fontes poluidoras

A quantidade de resíduos plásticos que entra no ambiente marinho está diretamente relacionada com a densidade populacional e a falta de gestão para a coleta de resíduos sólidos. (Eriksen *et al.*, 2014).

Segundo Andrady, Anthony L. (2011), aproximadamente 80% do lixo plástico presente no ambiente marinho é de fonte terrestre que através do despejo direto pela população, da drenagem de rios e lançamentos de esgotos atinge o oceano. Já os outros 20% correspondem às fontes marinhas, aquelas geradas pelas atividades marítimas das plataformas oceânicas, tráfego de embarcações e atividade pesqueira.

A Baía de Guanabara apresenta diversas fontes de poluição de origem antrópica, terrestres e marinhas, identificadas como responsáveis por sua contaminação por resíduos de plástico. O lixo flutuante na baía é um grande problema, tanto do ponto de vista ambiental quanto estético (Ecologus-Agrar, 2005; Franz, 2011; Eerkes-Medrano *et al.*, 2015) (Figura 29).

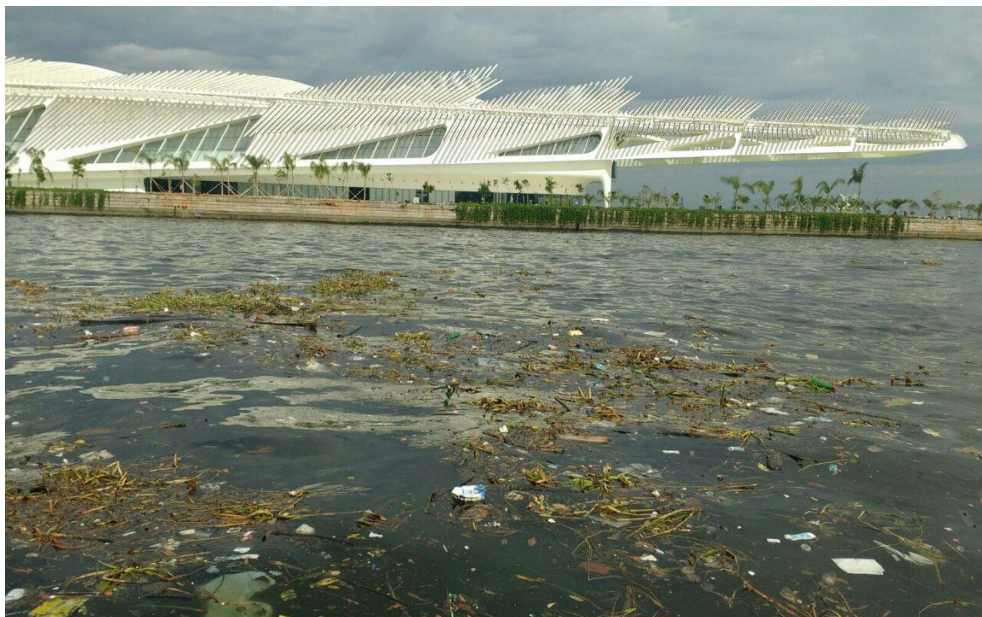


Figura 29. Imagem representativa do lixo flutuante capturada em um dia de coleta.

Entre as fontes terrestres, destacam-se os efluentes domésticos de suas bacias de drenagem, que envolve uma problemática mais complexa devido à negligência do poder público por não prover a coleta seletiva de toda região metropolitana do Rio de Janeiro, o que corresponde a cerca de 2 mil toneladas de resíduos sólidos por dia, segundo os dados de 2005 do PDRH-BG (Ecologus-Agrar, 2005). A ineficiência do manejo de resíduos sólidos nas bacias de drenagem da Baía de Guanabara, junto à falta de instrução ou bom senso da população, faz com que muitos acabem dispondo seus resíduos sólidos domésticos em terrenos baldios, rios e canais que atingem a baía, embora essa prática seja legalmente proibida (Art. 3 da Política Estadual de Resíduos Sólidos – Lei Estadual nº 4191/ 2003) (Franz, 2011).

As principais fontes marinhas de detritos plásticos na Baía de Guanabara são decorrentes do descarte de resíduos de suas atividades marítimas, que envolvem a presença de estaleiros, tráfego de navios comerciais devido à instalação dos portos do Rio de Janeiro e de Niterói, o tráfego intenso de balsas, atividades esportivas, barcos de passeios, cruzeiros turísticos, atividade pesqueira e o cultivo de mexilhões (Malta, 2005; Pereira, 2014; Castro *et al.*, 2016).

A identificação das fontes poluidoras é de extrema importância para intervir na taxa de entrada do material plástico que atinge o ambiente marinho. Dessa forma, a análise morfológica do formato da partícula de microplástico, junto à identificação química do polímero, são informações relevantes para auxiliar na elucidação de sua origem.

A análise morfológica do tipo de material encontrado nesse estudo revelou a presença de 7 principais categorias de microplásticos que foram identificadas em quantidades significativas em praticamente todas as amostragens. A Figura 30 representa a abundância dessas categorias para cada dia de amostragem e ponto de coleta.

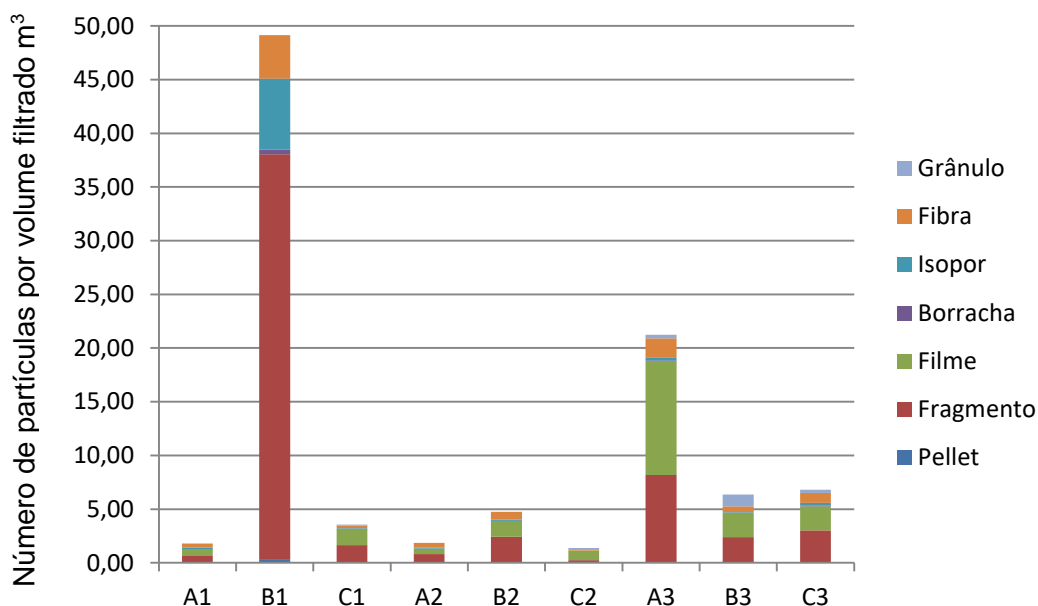


Figura 30. Representação da abundância dos tipos de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações.

A categoria fragmento, como pode ser observada no gráfico da Figura 30, foi a mais abundante, representando $44,3 \pm 9,3\%$ da quantidade de microplásticos categorizados nesse estudo. Essa categoria classifica-se como microplástico secundário, resultante da fragmentação de plásticos maiores. O critério adotado para a classificação dessa categoria foi a sua geometria irregular, que apresentou bordas pontiagudas em algumas amostras, sugerindo sua fragmentação recente, e bordas arredondadas, indícios de seu maior tempo de exposição que

devido às ações químicas e mecânicas do meio foram sendo polidas (Derraik, 2002b; Doyle *et al.*, 2011).

A análise por FT-IR (ATR) da categoria fragmento indicou que esses detritos são formados pelos polímeros PE e PP. Esses polímeros são amplamente utilizados na fabricação de embalagens de alimentos, brinquedos, para-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, contentores, tubulações, artefatos domésticos de uso geral, entre outros (Mano, 2001; Abiplast, 2015; Becerra, 2015). Dessa forma, a investigação do tipo de artefato que deu origem ao fragmento coletado é bem complexa, devido às inúmeras possibilidades. Porém, a predominância dessa categoria reflete um cenário já esperado para uma região com alta densidade demográfica e ineficiente sistema de gerenciamento de resíduos (Stolte *et al.*, 2015).

Quanto às características morfológicas, a categoria fragmento apresentou-se bem heterogênea com diferenças quanto à coloração e a dureza do material, sendo, portanto, sub-categorizada em fragmento flexível, fragmento parcialmente flexível e fragmento rígido. O resultado dos espectros para as amostras de fragmento flexível foi de PE, para fragmento parcialmente flexível polipropileno PP e para fragmento rígido PE e PP, o que sugere que o PE identificado nas amostras de baixa dureza seja o PEBD e o PE identificado nas amostras de maior dureza seja o PEAD.

A obtenção dos polímeros PEBD e PEAD pela indústria plástica ocorre por diferentes mecanismos de polimerização, o que resulta em densidade, estruturas químicas e cristalinidades diferentes, sendo, o PEBD de estrutura ramificada e de baixa cristalinidade e o PEAD de estrutura linear e alta cristalinidade, propriedades responsáveis por conferir maior dureza ao material (Mano, 2001). Para uma análise mais conclusiva, seria conveniente realizar o estudo do padrão de difração de raios-X das amostras para conhecer sua estrutura cristalina, no entanto, pode-se estimar que as diversas partículas encontradas dentro dessa categoria tenham sido fragmentadas por artefatos produzidos por PEBD, PEAD e PP.

A categoria filme também apresentou um resultado quantitativo expressivo, que correspondeu a $33,7 \pm 10,1\%$ do total de microplásticos identificados (Figura 17- 3). O critério adotado para a classificação dessa categoria foi a flexibilidade e espessura do material (Ogi e Fukumoto, 2000). Essa categoria, assim como a categoria fragmentos, também apresenta geometria irregular, diferindo os filmes dos fragmentos apenas quanto à maior flexibilidade e à menor espessura de suas partículas. A análise da composição química da categoria filme revelou tratar-se do polímero PE. Essa informação somada às suas características morfológicas sugere, com maior convicção, que a categoria em questão é o plástico filme proveniente da fragmentação do descarte de embalagens de alimentos (bandejas de frios, carnes) e sacolas de supermercado, sendo, portanto, definida como microplástico secundário. Adicionalmente, devido à baixa dureza do material, pode-se concluir que o PE identificado é o PEBD, comumente aplicado para os devidos fins (Mano, 2001).

A categoria borracha classificada como microplástico secundário, apresentou resultado do espectro para o polímero PU (Figura 16- 4). O resultado quantitativo dessa categoria foi o menos abundante, representando somente $0,62 \pm 0,6\%$ do total de microplásticos categorizados. Esse fato pode ser justificado pela densidade do material que é superior à densidade da água do mar, sendo, portanto mais comumente encontrado na coluna d' água e não na superfície, local onde foram realizados os arrastos.

Outra observação pertinente foi a de que o resultado quantitativo do número de partículas coletadas para a categoria borracha foi de 11, 1 e 15 unidades de partículas para as amostragens 1 (21/01/2016), 2 (27/01/2016) e 3 (25/02/2016), respectivamente, e os dias que sucederam dias de chuva apresentaram um número de partículas de borracha superior. A presença da categoria borracha na superfície da água da baía pode ser explicada por uma possível ressuspensão de materiais mais densos, ocasionada pelo efeito de correntes de fundo, que são induzidas por fenômenos meteorológicos (Bergamo, 2006; Andrady, Anthony L., 2011; Cole, Matthew *et al.*, 2011).

Quanto à investigação da origem do material da categoria borracha, de acordo com a identidade do polímero (PU) e as características morfológicas dos detritos, pode-se supor que a sua origem seja da fragmentação de produtos como preservativos ou luvas de proteção hospitalar (Cangemi *et al.*, 2009).

Os microplásticos classificados como fibras foram aqueles de geometria cilíndrica alongada (Figura 16- 6.2.1 e Figura 17- 6.1.1, 6.2.2 e 6.1.2), sendo os fios uma sub-categoria para os de menor espessura e os filamentos uma sub-categoria para os de maior espessura (Ogi e Fukumoto, 2000). O resultado quantitativo dessa categoria foi de $12,7 \pm 2,5\%$ do total de microplásticos categorizados. A classificação dessa categoria tanto pode ser microplástico primário quanto secundário. Segundo Browne, M. A. *et al.* (2011) as fibras plásticas microscópicas utilizadas na confecção de vestuários podem ser liberadas do tecido sintético durante o procedimento da lavagem na máquina e atingir o ambiente aquático, sendo essa, portanto uma possibilidade da fonte poluidora para esse microplástico primário. Outra possibilidade seria a classificação desse material como microplástico secundário, nesse caso proveniente da fragmentação de redes de pesca descartadas no mar através da atividade pesqueira que ocorre na Baía de Guanabara (Malta, 2005; Andrady, Anthony L., 2011; Murray e Cowie, 2011). A análise dos espectros dessa categoria indicou os polímeros PE e PP, ambos aplicados na indústria têxtil e também na fabricação das redes de pesca.

Os grânulos (Figura 16- 7) categorizados nesse estudo foram os microplásticos de dimensão bem inferior quando comparados com as demais categorias, apresentando sua distribuição na classe de tamanho inferior a 2 mm e predominantemente na classe inferior a 1 mm. Os resultados dos espectros indicaram os polímeros PE e PP. A quantidade dessa categoria foi de $4,3 \pm 3,5\%$ do total de microplásticos identificados nesse estudo. A classificação dessa categoria gerou dúvidas durante a sua triagem, pois sua geometria irregular com bordas arredondadas pode ser resultado de sucessivas fragmentações que resultou nessas micro-partículas bem reduzidas, podendo, dessa forma, ser pertencente à

categoria fragmentos e classificada como microplástico secundário (Doyle *et al.*, 2011). Porém, os microplásticos de tamanho inferior a 1 mm, de formato irregular e identificados como PE também foram relatados como partículas abrasivas na formulação de produtos cosméticos por diversos estudos, sendo, portanto, classificados como fonte primária (Zitko e Hanlon, 1991; Fendall e Sewell, 2009; Leslie, 2014; Napper *et al.*, 2015).

A categoria isopor (Figura 17- 5), nomenclatura popular para o polímero poliestireno expandido (EPS) que foi confirmado na análise do espectro, representou $4,0 \pm 3,5\%$ do total de microplásticos identificados. O principal uso desse material é como embalagem de proteção e no isolamento térmico (Tessari, 2006). Sua classificação é como microplástico secundário. Algumas possíveis vias de entrada desse material para a baía pode ser tanto o aporte através de rios de embalagens de alimentos descartadas pela população, assim como o aporte direto na baía de caixas e embalagens de isopor usado por pescadores e outros usuários de embarcações de recreação e até mesmo a utilização desse material como bóias para limitação de algumas áreas na baía.

A categoria pellet (Figura 15- 1) é referente às esferas produzidas pela indústria transformadora para serem utilizadas como matérias primas para a produção de objetos plásticos maiores (Pereira, 2014). A entrada dessas partículas no ambiente marinho ocorre através do escoamento por drenagem do descarte inadequado de etapas de processos industriais e através da perda acidental durante o seu transporte marítimo, sendo encontradas nas proximidades de portos, complexos industriais e no oceano (Mato, Yukie *et al.*, 2001; Ogata *et al.*, 2009).

A ocorrência de pellet no presente estudo foi nos pontos de coleta B e C nas amostragens 1 (21/01/2016) e 3 (25/02/2016), respectivamente, sendo a quantidade coletada no ponto B a mais abundante, o que pode estar relacionado com a sua proximidade do Porto do Rio de Janeiro que segundo Pereira (2014) realiza atividades de importação e exportação de pellets de PE.

O polímero identificado para a categoria pellet foi o PE e a sua abundância apresentou-se inferior a 1% do total de microplásticos categorizados nesse estudo. Um resultado semelhante a esse foi relatado por Castro *et al.* (2016) em estudo na enseada de Jurujuba, localizada na porção sudeste da Baía de Guanabara. A baixa ocorrência desse material pode estar relacionada com o aumento de microplásticos por fonte secundária nas últimas décadas que são mais abundantes que os de fonte primária (Ryan, P. G. *et al.*, 2009; Do Sul *et al.*, 2014).

De maneira geral, pode-se dizer que os microplásticos secundários identificados nesse estudo, através da análise qualitativa, foram os mais significativos, o que pode presumir que o lançamento do resíduo plástico doméstico seja a principal fonte poluidora na composição de microplásticos presentes nas águas superficiais da Baía de Guanabara.

7.3.

Preocupação com a biota

A presença de detritos plásticos no ambiente marinho representa uma grande ameaça para a biota devido à sua abundância, distribuição e persistência (Gall e Thompson, 2015). Entre os efeitos desses detritos para os organismos marinhos destacam-se:

- i) o aprisionamento e potencial de dispersão de espécies biológicas para outros habitats, o que pode causar um desequilíbrio para o ecossistema (Derraik, 2002b);
- ii) riscos físicos, quando ingeridos, pois a presença de detritos plásticos pode causar obstrução do trato digestivo, impedindo a passagem do alimento, levando o animal à desnutrição ou sufocamento (Moore, C. J., 2008; Cauwenberghe *et al.*, 2015);
- iii) possível transporte de outros contaminantes antrópicos para os organismos que interagem com esses detritos que incluem os POPs adsorvidos a superfície do plástico, ou até mesmo os

aditivos plastificantes empregados na fabricação do material que possam ser lixiviados (Talsness *et al.*, 2009; Teuten, Emma L *et al.*, 2009; Cole, M. *et al.*, 2011);

As partículas de microplástico, em especial, são motivo de grande preocupação, pois devido ao tamanho reduzido, elas se tornam disponíveis para uma grande variedade de organismos na base da cadeia trófica, além de possuírem maior superfície de contato para adsorção de contaminantes presentes no ambiente marinho em comparação com partículas maiores (Thompson, 2006; Browne *et al.*, 2008; Colabuono *et al.*, 2010; Eerkes-Medrano *et al.*, 2015).

A Baía de Guanabara, apesar de ser considerado um dos ambientes costeiros mais degradados do país, devido ao seu alto grau de eutrofização antrópica (Coelho, 2007; Soares-Gomes *et al.*, 2016) ainda abriga um ecossistema de considerável biodiversidade, tanto no sistema pelágico quanto no bentônico (Ecologus-Agrar, 2005; Alonso, 2014).

Os organismos que compõem o plâncton (animais e vegetais encontrados na água, com pouca ou nenhuma capacidade de locomoção) podem ser classificados, entre outros aspectos, pelo seu tamanho Tabela 17.

Tabela 17. Classes de tamanho do plâncton. Adaptado de Frias (2010).

| Escala | Grupo |
|---------------|---------------|
| > 20 cm | Megaplâncton |
| 2 – 20 cm | Macroplâncton |
| 0,2 – 20 mm | Mesoplâncton |
| 20 – 200 µm | Microplâncton |
| 2 – 20 µm | Nanoplâncton |
| 0,2 – 2 µm | Picoplâncton |
| < 0,2 µm | Fentoplâncton |

Essa classificação dos organismos marinhos por tamanho permite enfatizar a preocupação com a entrada de detritos plásticos no ambiente marinho. Os fragmentos maiores atingem organismos que ocupam níveis mais elevados na cadeia trófica, que também são maiores, como peixes, aves, tartarugas, entre outros animais aquáticos. Já os fragmentos menores, os microplásticos, são capazes de atingir mais organismos marinhos e desde o menor nível trófico.

Na Baía de Guanabara, os resultados do presente estudo demonstram essa preocupação, pois as partículas inferiores a 1 mm foram as mais abundantes em grande parte das amostragens, indicando a média de $34 \pm 9,6\%$ das 6 classes de tamanho categorizadas (Figura 31). Portanto, o plâncton presente na baía está exposto ao microplástico e pode estar acumulando essas partículas. Assim, o resultado desse trabalho justifica a necessidade de investigar em maiores detalhes a interação, na Baía de Guanabara, entre organismos planctônicos e microplásticos.

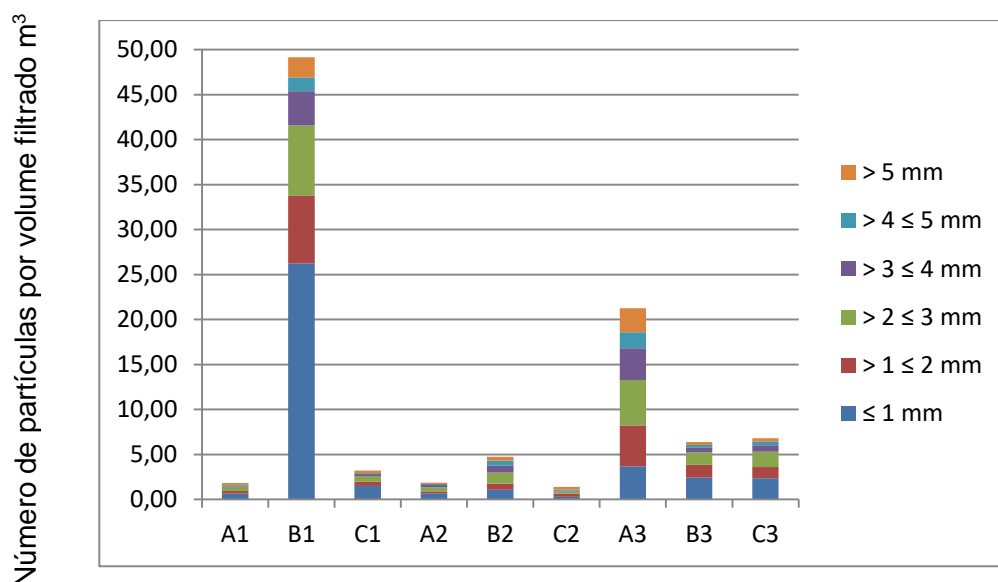


Figura 31. Representação da abundância das classes de tamanho de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações.

Alguns pesquisadores já relataram que organismos de diferentes tamanhos estão sendo afetados pela contaminação com microplásticos (Thompson, R. C. *et al.*, 2004; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Lu *et al.*, 2016).

O estudo dirigido por Cole *et al.* (2013) demonstrou, através da técnica de microscopia de fluorescência a capacidade do zooplâncton em ingerir grânulos de PS de tamanho entre 1,7 a 30,6 μm após 24 horas de exposição, e que a ingestão desses detritos impactou negativamente na função metabólica desses organismos.

Em 2010, Boerger *et al.* (2010) em seu estudo com diferentes espécies de peixes coletados na coluna d'água do giro subtropical do Pacífico Norte revelou que aproximadamente 35% das espécies analisadas apresentaram em seu material estomacal resultado positivo para contaminação por microplásticos. Outro exemplo é de Murray e Cowie (2011), que relataram a presença de fibras plásticas no aparelho digestivo de 62% dos pequenos peixes analisados. Essas fibras plásticas foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia de espalhamento Raman como PE e PP que segundo os pesquisadores, possam ser oriundas de redes de pesca descartadas no ambiente aquático.

Até o momento, sabe-se que o efeito da ingestão de plástico por organismos marinhos pode ocasionar no comprometimento da taxa de ingestão de alimento por esses animais que têm seu canal alimentar obstruído devido à ingestão de detritos plásticos. Isso pode provocar a desnutrição e conseqüentemente alterações hormonais que colocam em risco a reprodução e taxa de crescimento do animal (Gregory, Murray R, 2009; Colabuno *et al.*, 2010; Hammer *et al.*, 2012; Wright *et al.*, 2013). No entanto, há uma lacuna no conhecimento científico quanto à interação bioquímica do detrito plástico com os organismos que os ingerem. Estudos adicionais também são necessários para determinar o tempo de residência desses detritos no trato digestivo dos animais, pois não se sabe em profundidade se o plástico permanece no aparelho digestivo do animal por toda sua vida ou se são eliminados (Thompson, R. C. *et al.*, 2009; Boerger *et al.*, 2010; Cole, M. *et al.*, 2011).

Acredita-se que o plástico seja bioquimicamente inerte. Porém, a grande preocupação da comunidade científica, sobre a contaminação por microplásticos, está no seu potencial em transportar substâncias tóxicas presentes na água contaminada e que são facilmente adsorvidas à sua superfície hidrofóbica e também os aditivos químicos empregados no plástico que podem ser lixiviados para os organismos marinhos, como por exemplo, os ftalatos e bisfenol A que já tiveram seus efeitos endócrinos comprovados comprometendo a saúde humana (Mato, Y. *et al.*, 2001; Teuten *et al.*, 2007; Talsness *et al.*, 2009; Thompson, R. C. *et al.*, 2009).

Diversos estudos comprovaram a presença de POPs adsorvidos à superfície de fragmentos plásticos e pellets expostos ao ambiente marinho (Mato, Yukie *et al.*, 2001; Rios *et al.*, 2007; Endo *et al.*, 2013). O estudo realizado por Colabuono (2011) com albatrozes e pétreais, aves oceânicas, indicou a contaminação dessas por ambos contaminantes: os plásticos e POPs. Dos tecidos dos indivíduos estudados, 100% apresentaram resultado positivo para a contaminação por POP que segundo a autora, acredita ser proveniente da transferência do plástico que também foi identificado no material estomacal dessas aves e com resultado positivo para os POPs adsorvidos a sua superfície.

Os microplásticos identificados nesse estudo apresentam uma preocupação quanto ao transporte de POPs para os organismos que com eles possam interagir na Baía de Guanabara. A baía abriga um complexo industrial em seu entorno que contribui com o lançamento de efluentes industriais que contamina suas águas com diversos tipos de componentes tóxicos (De Souza *et al.*, 2008). Esses contaminantes podem ser adsorvidos à superfície dos detritos plásticos ali presentes e ao interagir com os organismos marinhos, podem bioacumular e biomagnificar na cadeia trófica (Derraik, 2002b; Teuten, E. L. *et al.*, 2009).

A investigação de POP adsorvidos aos microplásticos não foi feita nesse estudo, no entanto, a categorização quanto ao critério coloração sim e segundo Endo *et al.* (2005), essa classificação fornece informações a respeito da adsorção de POP. Em seu estudo com amostras de pellets coletadas em praia, as resinas de coloração envelhecida foram as que

apresentaram maior concentração de PCB adsorvidos quando comparadas com as resinas coloridas e incolores.

Os resultados para a categorização por cor desse estudo indicaram $13,4 \pm 11,7\%$ de partículas classificadas como envelhecidas, o que sugere que essas partículas podem ter POPs adsorvidos a sua superfície (Endo *et al.*, 2005). A categoria colorida foi a mais abundante apresentando $41,3 \pm 0,7\%$ do total de partículas de microplásticos analisadas, o que indica que os corantes presentes nas partículas de microplásticos coletadas na baía contribuem como mais um tipo de substância sintética disponível para interagir com a biota. O gráfico exposto na Figura 32 ilustra o resultado quantitativo para todos os pontos e amostragens quanto à análise morfológica por coloração.

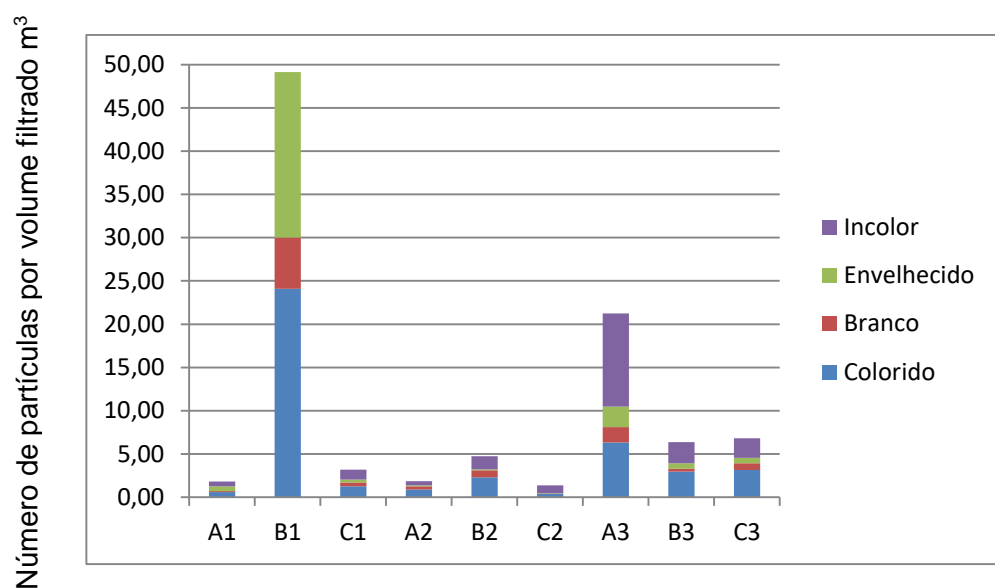


Figura 32. Representação da abundância por cores de microplásticos coletados nas diferentes amostragens e estações.

8

Considerações finais

O trabalho desenvolvido possibilitou a implementação no LABMAM da PUC-Rio de procedimento de coleta, separação, classificação e caracterização de partículas de microplásticos em águas marinhas. A metodologia desenvolvida foi aplicada em um estudo de caso na Baía de Guanabara, o que possibilitou realizar as seguintes considerações:

- Os resultados obtidos nesse estudo mostraram a ocorrência de microplásticos nas águas superficiais das porções noroeste e sudoeste da Baía de Guanabara. A concentração média encontrada ($10,7 \pm 7,7$ unidades de partículas por metro cúbico) revelou que a baía situa-se entre as mais contaminadas por microplásticos em comparação com ambientes similares.
- Os polímeros mais abundantes entre as partículas de microplásticos encontradas foram o PE e o PP, segundo caracterização feita por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR).
- A concentração de microplásticos difere entre as amostragens e estações, o que demonstra que para observação de uma tendência na distribuição dessas partículas mais amostragens seriam necessárias. Mas, de maneira geral, a estação B foi a mais significativa na concentração de microplásticos coletados nesse estudo, provavelmente devido à influência das sub-bacias do Canal do Mangue e do Canal do Cunha que desaguam na região.
- Na porção oeste da Baía de Guanabara a ocorrência de microplásticos com dimensões inferiores a 1 mm foi predominante. Em função do tamanho reduzido dessas partículas os organismos de níveis tróficos inferiores, tanto pelágicos quanto bentônicos, estão potencialmente expostos à ingestão de microplásticos. Efluentes domésticos contaminados com microplásticos primários, oriundos do uso

de produtos de higiene pessoal e de beleza, e/ou a fragmentação acentuada de resíduos plásticos de tamanho maior são as fontes potenciais que podem explicar a dimensão das partículas encontradas.

- A categoria fragmentos foi a mais representativa nesse estudo. As partículas dessa categoria são consideradas microplásticos secundários e, portanto, a sua presença nas águas da baía decorre da falta crônica de manejo de resíduos sólidos nos municípios da região hidrográfica da Baía de Guanabara.

- A análise quantitativa pelo método da contagem de partículas se demonstrou mais útil, quando otimizada pelo processamento digital de imagem em relação à análise quantitativa por gravimetria. O resultado reportado em unidades de partículas desconsidera as diferenças de densidade para cada tipo de categoria, sendo, portanto, o mais conveniente para efeito comparativo dos dados quantitativos.

- A metodologia adotada nesse trabalho para separar as partículas de microplásticos dos resíduos coletados nas águas superficiais da Baía de Guanabara foi eficiente. Mas a utilização de um maior número de peneiras com diferentes malhas na etapa da peneiração via úmida seria de grande utilidade para já facilitar a etapa da triagem dos microplásticos pelo critério tamanho.

- A realização de outras amostragens no período da seca seria pertinente para comparação das variações sazonais.

- O estudo investigativo sobre o papel do plástico como fonte de transferência de poluentes orgânicos persistentes para animais marinhos seria de grande importância para se obter respostas mais conclusivas sobre o efeito desse contaminante para a biota.

9

Referências bibliográficas

ABIPLAST. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico**: 1-40 p. 2015.

ALONSO, A. L. F. **Avaliação de microplásticos em praias da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ, Brasil**. 2014. UERJ

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

ARTHUR, C.; BAKER, J.;BAMFORD, H. **Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008**. 2009

AZZARELLO, M. Y.;VAN VLEET, E. S. Marine birds and plastic pollution. **Marine Ecology Progress Series**, v. 37, p. 295-303, 1987.

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

BAPTISTA NETO, J. A. TOMÁS PEIXOTO, C.S. SMITH, B. J. MCALISTER, J. J. PATCHINEELAM, S. M. PATCHINEELAM, S. R. FONSECA, E. M. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 4, p. 1317-1327, 2013.

BARBOZA, L. G. A.;GIMENEZ, B. C. G. Microplastics in the marine environment: Current trends and future perspectives. **Marine Pollution Bulletin**, v. 97, n. 1–2, p. 5-12, 2015.

BARNES, D. K. A. GALGANI, F. THOMPSON, R. C. BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, v. 364, n. 1526, p. 1985-1998, 2009.

BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD Antes e Após Envelhecimento em Diferentes Meios e Condições**. 2015. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

BERGAMO, A. L. **Características Hidrográfica, da Circulação e dos Transportes de Volume e Sal na Baía de Guanabara (RJ): Variações Sazonais e Moduladas pela Maré**. 2006. Tese Oceanografia Física, Universidade de São Paulo

BESSELING, E. WEGNER, A. FOEKEMA, E. M. VAN DEN HEUVEL-GREVE, M. J. KOELMANS, A. A. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). **Environmental Science & Technology**, v. 47, 2013.

BILA, D. M.;DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 651, 2007.

BOERGER, C. M. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, 2010.

BROWNE, M. A. CRUMP, P. NIVEN, S. T. TEUTEN, E. TONKIN, A. GALLOWAY, T. THOMPSON, R. C. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 21, 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). **Environ Sci Technol**, v. 42, 2008.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T.;THOMPSON, R. Microplastic—an emerging contaminant of potential concern? **Integrated environmental assessment and Management**, v. 3, n. 4, p. 559-561, 2007.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. D.;CLARO, N. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Quim. Nova Esc**, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CARPENTER, E. J.; SMITH, K. Plastics on the Sargasso Sea surface. **Science**, v. 175, n. 4027, p. 1240-1241, 1972.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, n. 4, p. 587-598, 2004.

CASTRO, R. O. **Avaliação dos microplásticos encontrados na enseada de Jurujuba, Niterói, RJ, Brasil**. 2016. Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense

CASTRO, R. O. SILVA, M. L. MARQUES, M. R. C. DE ARAÚJO F. V. Evaluation of microplastics in Jurujuba Cove, Niterói, RJ, Brazil, an area of mussels farming. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 555-558, 2016.

CAUWENBERGHE, L. CLAESSENS, M. VANDEGEHUCHTE, M. B. JANSSEN, C. R. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. **Environ Pollut**, v. 199, 2015.

CHESHIRE, A. ADLER, E. BARBIÈRE, J. COHEN, Y. EVANS, S. JARAYABHAND, S. JEFTIC, L. JUNG, R. KINSEY, S. KUSUI, E. T. UNEP/IOC Guidelines on survey and monitoring of marine litter. 2009.

COELHO, V. **Baía de Guanabara: uma história de agressão ambiental**. Casa da Palavra, 2007. ISBN 8577340767.

COLABUONO, F. I. **Poluentes orgânicos persistentes e ingestão de plásticos em albatrozes e petréis (Procellariiformes)**. 2011. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo

COLABUONO, F. I.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. **Mar Pollut Bull**, v. 60, n. 4, p. 630-4, 2010.

COLE, M. LINDEQUE, P. FILEMA, E. HALSBAND, C. GOODHEAD, R. MOGER, J. GALLOWAY, T. S. Microplastic ingestion by zooplankton. **Environmental Science Technology**, v. 47, 2013.

COLE, M. LINDEQUE, P. HALSBAND, C. GALLOWAY, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2588-2597, 2011.

COLLIGNON, A. HECQ, J. H. GALGANI, F. VOISIN, P. COLLARD, F. GOFFART, A. Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. **Mar Pollut Bull**, v. 64, 2012.

COLLIGNON, A. HECQ, J. H. GALGANI, F. COLLARD, F. GOFFART, A. Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean-Corsica). **Mar Pollut Bull**, v. 79, n. 1-2, p. 293-8, 2014.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; LUIZ, C. de Santa Maria, Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Ciência e Tecnologia**, v. 13, 2003.

CÓZAR, A. ECHEVARRÍA, F. GONZÁLEZ-GORDILLO, J. I. IRIGOIEN, X. UBEDA, B. HERNÁNDEZ-LEÓN, S. Plastic debris in the open ocean. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 28, p. 10239-10244, 2014.

CRUZ-PINTO, J.; CARVALHO, M.; FERREIRA, J. The kinetics and mechanism of polyethylene photo-oxidation. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 216, n. 1, p. 113-133, 1994.

DA COSTA, J. P. SANTOS, P. S. M. DUARTE, A. C. ROCHA-SANTOS, T. (Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects. **Science of The Total Environment**, v. 566–567, p. 15-26, 2016.

DA SILVA AMADOR, E. **Bacia da Baía de Guanabara: características geoambientais, formação e ecossistemas**. Interciência, 2012. ISBN 8571932603.

DA SILVA SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

DE ARAÚJO, J. F.; VOLPATO, N.; DE CAMARGO BELTRÃO, P. A. ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO MOLDADO POR INJEÇÃO EM INSERTOS DE RESINAS. 2010.

DE CARVALHO, D. G.;BAPTISTA NETO, J. A. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Ocean & Coastal Management**, v. 128, p. 10-17, 2016.

DE SOUZA, A. S. TORRES, J. P. M. MEIRE, R. O. NEVES, R. C. COURI, M. S. SEREJO, C. S. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**, v. 73, n. 1, p. S186-S192, 2008.

DEKIFF, J. H. REMY, D. KLASMEIER, J. FRIES, E. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 248-256, 2014.

DERRAIK, J. G. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, 2002.

DI BENEDITTO, A. P.;AWABDI, D. R. How marine debris ingestion differs among megafauna species in a tropical coastal area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 88, n. 1-2, p. 86-90, 2014.

DO SUL, J. A. I.; COSTA, M. F.;FILLMANN, G. Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the Western Tropical Atlantic Ocean. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 7, p. 2004, 2014.

DOYLE, M. J. WATSON, W. BOWLIN, N. M. SHEAVLY, S. B. Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. **Marine Environmental Research**, v. 71, n. 1, p. 41-52, 2011.

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

ECOLOGUS-AGRAR, P.-B. C. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara: Relatório Final-Síntese**. JANEIRO, G. D. E. D. R. D. 2005.

EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.;ALDRIDGE, D. C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats,

identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, v. 75, p. 63-82, 2015.

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, n. 10, p. 1103-1114, 2005.

ENDO, S.; YUYAMA, M.; TAKADA, H. Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. **Marine Pollution Bulletin**, v. 74, n. 1, p. 125-31, 2013.

ERIKSEN, M. LEBRETON, L. C. M. CARSON, H. S. THIEL, M. MOORE, C. J. BORERRO, J. C. GALGANI, F. RYAN, P. G. PEISSER, J. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. **PloS one**, v. 9, n. 12, p. e111913, 2014.

FARIA, A. U. D.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradation of Polypropylene (PP), Poly (3-hydroxybutyrate)(PHB) Films and PP/PHB Blend by Microorganisms from Atibaia River. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

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

FISNER, M. TANIGUCHI, S. MOREIRA, F. BICEGO, M. C. TURRA, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: variability in the concentration and composition at different sediment depths in a sandy beach. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1-2, p. 219-26, 2013.

FISTAROL, G. O. COUTINHO, F. H. MOREIRA, A P. B. VENAS, T. CÁNOVAS, A. DE PAULA JR, S. E. M. COUTINHO, R. DE MOURA, R. L. VALENTIN, J. L. TENENBAUM, D. R. Environmental and sanitary conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Frontiers in microbiology**, v. 6, p. 1232, 2015.

FRANZ, B. **O Lixo flutuante em regiões metropolitanas costeiras no âmbito de políticas públicas: o caso da cidade do Rio de Janeiro**. 2011. Universidade Federal do Rio de Janeiro

FRIAS, J.; MARTINS, J.;SOBRAL, P. **Investigação sobre detritos marinhos plásticos em Portugal continental.** Revista da Gestão Costeira Integrada. Portugal: 145-148 p. 2011.

FRIAS, J. P. Microplásticos o presente envenenado. **Dissertação de Mestrado**, 2010.

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

GESAMP. Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: A Global Assessment. **Rep. Stud. GESAMP**, v. 90, p. 96, 2015.

GILFILLAN, L. R. OHMAN, M. D. DOYLE, M. J. WATSON, W. Occurrence of plastic micro-debris in the southern California Current system. **Cal. Coop. Ocean. Fish.**, v. 50, p. 123-133, 2009.

GOLDBERG, E. D. Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4, p. 152-158, 1995.

GOLDSTEIN, M. C.; ROSENBERG, M.;CHENG, L. Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. **Biol Lett**, v. 8, 2012.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social Solid urban waste: socio-environmental impacts and prospects for sustainable management with social inclusion. 2012.

GREGORY, M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2013-2025, 2009.

GROOVER, M. P. **Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.** Pearson Educación, 1997. ISBN 9688808466.

HAMMER, J.; KRAAK, M. H.;PARSONS, J. R. Plastics in the marine environment: the dark side of a modern gift. In: (Ed.). **Reviews of environmental contamination and toxicology**: Springer, 2012. p.1-44.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos: projetos e princípios básicos.** Artliber, 2004. ISBN 8588098180.

HARRISON, J. P.; OJEDA, J. J.; ROMERO-GONZÁLEZ, M. E. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. **Science of The Total Environment**, v. 416, p. 455-463, 2012.

HATJE, V.; COSTA, M. F. D.; CUNHA, L. C. D. Oceanografia e química: unindo conhecimentos em prol dos oceanos e da sociedade. 2013.

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, 2012.

HOLM, P.; SCHULZ, G.; ATHANASOPOULU, K. Meeresverschmutzung der neuen Art: Mikroplastik—ein unsichtbarer Störenfried. **Biol unserer Zeit**, v. 43, 2013.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P.; KENNEDY, C. Waste production must peak this century. **Nature**, v. 502, n. 7473, p. 615-617, 2013.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. Plastic pollution risks in an estuarine conservation unit. **Journal of Coastal Research**, v. 65, n. sp1, p. 48-53, 2013.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. **Environ Pollut**, v. 185, p. 352-64, 2014.

IVAR DO SUL, J. A. COSTA, M. F. BARLETTA, M. CYSNEIROS, F. J. A. Pelagic microplastics around an archipelago of the Equatorial Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 75, n. 1–2, p. 305-309, 2013.

IVAR DO SUL, J. A. SANTOS, I. R. FRIEDRICH, A. C. MATTHIENSEN, A. FILLMANN, G. Plastic Pollution at a Sea Turtle Conservation Area in NE Brazil: Contrasting Developed and Undeveloped Beaches. **Estuaries and Coasts**, v. 34, n. 4, p. 814-823, 2011.

JAMBECK, J. R. GEYER, R. WILCOX, C. SIEGLER, T. R. PERRYMAN, M. ANDRADY, A. NARAYAN, R. LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768-771, 2015.

KANIAPPAN, K.; LATHA, S. Certain Investigations on the formulation and characterization of polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends. **Int. J. Chem. Tech. Res**, v. 3, n. 2, p. 708-717, 2011.

KENNISH, M. J. **Pollution impacts on marine biotic communities**. CRC Press, 1997. ISBN 0849384281.

KJERFVE, B. RIBEIRO, C. H. A. DIAS, G. T. M. FILIPPO, A. M. DA SILVA QUARESMA, V. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 17, n. 13, p. 1609-1643, 1997.

KOELMANS, A. A. GOUIN, T. THOMPSON, R. C. WALLACE, N. ARTHUR, C. Plastics in the marine environment. **Environ Toxicol Chem**, v. 33, 2014.

LAGARDE, F. OLIVIER, O. ZANELLA, M. DANIEL, P. HIARD, S. CARUSO, A. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. **Environmental Pollution**, v. 215, p. 331-339, 2016.

LAIST, D. W. Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 6, p. 319-326, 1987.

LAW, K. L. MORÈT-FERGUSON, S. MAXIMENKO, N. A. PROSKUROWSKI, G. PEACOCK, E. E. HAFNER, J. REDDY, C. M. Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. **Science**, v. 329, n. 5996, p. 1185-1188, 2010.

LAZZARI, L. **Fluxo de nutrientes inorgânicos dissolvidos e hidrocarbonetos no MPS na Baía de Guanabara durante ciclo de maré**. 2012. Dissertação Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

LESLIE, H. Review of Microplastics in Cosmetics. Scientific background on a potential source of plastic particulate marine litter to support decision-making. **IVM Institute for Environmental Studies for Dutch Ministry of**

Infrastructure and the Environment. Available from: [http://www. ivm. vu. nl/en/Images/Plastic ingredients in Cosmetics](http://www.ivm.vu.nl/en/Images/Plastic%20ingredients%20in%20Cosmetics), p. 07-2014, 2014.

LIMA, A. L. C. D. **Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs). Estudo de caso: Baía de Guanabara.** 1996. Dissertação Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

LIMA, Â. M. F. Estudo da cadeia produtiva do Polietileno Tereftalato (PET) na Região Metropolitana de Salvador como subsídio para análise do ciclo de vida. **Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.**

LOBELLE, D.;CUNLIFFE, M. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 1, p. 197-200, 2011.

LOPES, W. A.;FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LU, Y. ZHANG, Y. DENG, Y. JIANG, W. ZHAO, Y. GENG, J. DING, L. REN, H. Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 7, p. 4054-4060, 2016.

LUSHER, A. Microplastics in the Marine Environment: Distribution, Interactions and Effects. In: BERGMANN, M.;GUTOW, L., *et al* (Ed.). **Marine Anthropogenic Litter**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p.245-307. ISBN 978-3-319-16510-3.

LUSHER, A. L. HERNANDEZ-MILIAN, G. O'BRIEN, J. BERROW, S. O'CONNOR, I. OFFICER, R. Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: the True's beaked whale *Mesoplodon mirus*. **Environ Pollut**, v. 199, 2015.

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

MALTA, F. S. **ESTUDO DE CORRENTES DE MARÉ DO COMPLEXO ESTUARINO DA BAÍA DE GUANABARA - RJ.** 2005. Tese Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro

MANO, E. B. **Introdução a polímeros.** Edgar Blücher, 2001. ISBN 8521202474.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Identificação de plásticos, borrachas e fibras.** Edgard Blucher, 2000. ISBN 8521202849.

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

MASURA, J. BAKER, J. FOSTER, G. ARTHUR, C. HERRING, C. **Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.** CENTER FOR URBAN WATERS, U. O. W., TACOMA WA; DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY, G. M. U., FAIRFAX VA, *et al* 2015.

MATO, Y. HERNANDEZ-MILIAN, G. O'BRIEN, J. BERROW, S. O'CONNOR, I. OFFICER, R. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 2, p. 318-324, 2001.

MCCARTHY, S. J. MEIJS, G. F. MITCHELL, N. GUNATILAKE, P. A. HEATH, G. BRANDWOOD, A. SCINDHELM, K. In-vivo degradation of polyurethanes: transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy. **Biomaterials**, v. 18, n. 21, p. 1387-1409, 1997.

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

MORET-FERGUSON, S. LAW, K. L. PROSKUROWSKI, G. MURPHY, E. K. PEACOCK, E. E. REDDY, C. M. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 10, p. 1873-8, 2010.

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

NAPPER, I. E. BAKIR, A. ROWLAND, S. J. THOMPSON, R. C. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. **Marine Pollution Bulletin**, 2015.

NETO, J. A. B.;FONSECA, E. Variação sazonal, espacial e composicional de lixo ao longo das praias da margem oriental da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) no período de 1999-2008. **Journal of Integrated Coastal Zone Management, Faro, Itajaí e Coimbra**, v. 11, n. 1, p. 31-39, 2011.

NETO, J. A. B. GINGELE, F. X. LEIPE, T. BREHME, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geology**, v. 49, n. 7, p. 1051-1063, 2006.

NOLLKAEMPER, A. Land-based discharges of marine debris: from local to global regulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 11, p. 649-652, 1994.

NORÉN, F. Small plastic particles in coastal Swedish waters. **KIMO Sweden**, 2007.

OEHLMANN, J. SCHULTE-OEHLMANN, U. KLOAS, W. JAGNYTSCH, O. LUTZ, I. KUSK, K. O. WOLLENBERGER, L. SANTOS, E. M. PAULL, G. C. VAN LOOK, K. J. M. A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. **Philos Trans R Soc Lond B**, v. 364, 2009.

OGATA, Y. TAKADA, H. MIZUKAWA, K. HIRAI, H. IWASA, S. ENDO, S. MATO, Y. SAHA, M. OKUDA, K. NAKASHIMA, A. MURAKAMI, M. ZURCHER, N. BOOYATUMANONDO, R. ZAKARIA, M. P. DUNG, L. Q. GORDON, M. MIGUEZ, C. SUZUKI, S. MOORE, C. KARAPANAGIOTI, H. K. WEERTS, S. MCCLURG, T. BURREN, E. SMITH, W. VELKENBURG, M. V. LANG, J. S. LANG, R. C. LAURSEN, D. DANNER, B. STEWARDSON, N. THOMPSON, R. C. 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. 1437-1446, 2009.

OGI, H.;FUKUMOTO, Y. A sorting method for small plastic debris floating on the sea surface and stranded on sandy beaches. **Bulletin of the Faculty of Fisheries-Hokkaido University (Japan)**, 2000.

PELEGRINO, A. N.;BARDI, M. A. G. ESTUDO DO CICLO DE VIDA PÓS-CONSUMO DE MATERIAIS PLÁSTICOS DESCARTADOS NO MEIO AMBIENTE. **Caderno PAIC**, v. 17, n. 1, p. 87-94, 2016.

PEREIRA, F. C. **Microplásticos no ambiente marinho: mapeamento de fontes e identificação de mecanismos de gestão para minimização da perda de pellets plásticos**. 2014. Dissertação Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo

QUARESMA, V.; DIAS, G.;BAPTISTA NETO, J. Caracterização da ocorrência de padrões de sonar de varredura lateral e sísmica de alta frequência (3, 5 e 7, 0 kHz) na porção sul da Baía de Guanabara. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 2, p. 201-213, 2000.

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

ROCHA-SANTOS, T.;DUARTE, A. C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 65, p. 47-53, 2015.

RODRIGUES, A.;GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309-1, 2012.

RYAN, P. G. MOORE, C. J. VAN FRANEKER, J. A. MOLONEY, C. L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1999-2012, 2009.

SADRI, S. S.;THOMPSON, R. C. On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England. **Marine pollution bulletin**, v. 81, n. 1, p. 55-60, 2014.

SIGNORINI, S. R. On the circulation and the volume transport of the Brazil Current between the Cape of São Tomé and Guanabara Bay. **Deep Sea Research**, v. 25, n. 5, p. 481-490, 1978.

SILVA, I. R.;BITTENCOURT, A. C. D. S. P. Distribuicao DO lixo marinho e sua interacao com a dinamica de ondas e deriva litoranea no litoral Norte do estado da Bahia, Brasil. **Geociências (São Paulo)**, v. 35, n. 2, p. 231-246, 2016.

SOARES-GOMES, A. DA GAMA, B. A. P. NETO, J. A. B. FREIRE, D. G. CORDEIRO, R. C. MACHADO, W. BERNARDES, M. C. COUTINHO, R. THOMPSON, F. L. PEREIRA, R. C. An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, v. 8, p. 319-330, 2016.

SOBRAL, P.; FRIAS, J.;MARTINS, J. **Microplásticos nos oceanos - um problema sem fim à vista**. Ecologia. Portugal. 3: 12-21 p. 2011.

STOLTE, A. FORSTER, S. GERDTS, G. SCHUBERT, H. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. **Marine pollution bulletin**, v. 99, n. 1, p. 216-229, 2015.

SUTTON, R. MASON, S. A. STANEK, S. K. WILLIS-NORTON, E. WREN, I. F. BOX, C.. Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 230-235, 2016.

TALSNESS, C. E. ANDRADE, A. J. M. KURIYAMA, S. N. TAYLOR, J. A. VOM SAAL, F. S. Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2079-2096, 2009.

TESSARI, J. **Utilização de Poliestireno expandido e potencial de aproveitamento de seus resíduos na construção civil**. 2006. Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina

TEUTEN, E. L. ROWLAND, S. J. GALLOWAY, T. S. THOMPSON, R. C. Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. **Environ Sci Technol**, v. 41, 2007.

TEUTEN, E. L. SAQUING, J. M. KNAPPE, D. R. BARLAZ, M. A. JONSSON, S. BJORN, A. Transport and release of chemicals from

plastics to the environment and to wildlife. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2027-2045, 2009.

THOMPSON, R. C. Plastic debris in the marine environment: consequences and solutions. **Marine Nature Conservation in Europe**, v. 193, p. 107-115, 2006.

THOMPSON, R. C. MOORE, C. J. VOM SAAL, F. S. SWAN, S. H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153-2166, 2009.

THOMPSON, R. C. OLSEN, Y. MITCHELL, R. P. DAVIS, A. ROWLAND, S. J. JOHN, A. W. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838-838, 2004.

TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. 2007. (Dissertação de Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

TROVATI, G. SANCHES, E. A. NETO, S. C. MASCARENHAS, Y. P. CHEIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263-268, 2010.

VAN FRANEKER, J. A.;LAW, K. L. Seabirds, gyres and global trends in plastic pollution. **Environmental Pollution**, v. 203, p. 89-96, 2015.

WANG, F.; SHIH, K. M.;LI, X. Y. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. **Chemosphere**, v. 119, p. 841-7, 2015.

WOODALL, L. C. SANCHEZ-VIDAL, A. CANALS, M. PATERSON, G. L. J. COPPOCK, R. SLEIGHT, V. The deep sea is a major sink for microplastic debris. **R Soc Open Sci**, v. 1, 2014.

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

ZITKO, V.;HANLON, M. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 22, 1991.

10 Anexos

Maré e vento:

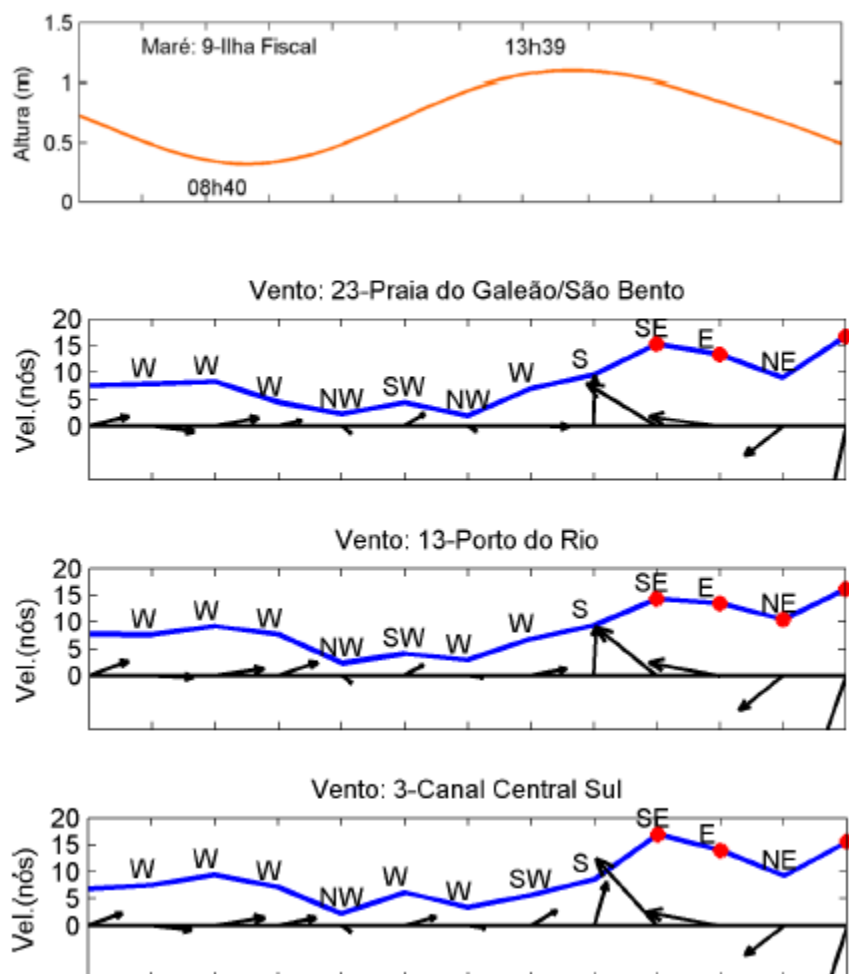


Figura 33. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 1 (21/01/2016).

Maré e vento:

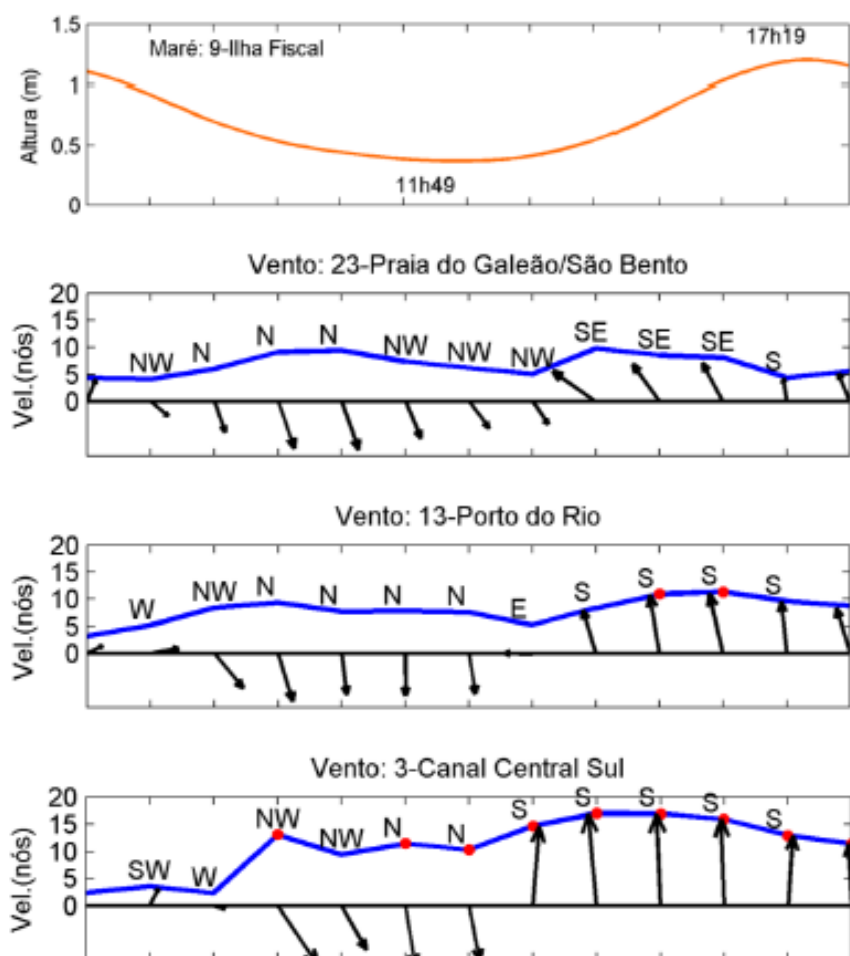


Figura 34. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 2 (27/01/2016).

Maré e vento:

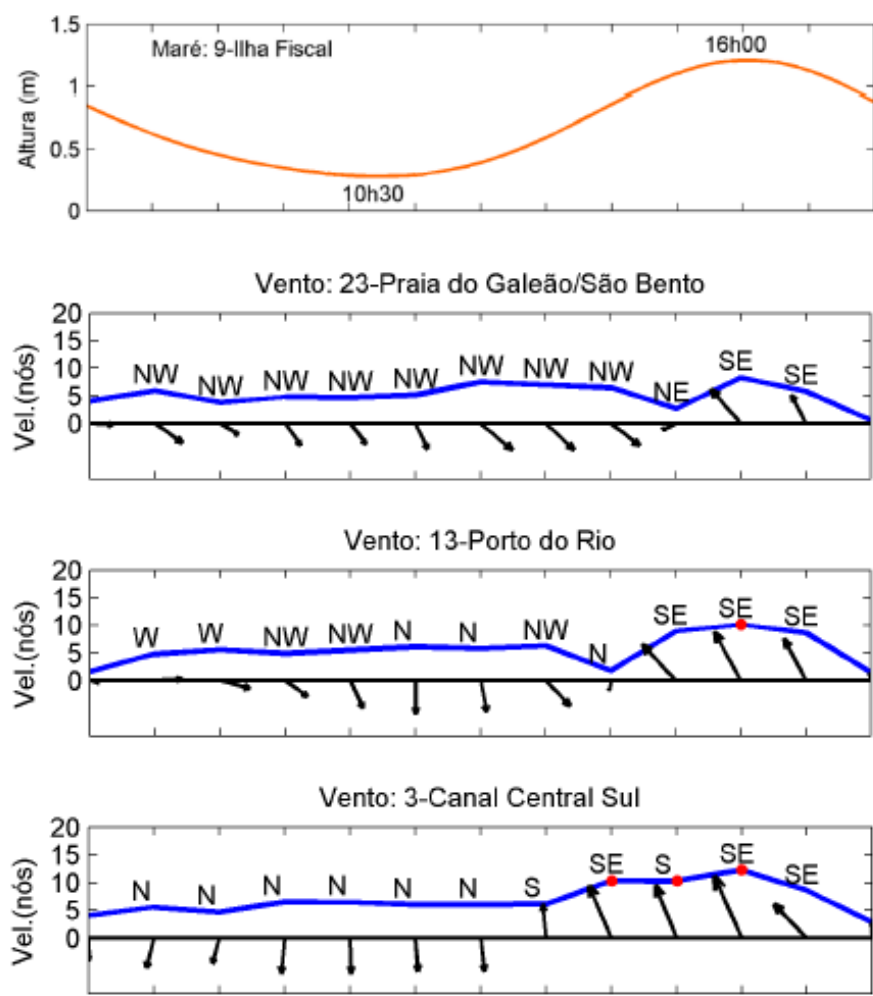


Figura 35. Boletim informativo da empresa Prooceano para as condições de maré e vento no dia da amostragem 3 (25/02/2016).

Tabela 18. Parâmetros físico químicos da coluna d'água.

| Características Físico-química da coluna d'água | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------|------------|------|------|------------|-----|------|------------|-----|-----|
| Data da Amostragem | 21/01/2016 | | | 27/01/2016 | | | 25/02/2016 | | |
| Ponto de Coleta | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| T°C | 22,6 | 23,1 | 23,3 | 23,5 | 27 | 28,8 | 25 | 25 | 25 |
| pH | 7,6 | 7,9 | 7,8 | 7,8 | 8,2 | 7,9 | 8,2 | 7,8 | 7,8 |

Tabela 19. Formulário utilizada na etapa da contagem.

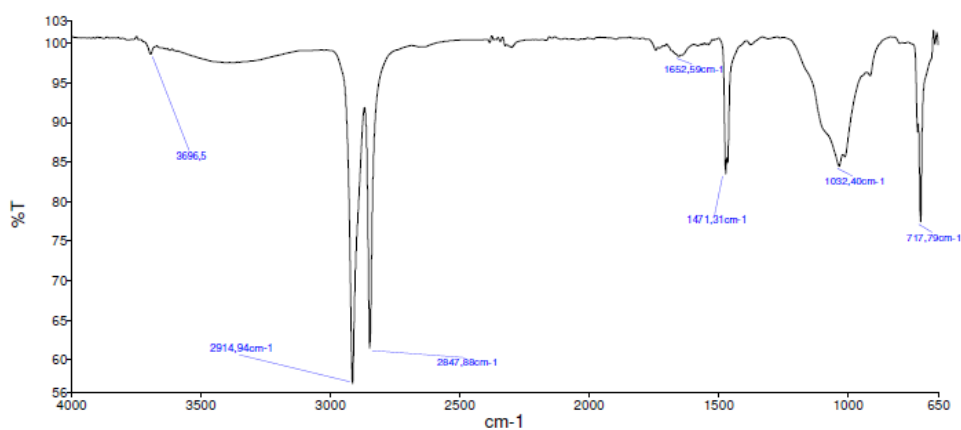
[illegible]

Figura 36. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 1. pellet.

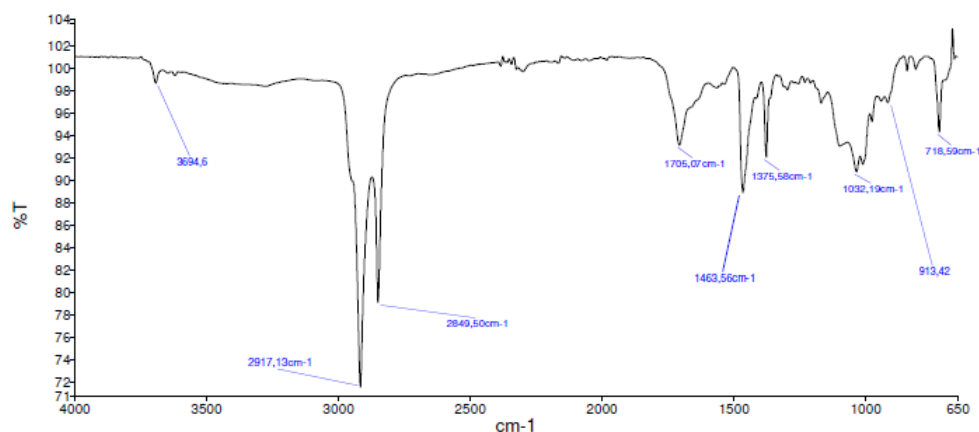


Figura 37. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.1. fragmento flexível colorido.

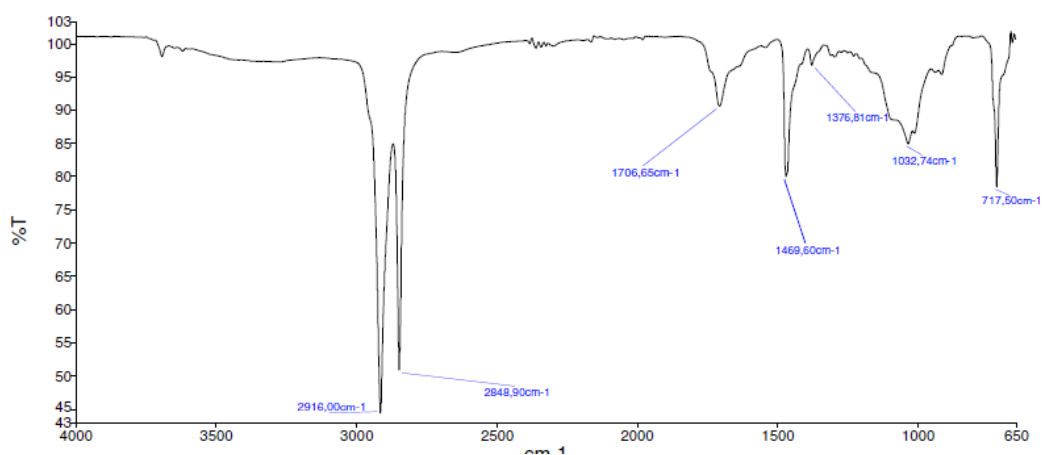


Figura 38. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.1.2. fragmento flexível branco.

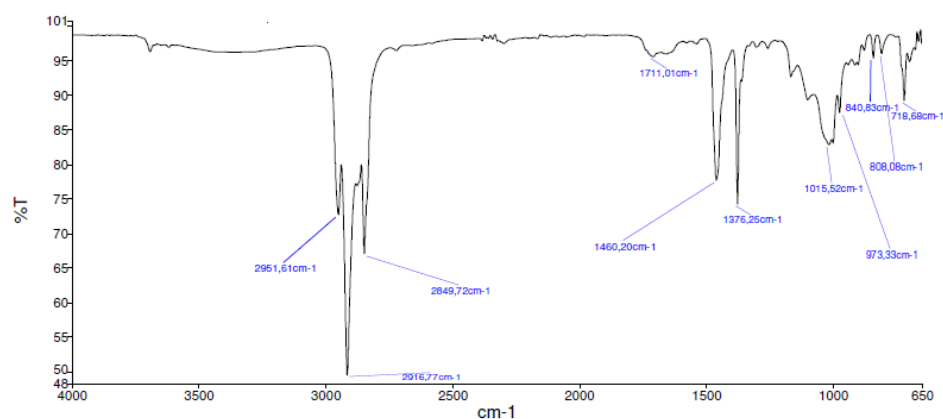


Figura 39. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.2.1. fragmento parcialmente rígido colorido.

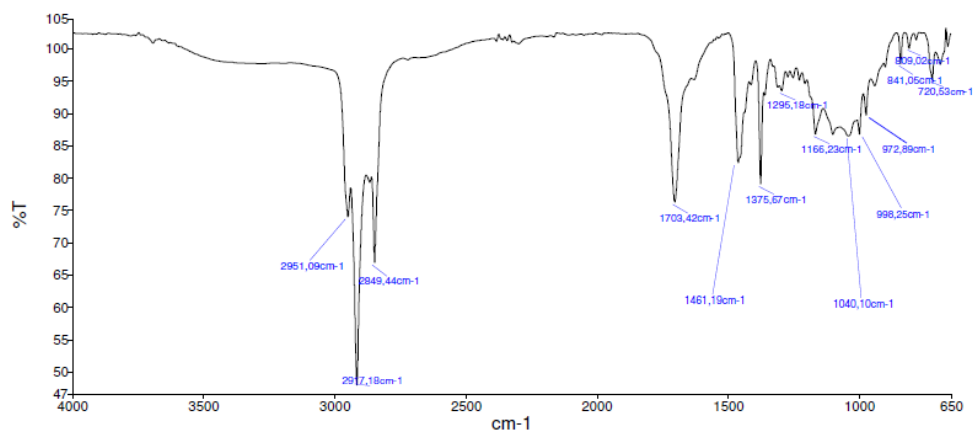


Figura 40. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.2.2. fragmento parcialmente rígido branco.

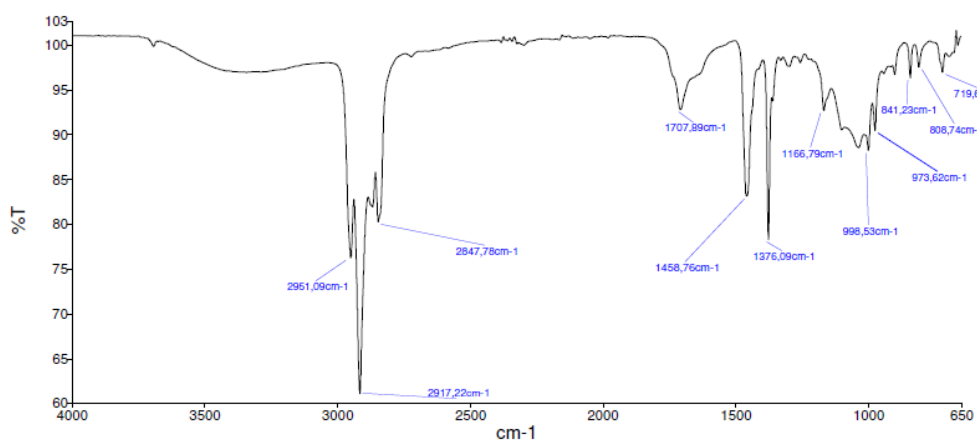


Figura 41. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.1. fragmento rígido colorido.

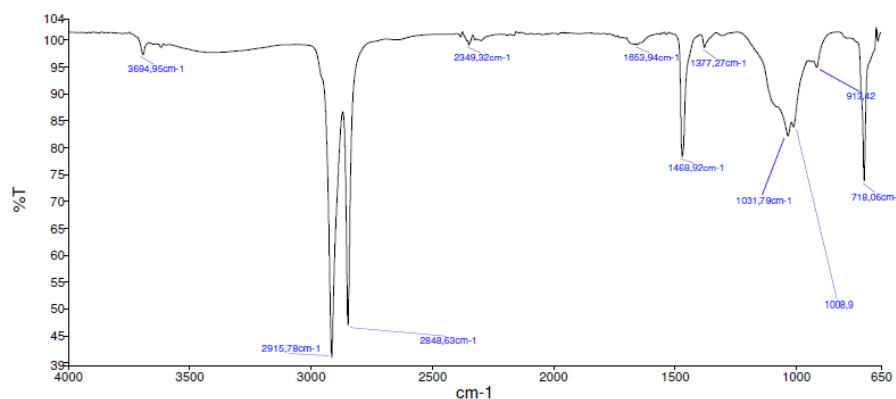


Figura 42. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 2.3.3. fragmento rígido envelhecido.

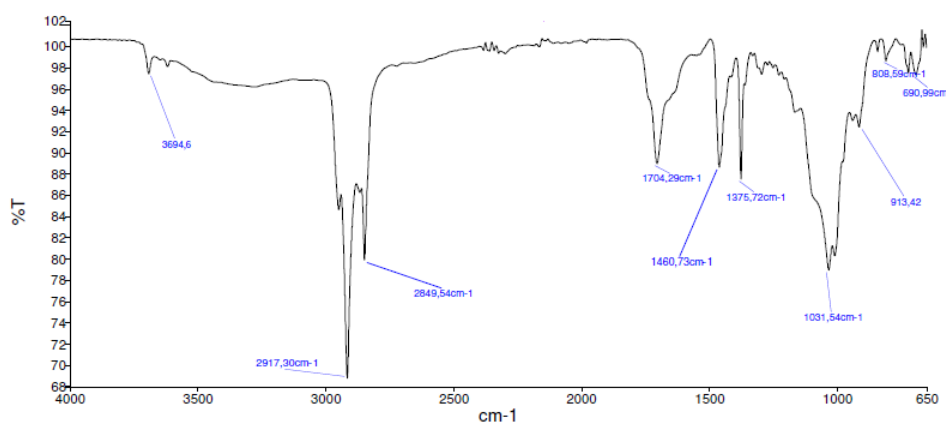


Figura 43. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.1. fibra fio incolor.

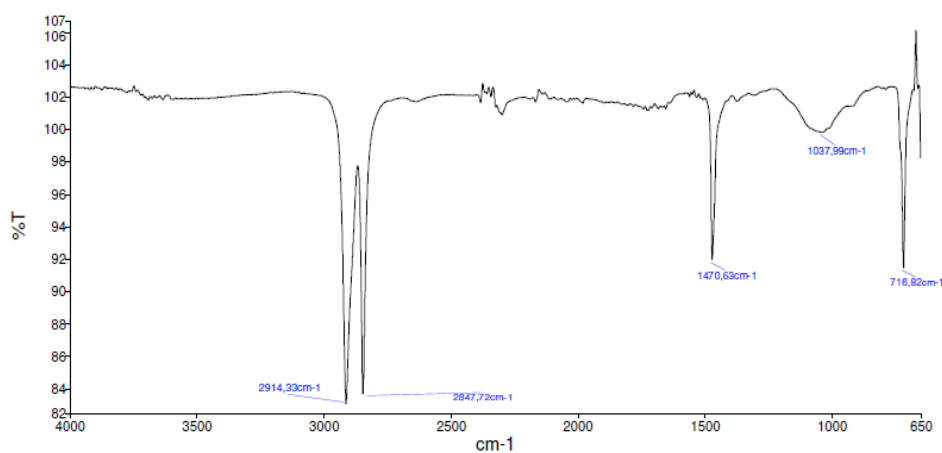


Figura 44. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-1. fibra fio colorido.

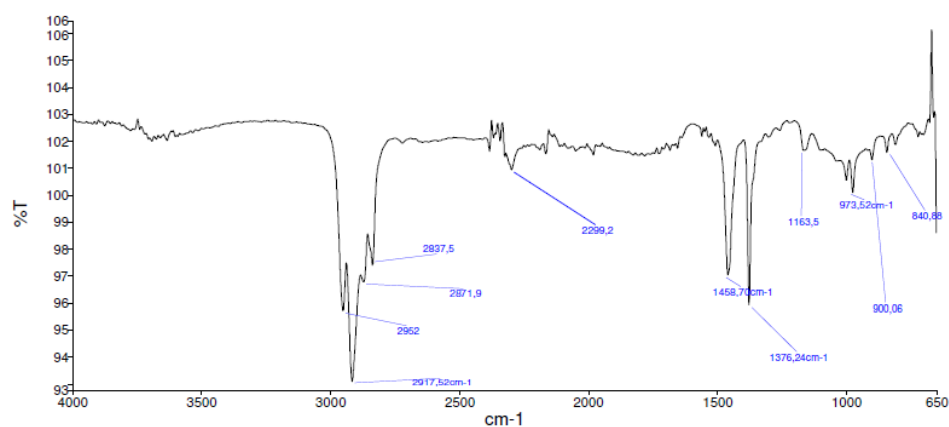


Figura 45. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-2. fibra fio colorido.

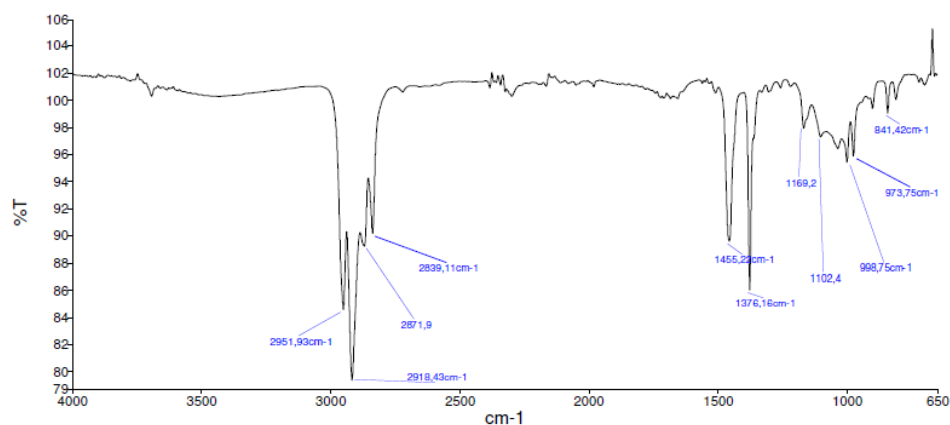


Figura 46. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.1.2-3. fibra fio colorido.

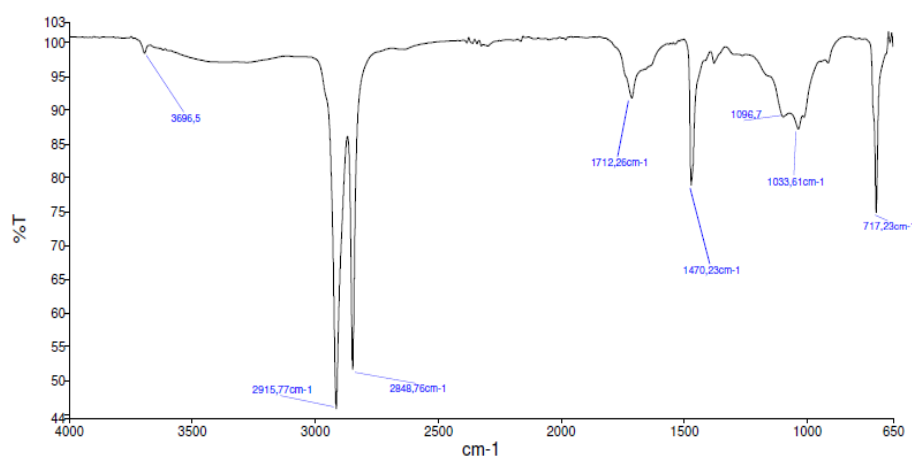


Figura 474. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 6.2.1. fibra filamento colorido.

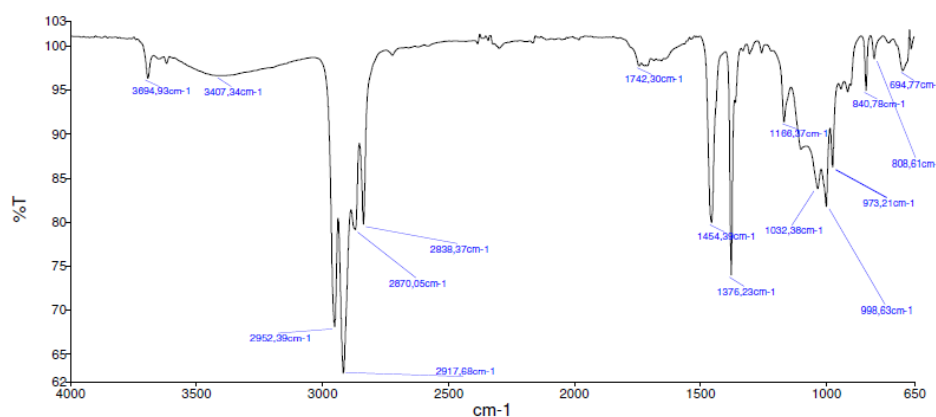


Figura 48. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 6.2.2. fibra filamento branco.

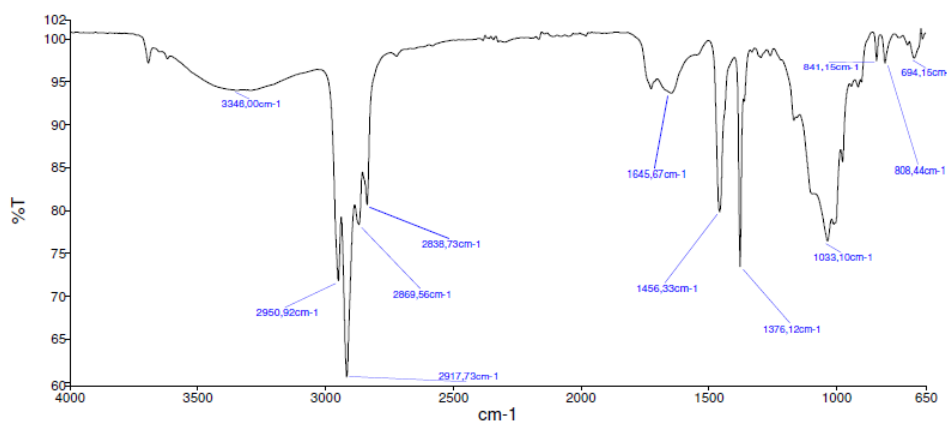


Figura 495. Espectro de infravermelho do polímero PP realizado com amostragem ATR para a amostra 7-1. grânulo.

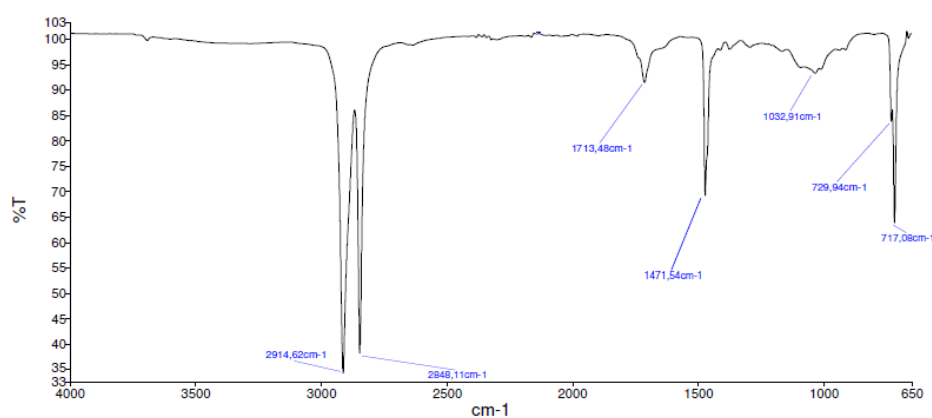


Figura 50. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 7-2. grânulo.

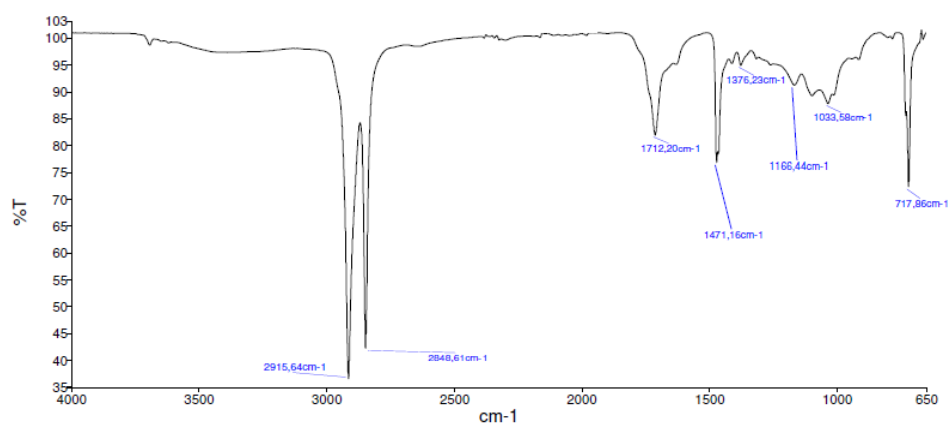


Figura 51. Espectro de infravermelho do polímero PE realizado com amostragem ATR para a amostra 7-3. grânulo.

Tabela 20. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.1.1. fragmento flexível colorido.

| Informações da Amostra | | | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|
| Identificação Interna: | | CQ 16.298 | | | |
| Identificação do Cliente: | | 18A (25/02) - 16,26 | Tipo de amostra: | | Desconhecida |
| Equipamentos Utilizados | | | | | |
| Identificação do Equipamento: | | Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LEEA 149 | | Identificação da Balança: LEEA 147 | |
| Informações sobre o Ensaio | | | | | |
| Procedimento: | | PO LEEA 057 | | Norma: ASTM 5291 | |
| Data da solicitação: | | 08/07/2016 | | Data do Recebimento: 08/07/2016 | |
| Resultados Obtidos | | | | | |
| Replicata | Massa (mg) | Nitrogênio (%m/m) | Carbono (%m/m) | Hidrogênio (%m/m) | Enxofre (%m/m) |
| 1 | 2,679 | 0,150436670 | 81,421600342 | 13,852997780 | - |
| 2 | 2,333 | 0,209317386 | 81,480476379 | 13,892255783 | - |
| 3 | 1,692 | 0,252464920 | 80,814590454 | 13,604559898 | - |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - |
| Desvio Padrão | - | 0,1 | 0,4 | 0,2 | - |
| Média | - | < 0,3 | 81,2 | 13,8 | - |
| Material de referência | Metionina | 9,390000343 | 40,250000000 | 7,429999828 | - |
| Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra) | 2,882 | 9,680391312 | 40,219627380 | 7,448375225 | - |
| Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra) | 2,721 | 9,658463478 | 40,233375549 | 7,472073078 | - |
| Observações: | | Devido a variação nos resultados, o ensaio foi realizado em triplicata. É provável que os dados estejam muito variantes por conta da heterogeneidade da amostra | | | |
| Técnico Executor: | | Caio Mello | Data da realização do ensaio: | | 13/07/2016 |
| Coordenador técnico: | | Ricardo Aucello | Data da emissão do relatório: | | 13/07/2016 |

Tabela 21. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.1.2. fragmento flexível branco.

| Informações da Amostra | | | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Identificação Interna: | | CQ 16.297 | | | |
| Identificação do Cliente: | | 7A (25/02) - 4 | | Tipo de amostra: | Desconhecida |
| Equipamentos Utilizados | | | | | |
| Identificação do Equipamento: | | Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LEEA 149 | | Identificação da Balança: | LEEAA 147 |
| Informações sobre o Ensaio | | | | | |
| Procedimento: | | PO LEEA 057 | | Norma: | ASTM 5291 |
| Data da solicitação: | | 08/07/2016 | | Data do Recebimento: | 08/07/2016 |
| Resultados Obtidos | | | | | |
| Replicata | Massa (mg) | Nitrogênio (%m/m) | Carbono (%m/m) | Hidrogênio (%m/m) | Enxofre (%m/m) |
| 1 | 2,693 | 0,135909334 | 80,216644287 | 13,679533005 | - |
| 2 | 2,694 | 0,117447272 | 82,455413818 | 14,120616913 | - |
| 3 | 2,101 | 0,225931719 | 77,067459106 | 12,998502731 | - |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - |
| Desvio Padrão | - | 0,1 | 2,7 | 0,6 | - |
| Média | - | < 0,3 | 79,9 | 13,6 | - |
| Material de referência | Metionina | 9,390000343 | 40,250000000 | 7,429999828 | - |
| Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra) | 2,882 | 9,680391312 | 40,219627380 | 7,448375225 | - |
| Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra) | 2,721 | 9,658463478 | 40,233375549 | 7,472073078 | - |
| Observações: | | Devido a variação nos resultados, o ensaio foi realizado em triplicata. É provável que os dados estejam muito variantes por conta da heterogeneidade da amostra | | | |
| Técnico Executor: | | Caio Mello | | Data da realização do ensaio: | 13/07/2016 |
| Coordenador técnico: | | Ricardo Aucello | | Data da emissão do relatório: | 13/07/2016 |

Tabela 22. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 2.2.2. fragmento parcialmente rígido branco.

| Informações da Amostra | | | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------|
| Identificação Interna: | | CQ 16.293 | | | |
| Identificação do Cliente: | | 10A (25/02) - 23 | Tipo de amostra: | Desconhecida | |
| Equipamentos Utilizados | | | | | |
| Identificação do Equipamento: | | Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LEEA 149 | Identificação da Balança: | LEE A 147 | |
| Informações sobre o Ensaio | | | | | |
| Procedimento: | | PO LEEA 057 | Norma: | ASTM 5291 | |
| Data da solicitação: | | 08/07/2016 | Data do Recebimento: | 08/07/2016 | |
| Resultados Obtidos | | | | | |
| Replicata | Massa (mg) | Nitrogênio (%m/m) | Carbono (%m/m) | Hidrogênio (%m/m) | Enxofre (%m/m) |
| 1 | 1,927 | 0,424396873 | 78,984535217 | 13,295329094 | - |
| 2 | 2,066 | 0,175084203 | 80,124557495 | 13,511383057 | - |
| 3 | 1,892 | 0,183309078 | 78,994155884 | 13,317873001 | - |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - |
| Desvio Padrão | - | 0,1 | 0,7 | 0,1 | - |
| Média | - | < 0,3 | 79,4 | 13,4 | - |
| Material de referência | Metionina | 9,390000343 | 40,250000000 | 7,429999828 | - |
| Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra) | 2,351 | 9,732559204 | 40,609493256 | 7,572221279 | - |
| Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra) | 2,882 | 9,680391312 | 40,219627380 | 7,448375225 | - |
| Observações: | | Devido a variação nos resultados, o ensaio foi realizado em triplicata. É provável que os dados estejam muito variantes por conta da heterogeneidade da amostra | | | |
| Técnico Executor: | | Caio Mello | Data da realização do ensaio: | 13/07/2016 | |
| Coordenador técnico: | | Ricardo Aucélio | Data da emissão do relatório: | 13/07/2016 | |

Tabela 23. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 6.1.1. fibra fio incolor.

| Informações da Amostra | | | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------|
| Identificação Interna: | | CQ 16.296 | | | |
| Identificação do Cliente: | | 20B (25/02) - 13 | Tipo de amostra: | | Desconhecida |
| Equipamentos Utilizados | | | | | |
| Identificação do Equipamento: | | Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LEEA 149 | Identificação da Balança: | | LEEA 147 |
| Informações sobre o Ensaio | | | | | |
| Procedimento: | | PO LEEA 057 | Norma: | | ASTM 5291 |
| Data da solicitação: | | 08/07/2016 | Data do Recebimento: | | 08/07/2016 |
| Resultados Obtidos | | | | | |
| Replicata | Massa (mg) | Nitrogênio (%m/m) | Carbono (%m/m) | Hidrogênio (%m/m) | Enxofre (%m/m) |
| 1 | 2,102 | 0,863680105 | 81,722404480 | 13,761202316 | - |
| 2 | 2,129 | 1,221915603 | 82,810211182 | 14,115653992 | - |
| 3 | - | - | - | - | - |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - |
| Desvio Padrão | - | 0,2 | 0,8 | 0,2 | - |
| Média | - | 1,1 | 82,3 | 13,9 | - |
| Material de referência | Metionina | 9,390000343 | 40,250000000 | 7,429999828 | - |
| Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra) | 2,882 | 9,680391312 | 40,219627380 | 7,448375225 | - |
| Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra) | 2,721 | 9,658463478 | 40,233375549 | 7,472073078 | - |
| Observações: | | Os resultados apresentaram desvio padrão acima do Ideal porém não foi possível realizar a triplicata do ensaio devido a pouca quantidade de amostra. | | | |
| Técnico Executor: | | Caio Mello | Data da realização do ensaio: | | 13/07/2016 |
| Coordenador técnico: | | Ricardo Aucélio | Data da emissão do relatório: | | 13/07/016 |

Tabela 24. Relatório de ensaio da análise elementar para a amostra 6.2.1. fibra filamento colorido.

| Informações da Amostra | | | | | |
|--------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------|
| Identificação Interna: | | CQ 15.292 | | | |
| Identificação do Cliente: | | 17C (25/02) - 9 | Tipo de amostra: | | Desconhecida |
| Equipamentos Utilizados | | | | | |
| Identificação do Equipamento: | | Análise realizada no Equipamento EA 1112 - LEEA 149 | | Identificação da Balança: | LEE 147 |
| Informações sobre o Ensaio | | | | | |
| Procedimento: | | PO LEEA 057 | | Norma: | ASTM 5291 |
| Data da solicitação: | | 08/072016 | | Data do Recebimento: | 08/072016 |
| Resultados Obtidos | | | | | |
| Replicata | Massa (mg) | Nitrogênio (%m/m) | Carbono (%m/m) | Hidrogênio (%m/m) | Enxofre (%m/m) |
| 1 | 2,011 | 0,308719963 | 70,962348938 | 11,916884422 | - |
| 2 | 2,122 | 0,291106403 | 70,919212341 | 12,050583839 | - |
| 3 | - | - | - | - | - |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | - |
| Desvio Padrão | - | 0,0 | 0,0 | 0,1 | - |
| Média | - | < 0,3 | 70,9 | 12,0 | - |
| Material de referência | Metionina | 9,390000343 | 40,250000000 | 7,429999828 | - |
| Valor lido pelo aparelho (antes da análise da amostra) | 2,351 | 9,732559204 | 40,609493256 | 7,572221279 | - |
| Valor lido pelo aparelho (após a análise da amostra) | 2,882 | 9,680391312 | 40,219627380 | 7,448375225 | - |
| Observações: | | — | | | |
| Técnico Executor: | | Caio Mello | Data da realização do ensaio: | | 13/07/2016 |
| Coordenador técnico: | | Ricardo Aucello | Data da emissão do relatório: | | 13/07/2016 |