



Phelipe Pereira Marinho

**Avaliação e caracterização de microplástico
em águas superficiais costeiras entre a Baía de
Guanabara e Ilhas Cagarras, Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro
Setembro de 2021



Phelipe Pereira Marinho

**Avaliação e caracterização de microplástico em
águas superficiais costeiras entre a Baía de
Guanabara e Ilhas Cagarras, Rio de Janeiro**

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. Jose Antonio Baptista Neto

Instituto de Geociências, UFF

Prof^a. Gisela Mandali de Figueiredo

Departamento de Biologia Marinha, UFRJ

Prof. Carlos German Massone

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2021

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

Phelipe Pereira Marinho

Graduou-se em Química Industrial na Universidade Federal Fluminense em 2018. É pesquisador no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Puc-Rio.

Ficha Catalográfica

Marinho, Phelipe Pereira

Avaliação e caracterização de microplástico em águas superficiais costeiras entre a Baía de Guanabara e Ilhas Cagarras, Rio de Janeiro / Phelipe Pereira Marinho ; orientador: Renato da Silva Carreira. – 2021.

155 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Microplástico. 3. Águas superficiais. 4. Baía de Guanabara. 5. Ilhas Cagarras. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD:540

Agradecimentos

É com grande satisfação que faço esses agradecimentos encerrando mais um ciclo na minha vida que serviu de grande aprendizado, tanto na minha formação, quanto em experiência de vida e profissional.

Primeiramente aos meus pais, Monia e Elizeu, que sempre me apoiaram e me deram toda a estrutura necessária para que eu conseguisse alcançar meus sonhos e objetivos.

À Cecília, que ao longo dos últimos 7 anos, vem compartilhando todos os momentos da minha vida comigo e não foi diferente durante a realização deste trabalho, sendo essencial desde o momento que entrei na PUC-Rio até a conclusão deste trabalho. Seu apoio foi indescritível. À sua família, dona Ana, Carol, Heron e Gabriel que me acolheram da melhor forma possível e me ajudaram sempre que necessário durante este período.

Ao meu orientador Renato Carreira, que me deu a oportunidade de realizar um trabalho tão maravilhoso e importante para a sociedade e academia. Agradeço pela confiança, paciência, orientação e ensinamentos.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio que com toda a dedicação e experiência me proporcionaram adquirir um vasto conhecimento, ajudando na minha formação. Em especial, ao prof. José Godoy, que me deu a oportunidade de realizar o estágio à docência com grande maestria.

Aos amigos de longa data, que se aventuraram no mundo da pós-graduação comigo, em especial, Higor e Allan, que compartilharam diversos momentos especiais dentro e fora da PUC-Rio, aos amigos externos e aos amigos que criei na PUC-Rio pelas conversas, momentos e alegrias. Sem vocês esse caminho teria sido muito mais árduo e pesado.

Aos amigos do laboratório LABMAM, Higor, Milena, Léo, Renato Fortes, Leanderson, Dayanne, Ivy, Otoniel, Paulo, Arthur Scofield, Lilian, Laura, Carlos e em especial a Letícia Lazzari que foi mais que essencial neste trabalho me ajudando em praticamente todas as etapas, desde a apresentação do laboratório, passando pela coleta das amostras, até as análises no laboratório. Meu muito obrigado a todos vocês pela receptividade, paciência e solicitude.

Ao Henrique, Bia e Felipe pela grande ajuda e apoio nas coletas das amostras.

Ao departamento de química da PUC-RIO e seus funcionários, por toda a infraestrutura e suporte dado a mim.

Ao departamento de biologia por ter aberto as portas para mim, mesmo em tempos de pandemia sob todos os cuidados, através dos professores Vitor e Rejan, além dos técnicos Felipe, Rachel e Thalís por toda a ajuda e receptividade durante o período que precisei frequentar o laboratório.

À professora Gleyci e Diogo por terem me ajudado com o fluxômetro.

Ao prof. Luiz Goulart e ao Mario do laboratório de nanobiotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia pela parceria realizada com as análises de FT-IR E SEM/EDS.

O presente trabalho foi feito com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À todos vocês, meu muito obrigado!

Resumo

Marinho, Phelipe Pereira; Carreira, Renato da Silva. **Avaliação e Caracterização de microplástico em águas superficiais costeiras entre a Baía de Guanabara e Ilhas Cagarras, Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2021. 155p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Microplásticos (partículas poliméricas com tamanho inferior a 5 mm) são contaminantes ubíquos nos ambientes aquáticos, e há uma crescente preocupação sobre os seus efeitos sobre a saúde ambiental e humana. Apesar dos riscos dessa classe de contaminante, no Rio de Janeiro os trabalhos nessa área ainda são incipientes e se torna necessária uma correta avaliação da presença e distribuição de microplásticos. Com base nesse cenário, o presente trabalho tem como objetivos principais: (i) avaliar a ocorrência e a dispersão de microplásticos entre a Baía de Guanabara e Monumento Natural (MoNa) das Ilhas Cagarras; e (ii) determinar quantitativamente e qualitativamente o microplástico coletado. O material contado e separado em classes foi levado para posterior identificação com FTIR-ATR e caracterização da superfície via SEM-EDS. Os resultados mostram uma maior densidade de microplástico nos pontos mais próximos da Baía de Guanabara, sendo observado um gradiente de densidade ao longo dos pontos. Em duas campanhas houve uma maior abundância em itens menores que 1 mm ($51,0 \pm 5,9\%$), enquanto em outras duas campanhas, a maior abundância correspondeu à classe de tamanho $1 < x \leq 2$ mm ($30,0 \pm 4,5\%$). Os polímeros polietileno, polipropileno e poliuretano apresentaram maior representatividade em todas as classes sendo responsáveis por mais de 90% da composição dos materiais. Os resultados podem representar a Baía de Guanabara e emissários submarinos como vetores de contaminação sobre o MoNa Cagarras, causando danos à fauna e flora local. Polímeros com menor densidade que a água do mar se mostram ubíquos devido à sua grande capacidade de dispersão influenciado por correntes, ventos e marés.

Palavras Chaves

Microplástico, águas superficiais, Baía de Guanabara, Ilhas Cagarras.

Abstract

Marinho, Phelipe Pereira; Carreira, Renato da Silva. **Evaluation and characterization of microplastic in coastal surface waters between Guanabara Bay and Cagarras Island, Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2021. 155p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Microplastics (polymer particles less than 5 mm in size) are ubiquitous contaminants in aquatic environments, and there is growing concern about their effects on environmental and human health. Despite the risks of this class of contaminant, works in this area in Rio de Janeiro are still incipient and a correct assessment of the presence and distribution of microplastics is necessary. Based on this scenario, the main aims of the present work are: (i) to evaluate the occurrence and dispersion of microplastics between Guanabara Bay and Natural Monument (MoNa) of the Cagarras Islands; and (ii) quantitatively and qualitatively determining the collected microplastic. The material counted and separated into classes was taken for further identification with FTIR-ATR and surface characterization via SEM-EDS. The results show a higher density of microplastic in the points closest to Guanabara Bay, with a density gradient being observed along the points. In two campaigns there was a greater abundance of items smaller than 1 mm ($51.0 \pm 5.9\%$), while in two other campaigns, the greatest abundance corresponded to the size class $1 < x \leq 2$ mm ($30.0 \pm 4.5\%$). Polyethylene, polypropylene and polyurethane polymers were more representative in all classes, accounting for more than 90% of the composition of materials. The results may represent the Guanabara Bay and submarine outfalls as vectors of contamination on the MoNa Cagarras, causing damage to the local fauna and flora. Polymers with a lower density than seawater are ubiquitous due to their great dispersion capacity influenced by currents, winds and tides.

Keywords

Microplastic; surface waters; Guanabara Bay; Cagarras Island

Sumário

1.	Introdução	24
2.	Objetivo	27
2.1.	Objetivos Gerais	27
2.2.	Objetivos Específicos	27
3.	Fundamentação teórica	28
3.1.	Plástico: Conceitos, processos e fontes	28
3.1.1.	Polímeros	30
3.1.2.	Compósitos	34
3.2.	Aplicações do plástico	34
3.3.	Alternativas para o plástico convencional	36
3.4.	Lixo Marinho	38
3.5.	Formas, estruturas e cores dos microplásticos	39
3.6.	Microplástico e seus impactos	39
3.7.	Tipos de coletas	43
3.8.	Espectroscopia de absorção do infravermelho médio	44
3.9.	Microscopia eletrônica de varredura combinado com espectrômetro de energia dispersiva de raio-X (SEM/EDS)	46
4.	Área de Estudo	48

4.1.	Baía de Guanabara e zona costeira do Rio de Janeiro	48
4.1.1.	Emissários submarinos	49
4.1.2.	Arquipélago das Cagarras	50
5.	Materiais e Métodos	53
5.1.	Amostragem	53
5.2.	Métodos analíticos	56
5.2.1.	Preparo da amostra	56
5.2.2.	Triagem e caracterização morfológica	60
5.2.3.	Contagem manual e categorização por tamanho	62
5.2.4.	Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM/EDS)	63
6.	Resultados	64
6.1.	Análise físico-química da água	64
6.2.	Análise Qualitativa	66
6.2.1.	Categorização morfológica e visual	66
6.2.2.	Identificação dos polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho médio	68
6.2.3.	SEM/EDS	76
6.3.	Análise Quantitativa	82
6.3.1.	Volume filtrado	82

6.3.2. Contagem das partículas	84
6.3.3. Análise gravimétrica	91
7. Discussão	93
8. Conclusões	102
9. Referências bibliográficas	105
10. Apêndice	113
11. Anexo	149

Lista de figuras

Figura 1: Classificação por tamanho de plástico, exemplos e as principais biotas marinha afetadas. Adaptado de CHATTERJEE & SHARMA (2019).	25
Figura 2: Esquema de produção de polímeros comerciais (Adaptado de CANEVAROLO JR., 2006).	29
Figura 3: Estruturas químicas dos principais homopolímeros sintéticos: a) Polietileno (PE); b) Polipropileno (PP); c) Policloreto de vinila (PVC); d) Poliuretano (PU); e) Poliestireno (PS).	31
Figura 4: Estruturas do polipropileno em relação as configurações estereoquímicas (Adaptado de SILVERSTEIN, 2019).	32
Figura 5: Cadeias macromoleculares dos diferentes tipos de copolímeros (Adaptado de Mano, 2011).	33
Figura 6: Modos vibracionais do grupo -CH ₂ (Obs.: Os símbolos + e - representam movimentos perpendiculares ao plano da página) (Adaptado de SILVERSTEIN, 2019).	45
Figura 7: Mapa da localização dos pontos de coleta entre a entrada da Baía de Guanabara e o Arquipélago das Ilhas Cagarras, zona costeira do Rio de Janeiro.	49
Figura 8: Ilha Cagarra (à esquerda) e Ilha Comprida (à direita).	51
Figura 9: Arraste lateral com rede de plâncton ao lado da embarcação. a) colocação da rede na água. b) arraste horizontal.	53
Figura 10: Medições dos parâmetros físico-químicos utilizando a sonda multiparâmetro.	54
Figura 11: Degradação da matéria orgânica via H ₂ O ₂ com auxílio da placa de aquecimento.	58
Figura 12: Amostras retiradas da placa após aparecimento de bolhas na superfície do líquido.	59
Figura 13: Montagem do esquema de separação por densidade com NaCl 5M.	60

Figura 14: a) Separação da amostra com o auxílio da lupa estereoscópica binocular. b) Amostra triada por categorização de forma e cor.	61
Figura 15: Fluxograma de classificação dos microplásticos e suas respectivas classes e cores.	62
Figura 16: Separação por tamanho e contagem manual de microplástico.	62
Figura 17: Plâncton encontrado na amostra emaranhado com fibra.	68
Figura 18: Representação percentual da quantidade de cada polímero identificado nas classes de microplástico. a) Campanha 1; b) Campanha 2; c) Campanha 3; d) Campanha 4.	69
Figura 19: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra Filme.	71
Figura 20: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de alta densidade (PEAD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento parcialmente rígido incolor.	72
Figura 21: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de baixa densidade (PEBD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento flexível branco.	73
Figura 22: Espectro de infravermelho do polímero poliestireno expandido (EPS) com amostragem ATR para a amostra Isopor.	74
Figura 23: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano com amostragem ATR para a amostra Fibra fio colorido.	75
Figura 24: Espectro de infravermelho do polímero silicone com amostragem ATR para a amostra Borracha.	76
Figura 25: Imagem de microplástico da categoria fragmento flexível colorido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	77
Figura 26: Imagem de microplástico da categoria fragmento parcialmente rígido incolor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	78
Figura 27: Imagem de microplástico da categoria fragmento rígido envelhecido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	78

Figura 28: Imagem de microplástico da categoria fragmento rígido branco por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	79
Figura 29: Imagem de microplástico da categoria filme por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	79
Figura 30: Imagem de microplástico da categoria isopor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	80
Figura 31: Imagem de microplástico da categoria fibra fio incolor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	80
Figura 32: Imagem de microplástico da categoria fibra filamento colorido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	81
Figura 33: Imagem de microplástico da categoria grânulo por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	81
Figura 34: Imagem de microplástico da categoria outros (carvão) por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .	82
Figura 35: Fluxômetro utilizado para medir o volume filtrado nas coletas. a) Imagem lateral ilustrando a contagem de giros. b) Imagem frontal.	83
Figura 36: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 1 somando as Campanhas 1 e 4.	85
Figura 37: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 2 somando as Campanhas 1 e 4.	86
Figura 38: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 3 somando as Campanhas 1 e 4.	86
Figura 39: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 4 somando as Campanhas 1 e 4.	87
Figura 40: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 5 somando as Campanhas 1 e 4.	87

Figura 41: Quantidade de itens totais das categoria em cada campanha realizada somando todas as estações.	88
Figura 42: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho (em mm) em cada estação na Campanha 1.	89
Figura 43: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho na estação 1 da Campanha 2.	89
Figura 44: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho na estação 1 da Campanha 3.	90
Figura 45: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho em todas as estações na Campanha 4.	90
Figura 46: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de baixa densidade (PEBD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento rígido colorido.	97
Figura 47: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra Pellet.	127
Figura 48: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra Pellet.	128
Figura 49: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.	128
Figura 50: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.	129
Figura 51: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.	129
Figura 52: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível branco.	130
Figura 53: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível branco.	130
Figura 54: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.	131
Figura 55: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.	131

Figura 56: Espectro de infravermelho do polímero poliestireno (PS) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.	132
Figura 57: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.	132
Figura 58: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.	133
Figura 59: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.	133
Figura 60: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.	134
Figura 61: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido envelhecido.	134
Figura 62: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido envelhecido.	135
Figura 63: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.	135
Figura 64: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.	136
Figura 65: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.	136
Figura 66: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.	137
Figura 67: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.	137
Figura 68: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.	138

Figura 69: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido incolor.	138
Figura 70: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.	139
Figura 71: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.	139
Figura 72: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.	140
Figura 73: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra filme.	140
Figura 74: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra filme.	141
Figura 75: Espectro de infravermelho do polímero silicone com amostragem ATR para a amostra filme.	141
Figura 76: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra filme.	142
Figura 77: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra fio incolor.	142
Figura 78: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra fio incolor.	143
Figura 79: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.	143
Figura 80: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.	144
Figura 81: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.	144
Figura 82: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento colorido.	145
Figura 83: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento colorido.	145
Figura 84: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento branco.	146
Figura 85: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento branco.	146

Figura 86: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra grânulo.	147
Figura 87: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra grânulo.	147
Figura 88: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra grânulo.	148
Figura 89: Chuva acumulada na campanha 1 - Niterói no dia anterior (Fonte: INMET).	149
Figura 90: Chuva acumulada na campanha 1 - Niterói (Fonte: INMET).	149
Figura 91: Chuva acumulada na campanha 1 - Rio de Janeiro, no dia anterior. (Fonte: INMET).	150
Figura 92: Chuva acumulada na campanha 1 - Rio de Janeiro. (Fonte: INMET).	150
Figura 93: Chuva acumulada na campanha 2 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).	151
Figura 94: Chuva acumulada na campanha 2 - Niterói. (Fonte: INMET).	151
Figura 95: Chuva acumulada na campanha 3 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).	152
Figura 96: Chuva acumulada na campanha 3 - Niterói. (Fonte: INMET).	152
Figura 97: Chuva acumulada na campanha 4 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).	153
Figura 98: Chuva acumulada na campanha 4 - Niterói. (Fonte: INMET).	153
Figura 99: Chuva acumulada na campanha 4 - Rio de Janeiro, no dia anterior. (Fonte: INMET).	154
Figura 100: Chuva acumulada na campanha 4 - Rio de Janeiro. (Fonte: INMET).	154

Lista de tabelas

Tabela 1: Principais polímeros de plásticos e suas aplicações. Adaptado de Mano, 2001.	35
Tabela 2: Principais polímeros de fibra e suas aplicações. Adaptado de Mano, 2001.	36
Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de equipamentos utilizados na coleta de microplástico (Adaptado de PRATA et al., 2019).	44
Tabela 4: Principais faixas de absorção dos grupos funcionais orgânicos no infravermelho (Adaptado de PAVIA, 2001).	46
Tabela 5: Dados de dia, precipitação, hora e maré de cada campanha.	56
Tabela 6: Classificação por intervalos de tamanhos dos microplásticos.	63
Tabela 7: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 1 (Icaraí) na campanha 1.	64
Tabela 8: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 2 (Copacabana) na campanha 1.	64
Tabela 9: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 3 (Cagarras I) na campanha 1.	65
Tabela 10: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 4 (Cagarras II) na campanha 1.	65
Tabela 11: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 5 (Ipanema) na campanha 1.	65
Tabela 12: Profundidade da coluna d'água no ponto de coleta.	66
Tabela 13: Classificação por morfologia e cor dos itens sólidos encontrados nas amostras.	67
Tabela 14: Tipo de polímero para cada categoria de microplástico.	69
Tabela 15: Volumes filtrados durante o arraste horizontal da rede.	84
Tabela 16 : Valores médios de densidade de itens coletados na zona costeira do Rio de Janeiro.	91

Tabela 17: Dados de massa em mg das amostras pós-decantação e de microplástico pós-separação manual.	92
Tabela 18: Polímeros mais comuns e suas densidades (THERMOFISHER, 2018).	95
Tabela 19: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 1.	113
Tabela 20: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 2 (Copacabana) na campanha 1.	114
Tabela 21: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 3 (Cagarras I) na campanha 1.	115
Tabela 22: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 4 (Cagarras II) na campanha 1.	116
Tabela 23: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 5 (Ipanema) na campanha 1.	117
Tabela 24: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 2.	118
Tabela 25: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 3.	119
Tabela 26: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 4.	121
Tabela 27: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 2 (Copacabana) na campanha 4.	122
Tabela 28: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 3 (Cagarras I) na campanha 4.	123

Tabela 29: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 4 (Cagarras II) na campanha 4.	123
Tabela 30: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 5 (Ipanema) na campanha 4.	125
Tabela 31: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 1 (Icaraí) na campanha 4.	125
Tabela 32: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 2 (Copacabana) na campanha 4.	126
Tabela 33: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 3 (Cagarras I) na campanha 4.	126
Tabela 34: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 4 (Cagarras II) na campanha 4.	126
Tabela 35: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 5 (Ipanema) na campanha 1.	126
Tabela 36: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água no ponto 1 (Icaraí) na campanha 2.	126
Tabela 37: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água no ponto 1 (Icaraí) na campanha 3.	127
Tabela 38: Dados de maré da campanha 1 (Fonte: Marinha do Brasil).	154
Tabela 39: Dados de maré da campanha 2 (Fonte: Marinha do Brasil).	155
Tabela 40: Dados de maré da campanha 3 (Fonte: Marinha do Brasil).	155
Tabela 41: Dados de maré da campanha 4 (Fonte: Marinha do Brasil).	155

Lista de símbolos, siglas e abreviaturas

ABS - Acrilonitrila butadieno estireno

CA – Acetato de celulose

CAC – Acetato de celulose

CH₂ – Grupo metileno

CH₃ – Grupo metil

DNA - ácido desoxirribonucleico

EPS – Poliestireno expandido

ESEI – Emissário submarino de esgoto de Ipanema

ESEIC – Emissário submarino de esgoto de Icaraí

EVA – Copolímero de etileno e acetato de vinila

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura

Fe₂SO₄ – Sulfato de ferro (II)

FT-IR-ATR – Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada

GESAMP – Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

ISO - International Organization for Standardization

LED – Diodo emissor de luz

MAC – Museu de Arte Contemporânea

NaCl – Cloreto de sódio

NOOA – National Oceanic and Atmospheric Administration

OD – Oxigênio dissolvido

PA – Poliamida

PA-6 – Policaprolactama

PA-66 – Poli (hexametileno-adipamida)

PAN – Poliacrilonitrila

PCB – Bifenilas policloradas

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEBDL – Polietileno linear de baixa densidade

PET – Poli (tereftalato de etileno)

PMMA – Polimetilmetacrilato

POP – Poluente orgânico persistente

PS – Poliestireno

PTFE – Politetrafluoretileno

PU – Poliuretano

PVC – Poli (cloreto de vinila)

RC – Celulose regenerada

RJ – Rio de Janeiro

RS – Rio Grande do Sul

S – Sul

SAT – Saturação de oxigênio

SC – Santa Catarina

SEM/EDS – Microscopia eletrônica de varredura por espectroscopia por energia dispersiva de raio x

TDS – Sólidos totais dissolvidos

W – Oeste

1. Introdução

O plástico é um polímero sintético orgânico muito difundido e produzido em escala global, sendo alavancado pela descoberta da baquelite, em 1907 por Leo Baekeland, que revolucionou a indústria da época por ter sido apresentada ao primeiro produto sintético altamente resistente, pouco degradável e de baixo custo (FRIAS; NASH, 2019; COLE et al., 2011; AGAMUTHU, 2018).

Os plásticos possuem, devido ao seu baixo custo e durabilidade, grande aplicação na sociedade como um todo e os resíduos de plásticos descartados têm contaminado o meio ambiente, pois grande parte deste tipo de material possui apenas uma única utilidade, como sacolas plásticas e produtos descartáveis (e.g., copos, talheres e embalagens) (WANG et al., 2016). Esses mesmos fatores que fazem o plástico terem grande aplicação, juntamente com baixas taxas de reciclagem, má gestão de resíduo e uso marinho, fazem com que grande parte desse material adentre os mares, oceanos e rios diariamente persistindo nos ecossistemas marinhos (LEBRETON et al., 2017).

A partir destes resíduos, surgem os microplásticos que são definidos comumente como partículas poliméricas com tamanho menor que 5 mm de acordo com GESAMP (2015, 2016) e NOAA (Arthur, et al., 2009). Este tipo de material vem sendo considerado um grande contaminante global no ambiente marinho devido a sua grande predominância, facilidade de dispersão e, conseqüentemente, a sua ingestão por animais marinhos (WANG et al., 2016).

Thompson et al. (2004) citou o termo microplástico pela primeira vez num estudo sobre a acumulação dos detritos plásticos no ambiente marinho do Oceano Atlântico, caracterizando-o como fragmentos de plástico menores que 20 μm . Os fragmentos de plástico vêm sendo categorizados também por sua origem, forma e tipo de polímero, mas sua definição é principalmente caracterizada por seu tamanho utilizando

prefixos como nano, micro, meso, macro e mega. Esta caracterização por diferentes classes de tamanho sugere a aplicação de uma similaridade entre as classes causadas tanto pelo seu comportamento ambiental, quanto por seu dano ao meio ambiente. Desde então, vários autores vêm definindo microplástico por seu tamanho, porém não há um consenso internacional sobre sua caracterização e nem uma justificativa científica para os limites de tamanho, mas sim um consenso geral e razões pragmáticas (HARTMANN et al., 2019).

Arthur et al. (2009) foram um dos primeiros a definir partículas menores que 5 mm como microplástico. Mais tarde, outras nomenclaturas foram criadas para classificar o plástico por seu tamanho como mostrado na Figura 1 (FRIAS; NASH, 2019). Um método operacional de amostragem pode definir limite de tamanho se baseando na utilização de redes de plâncton (frequentemente de 333 μm) na amostragem, definindo um limite inferior deste material (HARTMANN et al., 2019).

Classificação por tamanho de plástico					
Tamanho	<1 μm		5mm	2.5cm	>1m
Classificação	Nano	Micro	Meso	Macro	Mega
Exemplos de lixo plástico					
Tipo de biota marinha mais afetada					

Figura 1: Classificação por tamanho de plástico, exemplos e as principais biotas marinha afetadas.

Adaptado de CHATTERJEE & SHARMA (2019).

Uma classificação baseada em práticas atuais pode ocasionar divergências futuras, devido ao avanço da metodologia. Portanto, usar a maior dimensão como classificador para a categoria de tamanho determinará principalmente a ingestão pela biota (HARTMANN et al., 2019).

Segundo Cole et al. (2011), a distribuição e a ocorrência de microplástico no ambiente marinho são derivadas de duas fontes: primária e secundária. Microplásticos primários são as pequenas partículas de plásticos descartadas no meio ambiente por meio de efluentes domésticos

e industriais já produzidas no tamanho definido, como pelotas, grânulos, fibras e pós de plástico usados principalmente pela indústria do cosmético e higiene. Por outro lado, os microplásticos secundários são formados por meio da degradação e fragmentação de plásticos maiores (meso ou macro) presentes no ambiente devido a processos de intemperismo e envelhecimento (e.g. biodegradação, fotodegradação, degradação termo-oxidativa, degradação térmica e hidrólise) (DE SÁ et al., 2018; GUO; WANG, 2019).

2. Objetivo

2.1. Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho foram (i) avaliar a ocorrência e a dispersão de microplástico entre a Baía de Guanabara e as Ilhas Cagarras, um monumento natural marinho e (ii) determinar quantitativamente e qualitativamente o microplástico coletado.

2.2. Objetivos Específicos

- i. Classificar morfologicamente, separar e analisar quantitativamente os microplásticos coletados por contagem de partículas e gravimetria.
- ii. Analisar qualitativamente o material plástico polimérico de acordo com as principais categorias de microplástico através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR).
- iii. Determinar o nível de degradação da superfície do microplástico coletado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS).
- iv. Compreender a concentração e dispersão do microplástico em regiões de emissários submarinos do Rio de Janeiro e no monumento das Ilhas Cagarras que compreende em uma área de proteção ambiental.

3. Fundamentação teórica

3.1. Plástico: Conceitos, processos e fontes

De uma maneira geral, plástico pode ser definido como “material que contém como ingrediente essencial um polímero de alto peso molecular e que, em algum estágio de seu processamento em produtos acabados, pode ser moldado por fluxo”. Devido a isso, polímeros com altos teores de aditivos podem não ser considerados como plástico causando dúvidas em sua definição e na determinação da contaminação, pelo sua baixa concentração polimérica. (HARTMANN et al., 2019).

Sendo assim, é necessário entendermos e conhecermos de onde vem, como é produzido e processado o plástico de uma maneira geral, já que o Brasil é um dos maiores consumidores de plástico no mundo, sendo o 4º maior gerador de resíduo plástico em 2016 com 11,3 milhões de toneladas (FAPESP, 2019).

Diversas são as fontes das quais pode-se produzir o plástico, sendo alguma delas de origem fóssil (por exemplo, petróleo bruto, gás, carvão mineral, entre outros) ou ainda de renováveis (por exemplo, cana-de-açúcar, óleo vegetal, etc.), sendo a grande maioria dos monômeros mais usados para produção, acabam gerando plásticos não-biodegradáveis (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017)

De todas as fontes possíveis para a produção de plástico, a mais importante delas é o petróleo, que a partir dele se obtém a nafta e outras frações através da destilação fracionada do óleo cru. A nafta depois de separada passa por um processo de craqueamento térmico (pirólise a aproximadamente 800 °C e catálise) para se obter diversas moléculas saturadas e insaturadas (por exemplo, etileno, propileno, butadieno, etc)

que são separadas e utilizadas para produção dos seus respectivos polímeros, como mostrado na Figura 2 (CANEVAROLO JR., 2006).

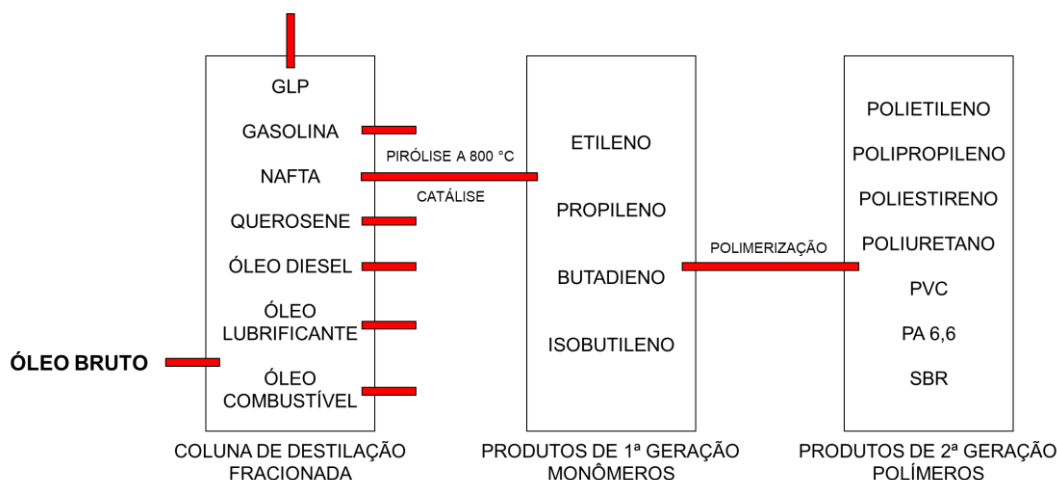


Figura 2: Esquema de produção de polímeros comerciais (Adaptado de CANEVAROLO JR., 2006).

A partir dos produtos de 2ª geração, é possível produzir os plásticos em geral e foi nos anos 1930 que a indústria ganhou força com a descoberta do poliestireno, nylon e polímeros acrílicos. Vinte anos mais tarde, ao fim da segunda guerra mundial, esses produtos se popularizaram e tomaram proporções mundiais, principalmente na indústria têxtil. Rapidamente os plásticos foram substituindo outros produtos barateando o custo das indústrias, como o PET, que aos poucos foi substituindo as garrafas de vidro e o PVC, utilizado em larga escala na construção civil (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; FAPESP, 2019).

Devido a isso, um aumento expressivo de produção se estabeleceu ao redor do mundo, devido à alta demanda da sociedade, ocasionando numa produção de 8,9 bilhões de toneladas de plástico desde o seu surgimento até 2016, sendo 2/3 resultando em lixo e os outros 1/3 ainda em uso. (FAPESP, 2019).

Os órgãos públicos precisam ser capazes de responder às questões sobre segurança alimentar, saúde humana e status ambiental. Microplásticos podem causar efeitos adversos relacionados às características físicas (por exemplo, tamanho, forma), químicas (por exemplo, polímero, monômeros, aditivos, contaminantes absorvidos) ou biológicas (por exemplo, revestimentos microbianos) das partículas. (GESAMP, 2020).

3.1.1. Polímeros

Por definição, polímeros são macromoléculas cuja estrutura compreende essencialmente pela repetição de muitas unidades químicas iguais, *meros* ou unidades repetitivas, ligadas através de ligações covalentes. Os polímeros podem possuir massas molares muito altas com grandes diferenças entre cada composto e, com isso, têm uma grande variação em suas propriedades, como por exemplo a densidade (CANEVAROLO JR, 2006; DE PAOLI, 2008; HARTMANN et al., 2019).

Normalmente, é possível definir os polímeros a partir de sua origem diferenciando-os entre polímeros naturais e artificiais. Alguns polímeros naturais são encontrados tanto em origem animal, quanto vegetal, como lã, seda, celulose, proteínas, DNA. Já aqueles produzidos pelo homem, os polímeros sintéticos ou artificiais, podem ser exemplificados pelo polietileno, polipropileno, PET, PVC, nylon, entre outros (HARTMANN et al., 2019).

No entanto, nem toda molécula de baixa massa molar pode formar polímero. Sendo assim, são necessários monômeros que formem as cadeias poliméricas, que são micromoléculas capazes de formar longas cadeias através de ligações covalentes. Os monômeros devem possuir ao menos dois pontos reativos por molécula para formar um polímero, e esses pontos são chamados de funcionalidade. Grupos funcionais reativos ou cadeias carbônicas com ligações pi, são os casos que ocorrem essa bifuncionalidade. A reação que desencadeia a formação do polímero é chamada de polimerização e, com isso, é possível que a composição centesimal do polímero seja quase a mesma, ou não, do monômero que a formou, dependendo apenas do tipo de reação que o formou (CANEVAROLO JR., 2006; MANO & MENDES, 2004).

Baseado na formação de polímeros através de monômeros, surge outra classificação capaz de atender as diferentes formas que os monômeros se ligam, já que nem todos se formam com apenas um único monômero. Deste jeito, surgem os homopolímeros e copolímeros. O primeiro, são polímeros provenientes de um único *mero* repetitivo. Como mostrado na Figura 3, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliuretano e

PVC são alguns exemplos de homopolímeros (DE PAOLI, 2008; MANO & MENDES, 2004).

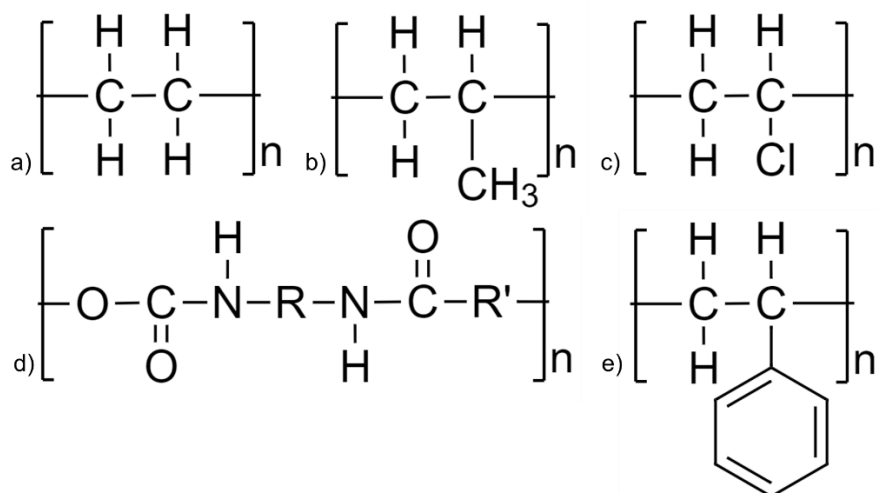


Figura 3: Estruturas químicas dos principais homopolímeros sintéticos: a) Polietileno (PE); b) Polipropileno (PP); c) Policloreto de vinila (PVC); d) Poliuretano (PU); e) Poliestireno (PS).

Alguns homopolímeros, com o acréscimo de um *mero* à macromolécula, ainda podem ter diferentes configurações estereoquímicas conforme a configuração R ou S do carbono quiral. Como mostrado na Figura 4, o polipropileno é um exemplo de polímero que pode existir em diversas formas de acordo com a ordem que aparecem essas configurações, definida como estaticidade. São três formas possíveis denominadas isotática, sindiotática e atática que o polímero pode assumir. A primeira se apresenta quando todos os carbonos possuem a mesma configuração. Já quando os carbonos se apresentam de forma alternada em relação a configuração, é denominado sindiotático. Por último, o polímero é chamado atático quando as configurações do carbono se apresentam de forma aleatória. Essas diferenças nas estruturas podem afetar consideravelmente o empacotamento e a ordenação do polímero, afetando algumas análises de caracterização, como em espectros de absorção no Infravermelho em que as intensidades de algumas bandas mudarão de acordo com a cristalinidade do material (DE PAOLI, 2008; MANO & MENDES, 2004; SILVERSTEIN, 2019).

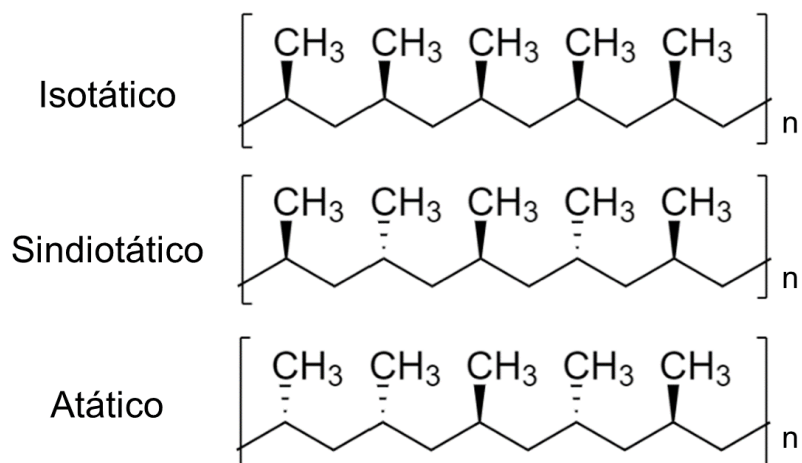


Figura 4: Estruturas do polipropileno em relação as configurações estereoquímicas (Adaptado de SILVERSTEIN, 2019).

Já os copolímeros são polímeros cuja cadeia principal é formada por dois ou mais *meros*, que dão origem a um bloco definido como comonômero. A borracha sintética de estireno-butadieno (SBR) é um exemplo de copolímero (DE PAOLI, 2008). Desta forma, um copolímero é capaz de apresentar em quatro formas: Copolímero alternados, quando se apresentam em unidades químicas diferentes de modo alternado; Copolímero aleatório, quando os *meros* se dispõem de forma randômica; Copolímero em bloco, quando se alternam em sequências de unidades químicas iguais; e Copolímero graftizado ou enxertado, quando de uma cadeia polimérica principal, existirem ramificações poliméricas de outra unidade química (MANO, 2004).

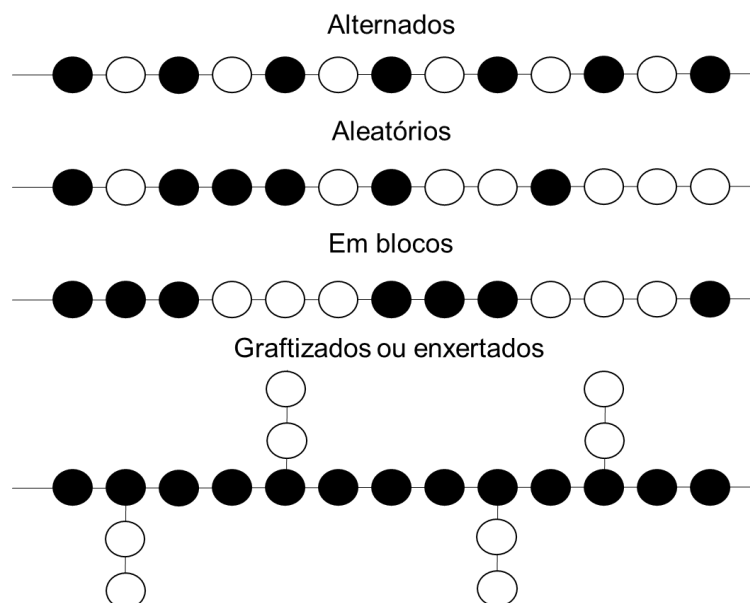


Figura 5: Cadeias macromoleculares dos diferentes tipos de copolímeros (Adaptado de Mano, 2011).

A classificação de polímeros em naturais e sintéticos influencia diretamente na determinação do plástico como poluente ambiental. Contudo, alguns polímeros, apesar de serem polímeros naturais derivados da celulose, possuem forte modificação em sua fabricação e, com isso, podem ser considerados artificiais e possíveis poluentes como detritos de plástico, como por exemplo, o rayon e celofane (HARTMANN et al., 2019).

Outra forma de classificar polímeros se encontra no seu comportamento mecânico, sendo possível destacar três grandes grupos: Plásticos, elastômeros (ou borracha) e fibras. Assim, os plásticos, que também podem ser definidos como um material que é fluido e moldável no seu processamento e sólido no seu estado final, podem ser divididos em termoplásticos ou termorrígidos (ou termofixos). Termoplástico é o material polimérico que é moldado quando submetido a um aumento substancial de temperatura e pressão devido a sua capacidade de amolecer e fluir, e quando resfriado se solidifica assumindo a forma do molde. Neste caso, se aplicado sucessivos aquecimentos, este material retornará ao estado de amolecimento e fluidez, tornando o processo reversível. Alguns exemplos de termoplásticos são os PE, PP e PVC, pois apresentam cadeias lineares e ramificadas. Já os termorrígidos apesar de também serem capazes de se moldar em condições de altas temperaturas e pressões, não são capazes

de voltar ao estado moldável quando submetido a sucessivos aumentos de temperatura e pressão, devido a formação de ligações cruzadas entre cadeias ao se solidificar. Deste jeito, este tipo de plástico é moldado na forma de pré-polímero, antes da cura, com ausência de ligações cruzadas. Alguns exemplos de termorrígidos são as resinas fenol-formaldeído (baquelite) e epóxi (Canevarolo Jr., 2006; Mano & Mendes, 2001).

Os elastômeros, por sua vez, são polímeros que a temperatura ambiente tem a capacidade de se deformar sem se romperem, exibindo elasticidade em longa faixa e, retornando ao seu comprimento original depois de retirado o esforço. Para tal, os elastômeros possuem cadeias flexíveis com baixa densidade de ligação cruzada. Borracha natural (cis-poliisopreno) é um exemplo de elastômero. Por fim, as fibras são termoplásticos orientados a um sentido longitudinal, que satisfazem a razão entre comprimento e diâmetro serem superior a 100, sendo possível de serem usados na forma de fios finos. Exemplos de fibra são poliacrilonitrila (PAN) e nylon (Canevarolo Jr., 2006; Mano & Mendes, 2001).

3.1.2. Compósitos

Compósitos poliméricos também podem ser incluídos na definição de microplástico, pois esses são compostos por uma matriz polimérica e um reforço não-polimérico, como os revestimentos de superfície (como tintas), onde possuem polímeros utilizados como formadores de filmes, sistema de revestimento de cura (e.g., poliéster, resina epóxi, poliuretano) e sistemas de secagem física (e.g., acrílico e vinil copolímero). (HARTMANN et al., 2019).

3.2. Aplicações do plástico

Plásticos e microplásticos têm diversas aplicações nos mais variados setores como agricultura, horticultura, produtos cosméticos, tintas, revestimentos, detergentes, produtos de manutenção, aplicações médicas e farmacêuticas. Com isso, diversas inovações são possíveis com o uso plástico que tem contribuído diretamente com avanços tecnológicos (GESAMP, 2020).

O plástico é encontrado em grande parte das atividades humanas, tanto em atividades simples, quanto nas mais complexas. Com isso, é necessário uma gama de materiais poliméricos para aplicação na sociedade e nas indústrias. As Tabela 1 e Tabela 2 mostra alguns dos principais polímeros utilizados na sociedade e suas principais aplicações.

Tabela 1: Principais polímeros de plásticos e suas aplicações. Adaptado de Mano, 2001.

Polímero	Aplicações
PEAD	Contentores. Bombonas. Material hospitalar. Fita-lacre de embalagens.
PEBD	Embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos. Brinquedos. Itens domésticos.
PP	Carcaça de eletrodoméstico. Para-choques de automóveis. Brinquedos. Carpetes. Tubos de canetas esferográficas. Válvulas para aerossóis. Material hospitalar.
PS	Utensílios domésticos rígidos. Brinquedos. Embalagens para cosméticos e alimentos. Placas expandidas
PVC	Estofamento de carros. Revestimento de fios e cabos elétricos. Tubulações para água e esgoto. Passadeiras e pisos. Embalagens para alimentos, rígidas e transparentes. Toalhas de mesa, cortinas de chuveiro. Calçados. Bolsas e roupas imitando couro. Bonecas.
PTFE	Válvulas, torneiras, graxetas, engrenagens, anéis de vedação. Revestimentos antiaderentes para painéis, filamentos para componentes elétricos e eletrônicos.
PMMA	Painéis. Letreiros. Vidraças. Fibras ópticas.
PU	Amortecedores, diafragmas e válvulas de equipamentos industriais para processamento e transportes de minérios. Solados. Material esportivo. Blocos e folhas de espuma flexível para estofamento de carros e móveis, e confecção de bolsas e roupas.

Tabela 2: Principais polímeros de fibra e suas aplicações. Adaptado de Mano, 2001.

Polímero	Aplicações
RC	Semelhantes ao algodão, na indústria têxtil. Filmes transparentes e flexíveis, em embalagens.
CAC	Filmes. Fibras têxteis. Aros de óculos. Filtro de cigarro.
PAN	Fibras têxteis. Precursor para fabricação de fibra de carbono.
PA-6	Tapetes, carpetes. Meias, roupas. Fios de pesca. Cerdas de escova. Engrenagens. Material esportivo. Rodas de bicicleta. Componentes de eletrodomésticos. Embalagens para alimentos.
PA-6.6	Semelhantes às da PA-6.
PET	Indústria têxtil em geral. Mantas para filtros industriais e contenções de encostas. Componentes na indústria automobilística e eletrônica. Embalagens de alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos. Frascos para bebidas gaseificadas. Fitas magnéticas. Filmes em radiografia, fotografia e reprografia.

No ano de 2019, o polipropileno (PP) foi o polímero mais consumido com cerca de 21,0% do consumo nacional. Em segundo lugar, o PVC acompanha o grande consumo do setor da construção civil com 13,6%. O polietileno (PE) ganha destaque nas suas mais variadas formas. O polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) vêm em seguida com 12,7% e 11,8%, respectivamente. Um destaque maior se deve ao fato de o 5º colocado em consumo ser ocupado por plástico reciclados com 10,6% do consumo nacional, mostrando que há um crescimento na preocupação ambiental nos últimos anos. Outros polímeros completam a lista: Polietileno de baixa densidade (PEBD) (8,8%), Plásticos de engenharia (6,9%), poliestireno (PS) (6,0%), Politereftalato de etileno (PET) (5,4%), poliestireno expandido (EPS) (2,1%) e EVA (1,0%) (Abiplast, 2019).

3.3. Alternativas para o plástico convencional

Baseado no grande acúmulo da produção desenfreada de plástico ao longo do século XX, principalmente por fontes fósseis, sem que qualquer

um desses estejam degradados, houve a necessidade de se produzir plásticos que não afetassem o ecossistema de uma maneira tão destrutiva e de aumentar esforços para manejar, reusar e descartar o lixo plástico de maneira correta (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; BORRELLE et al., 2020).

Deste jeito, alternativas aparecem como soluções para a produção desenfreada de plástico de origem fóssil ou plástico convencional como o plástico biodegradável. O plástico biodegradável é derivado de fontes vegetais como amido e celulose, e sendo assim, seria uma solução viável contra o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente, já que para ser considerado biodegradável, o produto precisa ao término do seu ciclo de vida sofrer processo de compostagem pela ação de microorganismos (SHEN et al., 2020).

O destino do plástico pode ter diferentes vias como a incineração, descarte e a reciclagem. Em 2015, de toda a produção de plástico mundial, 79% foram despejados em aterros e lixões, 12% foram incinerados e 12% foram reciclados. Ao focar na reciclagem, os maiores produtores e consumidores de plásticos no mundo, Europa, China e EUA possuem uma taxa de reciclagem de 30%, 25% e 9%, respectivamente (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; AGAMUTHU, 2018).

Ao se tratar de reciclagem do material plástico pós-consumo no Brasil, em 2018 alguns setores despontaram como os maiores consumidores deste tipo de produto como o setor de higiene pessoal e limpeza doméstica com 18,0%, construção civil com 13,3% e bebidas com 10,0%. Outros setores comerciais se apresentam com menor índice como: vestuário/têxtil (9,1%), utilidades domésticas (9,1%), agroindústria (6,4%), descartáveis (5,5%), alimentos (5,2%), automotivo (5,2%), industrial (4,6%), brinquedos (4,4%), entre outros. Nesse ano, houve uma produção de 757,6 mil toneladas de material plástico reciclado no Brasil com a contribuição de 1073 empresas gerando um faturamento de R\$ 2,4 bilhões. Já em 2019, o volume reciclado foi de 838 mil toneladas, apresentando um crescimento em relação ao ano anterior. Contudo, a preservação do meio ambiente, através do reuso e reciclagem não é benéfica apenas para as empresas

produtoras, e sim, para toda a sociedade (Abiplast, 2019; FERREIRA et al., 2019).

3.4. Lixo Marinho

Lebreton et al. (2017) estimou que há um aporte de plástico causado pelos rios aos mares de cerca de 1,15 a 2,41 milhões de toneladas em cada ano e, existe a tendência de que esse número aumente, já que esses números representam apenas 0,38% e 0,80%, respectivamente, do total de plástico que é produzido por ano desde 2014.

A grande contaminação por plástico é, em sua maior parte, destinada a embalagens, sendo produzidos cerca de 300 milhões de toneladas em 2013 e 320 milhões de toneladas em 2016, e estimando-se que entre 5 e 16 milhões vazam para os oceanos em todo o mundo (SILVA et al., 2018; TOUSSAINT et al., 2019).

Contudo, muitos estudos mostram uma discordância da densidade de plástico em várias ordens de magnitude de um local para outro, no qual sugere-se que a densidade populacional, os níveis de urbanização e industrialização dentro das áreas coletadas, as taxas de precipitação e a presença de barreiras artificiais (e.g., represas) podem ser os fatores que altere as concentrações de plástico advindo dos rios ao mares (LEBRETON et al., 2017).

Jambeck et al.(2015) calculou que 275 milhões de toneladas de resíduos plástico foram produzidos em 192 países costeiros, no ano de 2010. Desse total, um aporte dentre 4,8 a 12,7 milhões de toneladas foram despejados nos oceanos, e conseqüentemente alerta-se que a quantidade de resíduos plástico aumente em 1 ordem de magnitude até 2025, caso não haja melhoria de infraestrutura nos principais países causadores de poluição plástica.

O Brasil apresenta uma população costeira de 50,7 milhões de habitantes, de acordo com o Censo 2010, o que impacta diretamente no aumento de lixo nos ambientes marinhos já que cerca de 1,03 Kg de lixo por pessoa são gerados diariamente. Destes, aproximadamente 16 % são

lixo plástico, o que ocasiona um aporte nos ambientes marinhos de 0,08 – 0,21 toneladas de detritos plásticos por ano (JAMBECK et al., 2015).

3.5. Formas, estruturas e cores dos microplásticos

Diversas metodologias são utilizadas pelos mais variados autores, contudo ainda não há uma padronização de classificação de microplástico. Além do tamanho, os detritos de plásticos podem ser analisados por tipo morfológico, cor e forma, e pode-se obter uma predição de sua origem, como fibra originando-se de tecidos e cordas; filmes de sacolas plástica; e fragmentos provenientes de embalagens. Alguns dos termos mais frequentes de forma são esferas, grânulos, pellets, espumas, fibras, fragmentos, filmes e flocos, onde os três primeiros (esferas, grânulos, pellets) são frequentemente usados como sinônimos. Além disso, os termos “grânulos” e “pellets” indicam a origem das partículas, como microesferas em cosméticos e bolas de pré-produção usadas na fabricação de plástico. Já com relação à cor, não é comum de se deduzir a origem, pois além do processo de desgaste no meio ambiente, o microplástico pode descolorir durante a preparação da amostra. Se no procedimento experimental a origem da partícula específica puder de fato ser elucidada, estes termos teriam uma terminologia apropriada. No entanto, termos mais neutros como “esferas” podem ser utilizados sem que haja confusão na definição de microplástico primário e secundário já que se torna um desafio definir a origem do material (DIOSES-SALINAS; PIZARRO-ORTEGA; DE-LA-TORRE, 2020; HARTMANN et al., 2019).

3.6. Microplástico e seus impactos

Muitos estudos têm sido relatados mostrando a preocupação com a biota marinha, mas também para o ser humano. Efeitos tóxicos e danos físicos vem sendo reportados devido ao seu pequeno tamanho. Um estudo mostra que células e tecidos de mexilhões ingeriram e digeriram polietileno de alta densidade (PEAD). Um estudo aponta que em peixes, modificação nos lipídios e alterações em tecidos e intestinos são observadas, quando

microplásticos e nanoplásticos foram ingeridos, localizados no fígado e bloqueando o intestino (SILVA et al., 2018).

A fonte deste material é vasta e, por isso, são ubíquos, podendo ser encontrado no interior e exterior dos sedimentos, ar e águas marinhas, fluviais e estuarinas. Consequentemente, a distribuição dos microplásticos nos mares é influenciada pelos movimentos de água e ar, como marés, correntes marítimas e ventos. Devido a isso, a fauna e flora estão constantemente expostas a esse tipo de contaminação (TOUSSAINT et al., 2019).

A cadeia alimentar é uma das maiores responsáveis pela contaminação do ser humano através da ingestão de animais marinhos. Contudo, o impacto na saúde humana ainda é pouco conhecido, porém deve ser alertado, pois os microplásticos podem ser materiais carreadores de metais pesados, micro-organismos, contaminantes orgânicos como HPAs, PCBs, entre outros. Deste jeito, a dificuldade de avaliar a exposição do ser humano se torna um desafio, pois a heterogeneidade das metodologias e procedimentos experimentais aplicados dificulta a reprodutibilidade dos dados, não permitindo assim, uma conclusão científica bem definida (GUO; WANG, 2019; TOUSSAINT et al., 2019).

Toussaint et al. (2019) reportou 200 espécies marinhas como fauna afetada pela presença de micro e nanoplástico. O grande número de espécies afetadas pode ser explicado pela digestão direta e cadeia trófica. Por ter seu tamanho parecido com ovos de peixes e plâncton, os detritos de plásticos podem ser facilmente ingeridos pelos animais marinhos nas águas superficiais. Possatto et al. (2011) encontrou, no estuário do rio Goiânia, fragmentos de microplásticos rígidos entre 18% e 33%, no estômago de 3 espécies de bagres, e cerca de 23% de fios de náilon. Porém, esta realidade é também encontrada ao redor do mundo. Karlsson et al. (2017) reportou que 68% das trutas da costa da Suécia possuem microplástico no trato gastrointestinal e com uma quantidade média de 27 microplásticos/L nas águas superficiais. Outro estudo, identificou em 17 espécies de peixes na costa de Portugal, uma ingestão de mais de um microplástico por 32,7% destes peixes com uma média de $0,27 \pm 0,63$ microplástico/peixe (NEVES et al., 2015).

A avaliação de risco a fauna está associada a três componentes: exposição, ameaça ou perigo e efeitos. Em geral, as vias de contaminação são dependentes do tamanho relativo das partículas de plástico e podem ser classificadas como: (i) ingestão pela biota, (ii) emaranhamento / colisão, e (iii) rafting / substrato (GESAMP, 2020).

A ingestão de partículas pela biota é altamente dependente dos tamanhos relativos dos organismos e plásticos, pois quanto menores as partículas, maior a variedade de organismos capazes de ingeri-las. Além disso, a densidade dos polímeros interfere diretamente no seu comportamento na coluna d'água e em sedimentos, sendo ingeridos por organismos pelágicos e bentônicos. Para organismos de grande porte, partículas de pequeno porte podem ser ingeridas acidentalmente, que tendem a ter um maior potencial de translocação do intestino para o sistema circulatório e serem assimiladas aos tecidos. Os organismos de pequeno porte, por outro lado, não são capazes de ingerir partículas grandes (SANTANA; MOREIRA; TURRA, 2017; MERCOGLIANO et al., 2020).

Os danos aos animais marinhos são diversos, podendo causar asfixia, feridas internas e externas, úlceras, bloqueio do trato digestivo, capacidade de alimentação debilitada, debilitação ou nos casos mais severos, morte (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015).

Embora existam vários fatores que afetam a ingestão de partículas pela biota, uma grande variedade de efeitos tem sido observada em diferentes níveis de organização biológica, do suborganismo ao ecossistema (SANTANA; MOREIRA; TURRA, 2017). No entanto, efeitos sobre organismos em níveis mais elevados da cadeia trófica ainda são incipientes, sendo ainda necessário associar com as diferentes características do microplástico. Sendo assim, é de grande importância entender os efeitos das partículas de plástico relacionadas ao seu tamanho e a toxicidade química relacionada aos aditivos ou outros poluentes absorvidos do meio ambiente (GESAMP, 2020).

Embora as partículas possam ser transferidas ao longo da cadeia alimentar, não há fortes evidências de bioacumulação e biomagnificação de partículas em humanos até o momento (GESAMP, 2020). Um estudo de microplástico na pesca e aquacultura organizado pela Organização das

Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) conclui que o risco atual para humanos da ingestão de microplásticos em frutos do mar é muito baixo (LUSHER; HOLLMAN; MANDOZA-HILL, 2017). Porém, outro estudo em ambientes de aquacultura mostra que o acúmulo de microplásticos nos peixes é altamente relevante e alarmante, visto que nessas condições são encontrados grandes quantidades nas peles, brânquias e intestinos desses animais (FENG et al., 2019).

Nas atividades de pesca e aquacultura, o emaranhamento e colisão são perigos comuns causados principalmente por redes, linhas e cordas. Estes tipos de atividades, se não forem feitas de forma sustentável, podem ocasionar em danos diretos e irreversíveis para algumas espécies, como ocorre no fenômeno da “pesca fantasma”, onde esses itens aprisionam espécies alvo e não-alvo, na qual esta última é descartada de volta ao mar, por vezes, contaminada com material plástico (GESAMP, 2020).

O lixo plástico também pode ser usado como substrato por uma grande variedade de espécies, ocasionando assim um grande potencial para impactos ambientais e socioeconômicos. O aumento da disponibilidade de substratos duros pode resultar em um aumento desenfreado na população de espécies autóctones. Por este motivo, a biodiversidade pode ser afetada por mudanças na composição das espécies, especialmente se as espécies alóctones são relativamente mais bem-sucedidas e se tornam invasoras (TUTMAN et al., 2017; CAMPBELL et al., 2017) . Superfícies de plástico também são conhecidas por abrigar patógenos através de camadas de biofilme podendo disseminar doenças e contaminando o ambiente em que se encontra (KESWANI et al., 2016) WU et al., 2019).

Embora a avaliação de risco de "alta qualidade" ainda não seja viável, sugere-se uma ação para reduzir, prevenir e mitigar a poluição com microplásticos. A contaminação plástica pode levar a perdas econômicas consideráveis ao interferir diretamente nas indústrias de pesca e navegação, além de impactar diretamente no turismo recreativo. Com isso, é importante desenvolver e usar abordagens de avaliações padrões de risco para contaminantes de detritos plásticos para ser capaz de priorizar

essas ações e planejar onde e quando aplicá-las (KESWANI et al., 2016; SAPEA, 2019).

Um outro problema para percepção de risco é a falta de visibilidade, especialmente para partículas muito pequenas, porque se um risco não pode ser observado e avaliado diretamente, a percepção pública de risco pode não ser avaliada e depende mais da confiança nos especialistas. Para o microplástico, isso se torna um problema maior (GESAMP, 2020).

3.7. Tipos de coletas

Para águas superficiais, diversas são as técnicas possíveis para a coleta. Os equipamentos utilizados normalmente são redes, peneiras e bombas. As redes existem nos mais variados tipos podendo ter aberturas retangulares como as redes de neuston e de manta ou com aberturas circulares como as redes de plâncton. Os métodos de coleta são similares, porém algumas diferenças podem ser observadas e a análise qualitativa e quantitativa pode ser influenciada pela escolha do equipamento. Algumas vantagens e desvantagens estão mostradas na Tabela 3. Em qualquer um dos equipamentos utilizados é importante que se identifique possíveis fontes de contaminação durante a coleta como fibras de roupa, fibras do próprio equipamento e possíveis materiais atmosféricos (PRATA et al., 2019; SILVA et al., 2018).

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de equipamentos utilizados na coleta de microplástico (Adaptado de PRATA et al., 2019).

Tipo de equipamento	Vantagens	Desvantagens
Rede de neuston e manta	Fácil de usar; Amostra grandes volumes de água; Amplamente utilizada;	Alto custo; Requer embarcação; Potencial contaminação por cordas do navio e de reboque; Limite inferior de detecção é de 333 μm ;
Rede de Plâncton	Fácil e rápido de usar; Amostra volumes médios de água; Limite mínimo de detecção de 100 μm ;	Alto custo; Requer embarcação; Amostragem estática requer fluxômetro; Pode ficar obstruído ou quebrar facilmente;
Peneira	Não requer equipamento especial ou embarcação; Fácil de coletar amostras;	Trabalhoso e demorado Amostra volumes médios/baixo de água; Transferência manual de água com baldes;
Bomba	Amostra grandes volumes de água; Não exige esforço; Permite escolher o tamanho da malha;	Alto custo; Requer equipamento; Requer energia para trabalhar; Potencial contaminação pelos aparatos; Pode ser difícil de transportar;

3.8. Espectroscopia de absorção do infravermelho médio

FTIR e RAMAN são técnicas vibracionais amplamente utilizadas para caracterização de materiais plásticos. Deste jeito, o FTIR possui a capacidade de identificar os grupamentos funcionais destes polímeros plásticos estudados (VEERASINGAM et al., 2020a).

O espectro obtido pela espectroscopia FTIR advém da medida de absorção da luz infravermelha emitida pela molécula. Este espectro é representado por picos de absorção correspondente às frequências vibracionais aumentadas, caracterizadas pelos movimentos axiais e angulares das ligações covalentes dos seus átomos. Um dos problemas desta técnica, portanto, é não permitir diferenciar enantiômeros de forma absoluta. Porém, o estudo dos espectros de microplásticos é facilitado, pois

cada material polimérico constitui de uma combinação particular de átomos e, assim, dois compostos não irão apresentar o mesmo espectro (VEERASINGAM et al., 2020; SILVERSTEIN et al., 2019).

O processo quantizado aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de energia vibracional irá corresponder a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional que ocorrem entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Portanto, as posições das bandas no espectro se darão pelo número de ondas no qual dependerá das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e do arranjo geométrico dos átomos. Com isso, vibrações moleculares, que dão origem as bandas, são classificadas em deformações axiais e angulares. Uma deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que promove um aumento e uma diminuição alternada da distância interatômica. Por outro lado, a vibração de deformação angular corresponde a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que ocorra mudanças nas posições relativas dos átomos do grupo (SILVERSTEIN, 2019).

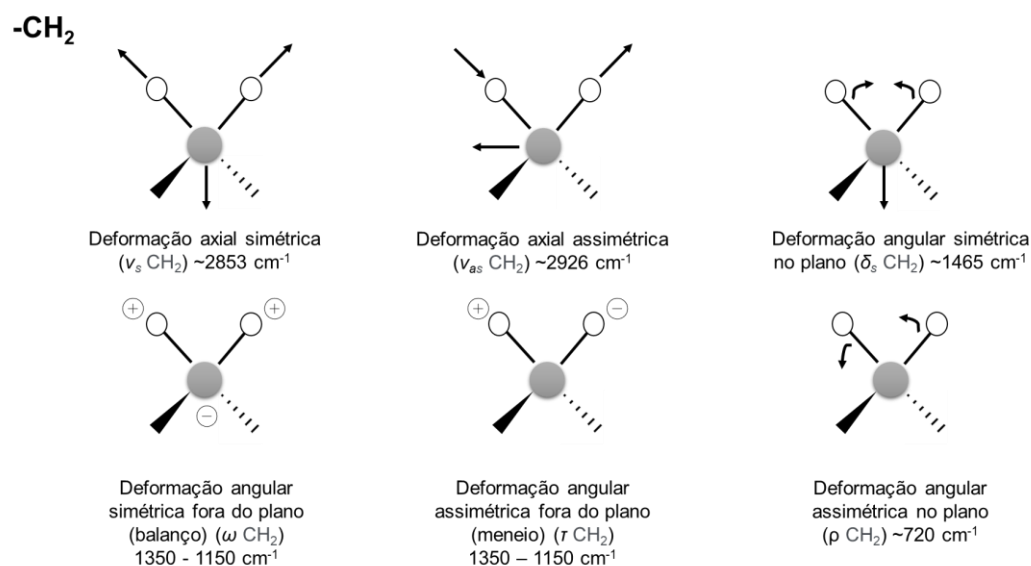


Figura 6: Modos vibracionais do grupo -CH₂ (Obs.: Os símbolos + e - representam movimentos perpendiculares ao plano da página) (Adaptado de SILVERSTEIN, 2019).

A partir das deformações, cada grupo apresentará deformações em uma região de absorção específica. A Tabela 4 representa os principais grupos orgânicos e suas faixas de absorção específica no infravermelho, assim como a intensidade da banda no espectro. Apesar de dois ou mais

grupos apresentarem absorção na mesma faixa, é possível diferenciá-los através dos outros tipos de deformações (PAVIA, 2001). Além disso, a oxidação da superfície do microplástico, por exemplo, pode ser observada através do FTIR com o surgimento de picos de grupamentos carbonila (WU; ZHANG; XIONG, 2018).

Tabela 4: Principais faixas de absorção dos grupos funcionais orgânicos no infravermelho
(Adaptado de PAVIA, 2001).

Ligação	Tipo de composto	Faixa de nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
C-H	Alcanos; alquenos; alquinos	2850 – 2970; 3010 – 3095; 3300	Forte; média e forte; forte
O-H	Álcoois; fenóis	3590 – 3650 (não- associados); 3200 – 3600 (associados)	Variável
O-H	Ác. Carboxílicos	3500 – 3650 (não- associados); 2500 – 2700 (associados)	Média; larga
N-H	Aminas, amidas	3300 – 3500	Média
C=C	Alquenos; aromáticos	1610 – 1680; 1500 – 1600	Variável
C≡C	Alquinos	2100 – 2260	Variável
C-N	Aminas, amidas	1180 – 1360	Forte
C-O	Álcoois, éteres, ác. Carboxílicos, ésteres	1050 – 1300	Forte
C=O	Aldeídos, cetonas, ác. carboxílicos, ésteres	1690 – 1760	Forte
NO ₂	Nitro compostos	1500 – 1570 1300 – 1370	Forte

3.9. Microscopia eletrônica de varredura combinado com espectrômetro de energia dispersiva de raio-X (SEM/EDS)

Outro método importante para analisar de modo qualitativo o microplástico, é utilizando a SEM-EDS, no qual é possível estudar a

morfologia e o envelhecimento do material plástico coletados, devido a alta resolução de imagem do estado de superfície, além de ser permitido informações qualitativas sobre a composição química do polímero analisado (VEERASINGAM et al., 2020b).

4. Área de Estudo

4.1. Baía de Guanabara e zona costeira do Rio de Janeiro

A Baía de Guanabara localizada no Estado do Rio de Janeiro e compreende numa área de aproximadamente 384 km² e está localizada entre as latitudes 22° 40' a 23° 00' S e longitudes 43° 00' a 43° 20' O. Cerca de 7 municípios abrangem a costa da baía (Rio de Janeiro, Niterói, São Gonçalo, Maricá, Itaboraí, Guapimirim, Magé, Duque de Caxias), comumente chamada de região metropolitana do Rio de Janeiro e compreende na maior aglomeração urbana da zona costeira brasileira com 11,5 milhões de habitantes em 2012, sendo apenas a cidade do Rio de Janeiro possuindo cerca de 6,5 milhões de habitantes. (CHALEGRE-TOUCEIRA et al., 2018; KJERFVE et al., 1997; EGLER; GUSMÃO, 2014; WASSERMAN; AMOUROUX, 2000).

Por possuir cerca de 55 rios e riachos que desaguam na Baía de Guanabara, ela é considerada um grande estuário com uma vazão média de 200 m³/s. Os rios que mais se destacam pelo grande escoamento são o Iguaçu, Caceribu, Macacu, Meriti, Estrela, Guapimirim e Sarapuí (KJERFVE et al., 1997; RANGEL; CHAVES; MONTEIRO-NETO, 2007).

A baía de Guanabara possui um clima tropical, quente e úmido com estação chuvosa no verão, nos meses de dezembro a março, sem estação seca bem definida. Abriga cerca de 10.000 indústrias em seu entorno, o que corresponde juntamente com o esgoto doméstico o lançamento de 4.800 kg de metais tóxicos por dia (WASSERMAN; AMOUROUX, 2000).

Na cidade do Rio de Janeiro cerca de 44,5 % do esgoto gerado recebe algum tipo de tratamento, resultando num aporte de esgoto nos corpos d'água de aproximadamente 3,6 milhões de habitantes sem nenhum tratamento (CHALEGRE-TOUCEIRA et al., 2018).

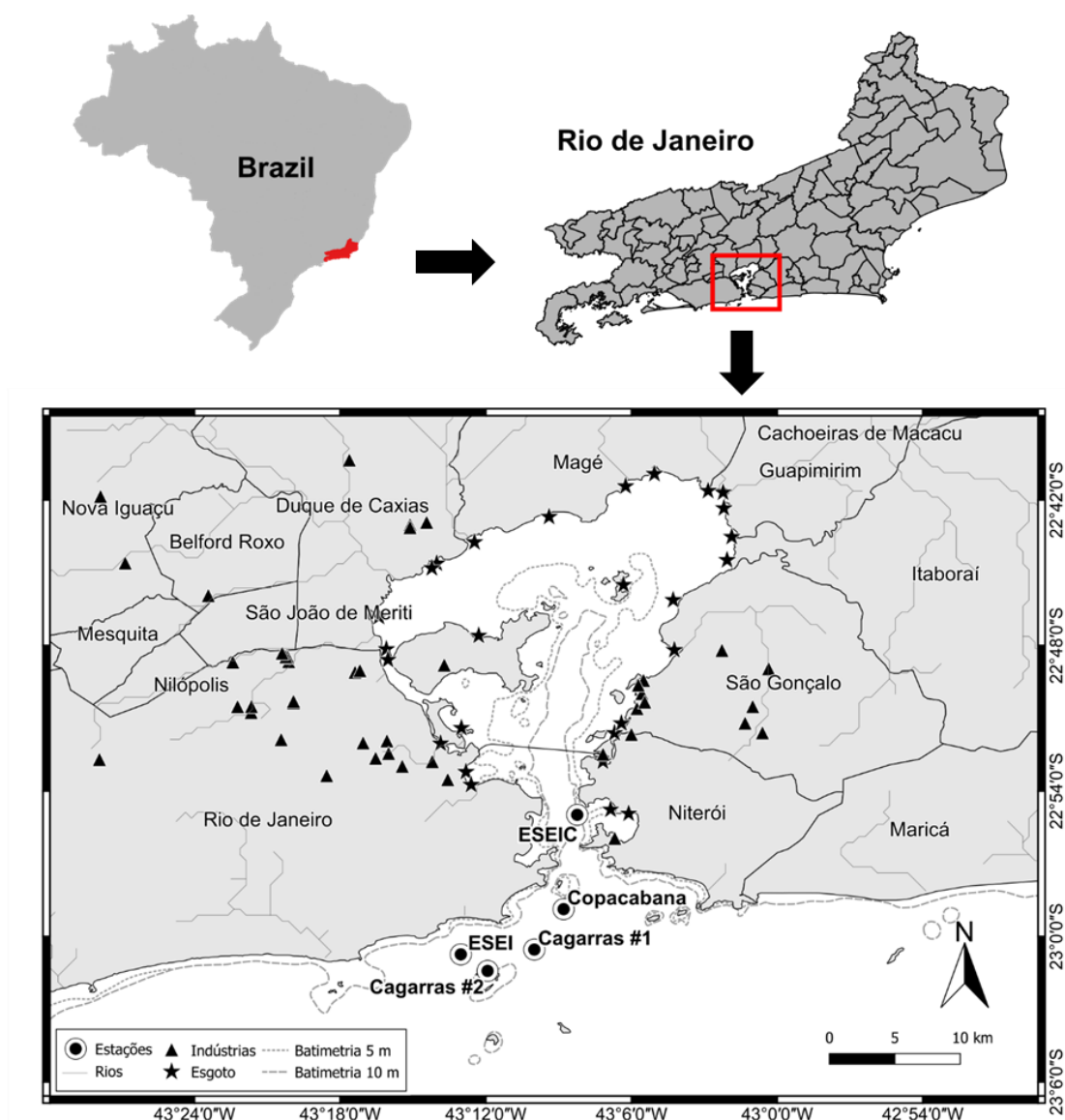


Figura 7: Mapa da localização dos pontos de coleta entre a entrada da Baía de Guanabara e o Arquipélago das Ilhas Cagarras, zona costeira do Rio de Janeiro.

4.1.1. Emissários submarinos

Os emissários são projetados para usar a capacidade natural de assimilação dos oceanos para descartar as águas residuais com impacto ambiental mínimo. Isso é conseguido promovendo uma mistura inicial vigorosa que é seguida por uma dispersão oceânica turbulenta eficiente devido a correntes que variam no espaço e no tempo (CARVALHO et al., 2002).

Os emissários submarinos são basicamente constituídos por uma tubulação que transporta os efluentes domésticos gerados nas cidades litorâneas para o descarte final em alto mar. No Rio de Janeiro, os principais emissários são os da Barra da Tijuca, Ipanema e Icaraí. O emissário de Ipanema, por exemplo implantado em 1975, promove o lançamento bruto de efluentes domésticos condicionados apenas por um sistema de peneiramento grosseiro. Atualmente a emissão de efluentes domésticos por emissários submarinos é regulamentada pelo Protocolo de Annapolis, da mesma forma que a emissão de gases foi regulamentada pelo Protocolo de Kioto (FEITOSA, 2017).

O emissário de Ipanema se encontra em operação desde 1975 com descarga atual de cerca de $6,0 \text{ m}^3/\text{s}$ de esgoto doméstico da zona sul do Rio de Janeiro. Seu projeto foi concluído com o objetivo de descarregar $8,0 \text{ m}^3/\text{s}$ em média e $12,0 \text{ m}^3/\text{s}$ no seu pico. O emissário possui apenas um peneiramento grosseiro antes do descarte dos efluentes sendo feito de tubo de concreto com 4326 m de comprimento e 2,4 m de diâmetro. Deste comprimento, os últimos 449 m são o difusor com 90 portas de cada lado, descarregando o efluente a cerca de 27 m de profundidade (CARVALHO; ROBERTS; ROLDÃO, 2002).

O Emissário de Esgoto de Icaraí (ESEIC) está localizado no litoral sudeste do Brasil, a $22^\circ 55' 04'' \text{ S}$ e $43^\circ 08' 35'' \text{ O}$, em Niterói, que faz parte da Baía de Guanabara. Este emissário, por sua vez, possui diâmetro de 1 m e, seu difusor, um comprimento de 248 m recebendo um aporte de esgoto com tratamento secundário de aproximadamente 234 mil habitantes. A vazão média desse difusor corresponde a cerca de $0,952 \text{ m}^3/\text{s}$ (NEPOMUCENO et al., 2006).

4.1.2. Arquipélago das Cagarras

O arquipélago das Cagarras compreende em um conjunto de ilhas que corresponde a Ilha Cagarra, Ilha Comprida, Ilha Redonda, Ilha das Palmas, Ilhota Filhote da Cagarra, Ilhota Filhote da Redonda, Laje Matias e Laje Praça Onze. O Arquipélago das Cagarras está localizado 5 km ao sul da Praia de Ipanema, Rio de Janeiro, sudeste do Brasil ($23^\circ 01' 00'' \text{ W}$

43°12'00"S) e ocupa uma área de 2 km². É uma área importante para férias e turismo, e está sujeita à ressurgência de águas frias durante o verão. A qualidade da água é relativamente ruim devido às águas residuais da cidade do Rio de Janeiro descartadas nas proximidades. (MONTEIRO; MURICY, 2004).



Figura 8: Ilha Cagarra (à esquerda) e Ilha Comprida (à direita).

A Ilha Cagarra é a principal ilha do Arquipélago e possui até 20 m de profundidade. A costa é caracterizada por uma parede rochosa vertical relativamente protegida, muito lisa e superfícies horizontais a 23 m de profundidade e cavernas ausentes (AGUIAR; MORAES, 2013).

A ilha de Palmas é o ponto terrestre do Arquipélago mais próximo do Emissário Submarino de Esgoto de Ipanema (ESEI), localizado a aproximadamente 1,7 km da zona de descarga. As profundidades estão no intervalo de 15 m a 20 m na extensão da porção norte a sul (AGUIAR; MORAES, 2013).

A profundidade ao redor da Ilha Redonda varia desde uma rasa piscina de maré menor que 2 m e até aproximadamente 40 m nos costões expostos ao mar. A uma grande disputa por lixos flutuantes as aves marinhas, que os utilizam para auxiliar na construção de seus ninhos no solo e nas copas das árvores e arbustos (AGUIAR; MORAES, 2013).

Ilha das Palmas, ao litoral sul do arquipélago é a ilha mais próxima da costa, enquanto a Ilha Comprida, localizada no litoral norte está localizada a aproximadamente 500 m ao sul da Ilha das Palmas (AGUIAR; MORAES, 2013).

Ilhota da Cagarra, litoral nordeste: localizada imediatamente ao sul da Ilha da Cagarra, forma com ela um canal com correntes intensas, sujeita à forte ação das ondas. Possui profundidade máxima 16 m e pequenas cavernas (AGUIAR; MORAES, 2013).

A proximidade desse sistema insular a um grande centro urbano facilita o acesso dos visitantes aos seus recursos naturais. A área também é diretamente afetada pela rede de esgoto marinho de Ipanema, que descarrega uma carga de aproximadamente 6,5 m³/s a menos de 2 km das ilhas. Além disso, a área sofre grande influência das águas eutróficas da Baía de Guanabara, o segundo maior ambiente de baía do Brasil. (RANGEL; CHAVES; MONTEIRO-NETO, 2007).

A proximidade de uma das áreas urbanas mais populosas do mundo significa também proximidade com a Baía de Guanabara, um estuário considerado o exemplo mais dramático de degradação causada pelo homem ao longo da costa brasileira. Estas ilhas estão localizadas a 10 km a sudoeste da entrada deste estuário. A Baía de Guanabara é a receptora dos efluentes produzidos por 16 municípios. O estuário é delimitado por mais de 16 mil indústrias, incluindo dois portos, e terminais de gás e petróleo, além da presença de 11,8 milhões de habitantes na região metropolitana do Rio de Janeiro. (PADILHA et al., 2018).

5. Materiais e Métodos

5.1. Amostragem

As coletas foram realizadas por meio de um arraste horizontal com uma rede de plâncton (Figura 9). As dimensões da rede são: abertura de 50 cm de diâmetro, 130 cm de comprimento e 300 μm de malha de nylon. Ao fundo da rede, um copo de PVC de 2 polegadas de diâmetro e volume de 300 mL foi enroscado para coleta do material sólido. Um fluxômetro foi acoplado na entrada das redes com o intuito de ajudar na medição do volume filtrado de água do mar na coleta, realizando-se a leitura antes e depois do arraste horizontal.

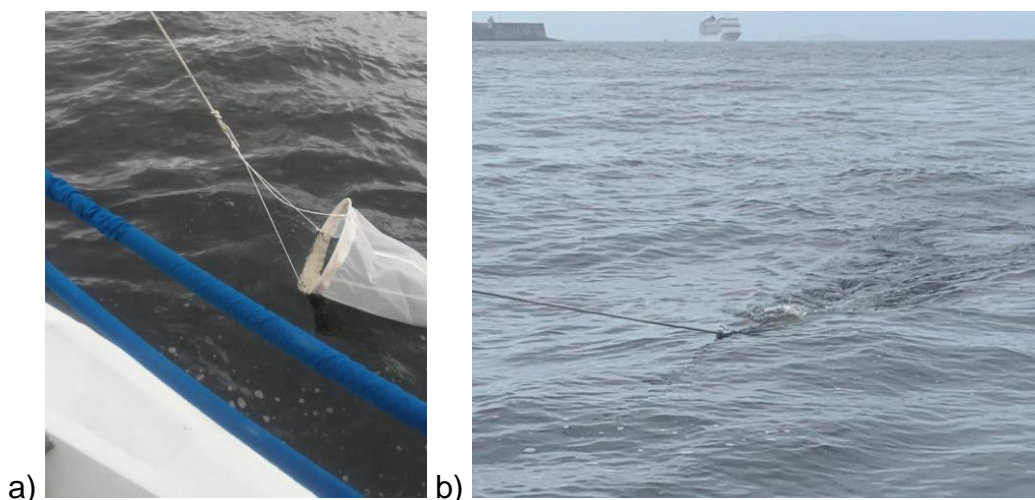


Figura 9: Arraste lateral com rede de plâncton ao lado da embarcação. a) colocação da rede na água. b) arraste horizontal.

O tempo de coleta de todos os pontos e para cada réplica foi de 10 minutos ininterruptos a aproximadamente 2 nós de velocidade (3,7 km/h). Após o arraste horizontal, as amostras de água com o material sólido, retido no copo da rede, foram transferidas para frascos pré-identificados e levados a refrigeração no laboratório para serem tratados no dia posterior.

Em cada ponto, uma sonda multiparâmetro HI9829 HANNA pré-calibrada foi imersa a 3 diferentes profundidades na água do mar com o intuito de realizar medições de alguns parâmetros físico-químicos como:

pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade, sólidos totais dissolvidos (TDS), salinidade e temperatura (Figura 10).

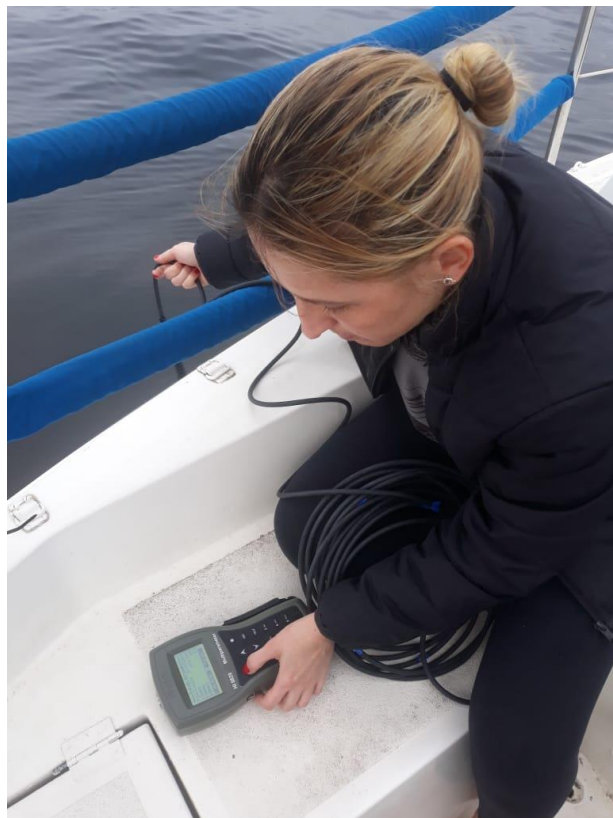


Figura 10: Medições dos parâmetros físico-químicos utilizando a sonda multiparâmetro.

Cinco estações na zona costeira do Rio de Janeiro foram escolhidas para coleta das amostras de microplástico, sendo: Ponto 1 ($22^{\circ}91'63,8''$ S e $43^{\circ}13'73,0''$ W), localizado na boca do emissário de Icaraí, na cidade de Niterói; Ponto 2 ($22^{\circ}98'12,2''$ S e $43^{\circ}14'66,3''$ W), localizado próximo a praia de Copacabana; Ponto 3 ($23^{\circ}00'90,1''$ S e $43^{\circ}16'67,4''$ W), localizado entre a praia de Copacabana e as Ilhas Cagarras; Ponto 4 ($23^{\circ}02'36,8''$ S e $43^{\circ}19'88,3''$ W), localizado nas proximidades das Ilhas Cagarras e; Ponto 5 ($23^{\circ}01'23,1''$ S e $43^{\circ}21'72,0''$ W), localizado na boca do emissário de Ipanema, como indicado na Erro! Fonte de referência não encontrada.. Em cada ponto 3 coletas foram realizadas com o intuito de formar uma triplicata.

A escolha dos pontos de coleta se baseou na importância das Ilhas Cagarras, um monumento natural marinho que possui grande diversidade de biota, tanto marinha e seus possíveis pontos de contaminação que são

os emissários próximos a fim de estudar a dispersão deste material plástico.

O primeiro ponto localizado em Icaraí, Niterói, se encontra na saída do emissário submarino, próximo ao Museu de Arte Contemporânea (MAC). Grande parte da rota marítima de Niterói passa pelo ponto 1, incluindo transporte aquaviário e barcos de pesca. O ponto 2 não possui um aporte direto de material sólido e esgoto, pois se encontra próximo a praia de Copacabana entre os 2 emissários de estudo. Por sua vez, os pontos 3 e 4 representam as Ilhas Cagarras, que também não possuem um aporte direto e sendo os pontos mais distantes da costa terrestre. Por último, o ponto 5 localizado na saída do emissário de Ipanema, tem um papel fundamental, pois é o ponto de maior contribuição de material sólido, visto que é o emissário de maior tamanho e vazão do Rio de Janeiro (FEITOSA, 2017).

As duas primeiras campanhas foram realizadas na estação da primavera, enquanto as outras duas no verão. Na primeira campanha a data escolhida foi o dia de 29 de novembro de 2019, um dia nublado e pós-período de chuva na cidade do Rio de Janeiro, com as coletas sendo feitas no período da manhã e início da tarde, sob maré de sizígia, com o ponto 1 ao ponto 3 sendo coletado no período vazante e os pontos 4 e 5, no período enchente. Já a segunda campanha, foi realizada no dia 23 de novembro de 2020 no mesmo período do dia, sob maré de quadratura. A terceira e quarta campanha foram realizadas nos dias 12 de janeiro de 2021 e 28 de janeiro de 2021, respectivamente. Estas campanhas foram realizadas sob maré de sizígia. Os dados pluviométricos e de maré se encontram em anexo.

Tabela 5 demonstra alguns dados das quatro campanhas realizadas, como dia, hora, estação do ano, precipitação e maré. É possível observar que a campanha 2 e 3 possui um tempo menor de coleta, pois foram realizadas amostragens apenas na estação 1 (Icaraí), devido a problemas técnicos e mecânicos na embarcação causado pelo grande acúmulo de materiais sólidos na superfície da água.

Tabela 5: Dados de dia, precipitação, hora e maré de cada campanha.

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Dia	29/11/2019	23/11/2020	12/01/2021	28/01/2021
Estação	Primavera	Primavera	Verão	Verão
Precipitação	1,4 mm (4 horas antes)	Não	Não	Não
Hora início da coleta	07:00	07:21	07:47	07:53
Hora fim da coleta	14:50	08:00	08:50	13:09
Maré	Sizígia	Quadratura	Sizígia	Sizígia

5.2. Métodos analíticos

A metodologia utilizada foi adaptada do método descrito no manual NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Masura, 2015), no qual adotou-se a separação do microplástico da água, matéria orgânica e dos demais sólidos indesejados, a caracterização morfológica e identificação por espectroscopia vibracional no infravermelho médio dos polímeros.

5.2.1. Preparo da amostra

5.2.1.1. Peneiração via úmida

Após as amostras serem levadas para o laboratório e serem acondicionadas em um freezer de refrigeração por uma noite, estas foram peneiradas por um sistema de peneiras empilhado, sendo utilizados malhas de 4,75 mm e 355 µm, acima e abaixo, respectivamente. Todos os frascos que continha a amostra foram lavados com água destilada por 5 vezes para retirar os possíveis materiais sólidos presos nas paredes dos recipientes. Esse procedimento foi repetido na peneira de cima, pois observou-se possíveis materiais microplásticos presos em folhas, caules, mesoplásticos, macropelásticos e outros tipos de materiais orgânicos e não-orgânicos. O material retido na peneira de malha 4,75 mm foi descartado,

pois não pertencia ao tamanho de amostra desejada, aproveitando-se apenas o material retido na peneira de malha 355 μm .

5.2.1.2. Secagem e determinação da massa total

As amostras retidas na peneira foram transferidas para placas de petri, previamente limpas, secas e pesadas, com o intuito de levá-las a estufa por 24h à 90 °C para secagem da amostra. Após a secagem, todo o material seco (placa de petri + sólidos) foi levado a balança para determinação do material sólido retido na peneira, que representa microplásticos e outros sólidos dentro da faixa de tamanho especificada.

5.2.1.3. Degradação da matéria orgânica via H_2O_2

O material pesado foi levado por meio de um béquer a um processo oxidativo para degradação de toda a matéria orgânica presente na amostra, a qual não é desejável para o tratamento dos sólidos. Para tal processo, em cada amostra utilizou-se 20 mL de H_2O_2 30%, o agente oxidante, e 20 mL de uma solução de Fe_2SO_4 0,05M, que servirá como catalisador da reação. Essa mistura, juntamente com o material sólido, foi mantido em temperatura ambiente por 5 minutos, no qual foi observado a formação de pequenas bolhas no fundo do béquer. Com a ajuda de uma placa aquecedora, o béquer coberto por um vidro de relógio foi aquecido até a temperatura de 75 °C por 30 minutos.

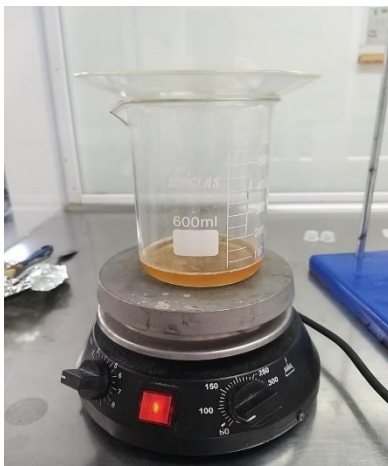


Figura 11: Degradação da matéria orgânica via H_2O_2 com auxílio da placa de aquecimento.

Essa reação é exotérmica e reage violentamente a essa temperatura, portanto, ao ser observado bolhas maiores na superfície da mistura, foi retirado o béquer da placa de aquecimento e adicionado água destilada para que a reação não transbordasse o béquer, e assim, proceder o experimento sem a perda de qualquer sólido que estivesse no meio reacionário. Ainda assim, em algumas amostras que ainda foram observadas matéria orgânica, adicionou-se novamente 20 mL de H_2O_2 30% e manteve-se a mistura por mais 30 minutos para degradar a matéria orgânica restante visível. Por fim, toda a mistura foi filtrada na peneira de 300 μm e embalada em papel alumínio para secagem a temperatura ambiente do filtrado sólido.

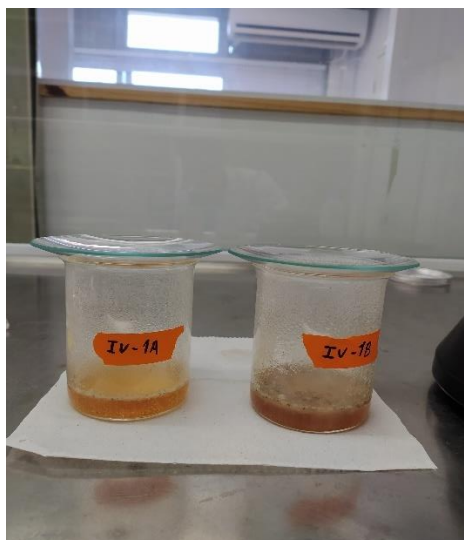


Figura 12: Amostras retiradas da placa após aparecimento de bolhas na superfície do líquido.

5.2.1.4. Separação por densidade

Um esquema de separação por densidade foi montado utilizando um funil analítico. O esquema é apoiado por um suporte e uma mangueira é acoplada na extremidade inferior do funil presa com duas garras metálicas para evitar vazamento. Para isso, uma solução de NaCl 5M foi preparada e adicionada no funil como mostra a Figura 13. O material sólido da última etapa de degradação da matéria orgânica foi adicionado ao funil com o auxílio de um pincel ou espátula, e rinsado com a própria solução de NaCl 5M para evitar qualquer diluição desta.



Figura 13: Montagem do esquema de separação por densidade com NaCl 5M.

A extremidade superior do funil de separação foi coberta com papel alumínio e mantido em repouso por cerca de 16 horas. O processo de decantação foi observado e, com isso, foi possível separar o material mais denso do material flutuante deste esquema. O material mais denso foi descartado, enquanto o material flutuante foi retido na peneira de 300 μm . O material sólido flutuante preso na parede do funil foi rinsado com água destilada diversas vezes para garantir toda a transferência do material sólido. Em seguida, os sólidos foram deixados na peneira coberto com papel alumínio até a secagem de todo o material. Após a secagem, o material sólido foi pesado novamente e transferido para um vial de 2 mL previamente identificado e pesado.

5.2.2. Triagem e caracterização morfológica

Após o tratamento de todas as amostras, procedeu-se a etapa de separação dos materiais sólidos. O material foi levado em placa de petri para análise numa lupa estereoscópica binocular com iluminação LED reversa e ampliação de até 35 vezes, como mostrado na Figura 14.

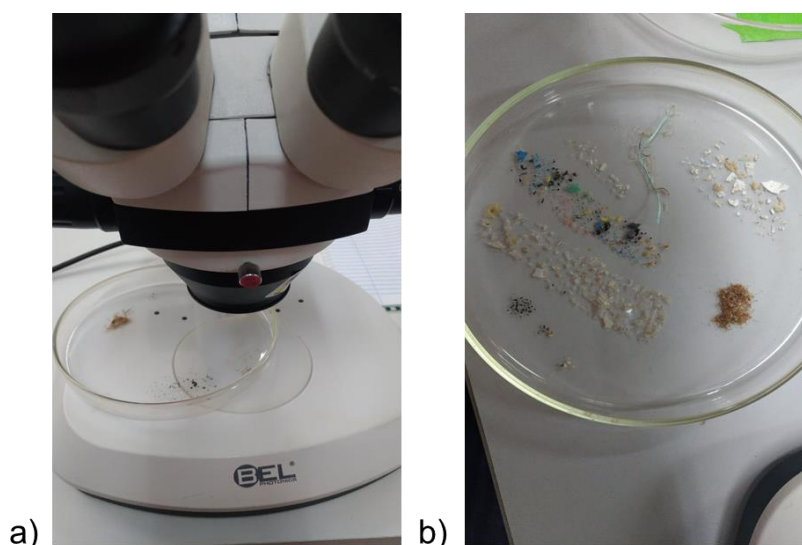


Figura 14: a) Separação da amostra com o auxílio da lupa estereoscópica binocular. b) Amostra triada por categorização de forma e cor.

Inicialmente, realizou-se a separação dos sólidos utilizando a separação pelas categorias de sólido, como: pellet, fragmento, filme, isopor, borracha, grânulo, fibra e outros (carvão, vidro). Em seguida, a classificação por dureza e cor foi feita para cada tipo de categoria utilizando as seguintes classificações: branco, incolor, colorido e envelhecido.

Alguns materiais orgânicos falsos positivos ainda foram encontrados, mesmo após degradação via H_2O_2 e, com isso, foi feita a separação e o descarte destes sólidos, pois estes não se tratavam de microplásticos. Assim, foi possível classificar cada tipo de microplástico em primário e secundário, além das classificações mencionadas acima e exemplificada no fluxograma abaixo.

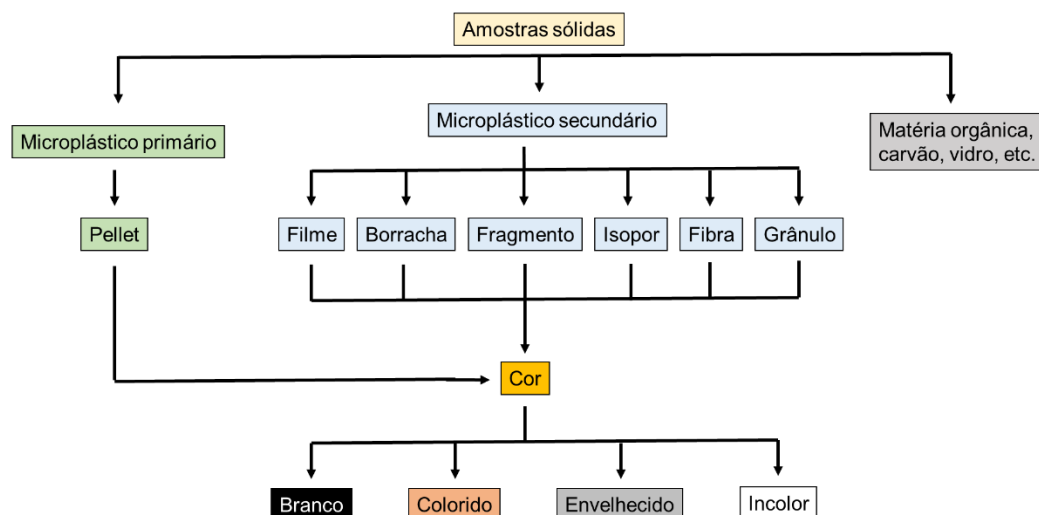


Figura 15: Fluxograma de classificação dos microplásticos e suas respectivas classes e cores.

5.2.3. Contagem manual e categorização por tamanho

Após a separação de cada tipo, utilizando a mesma lupa estereoscópica binocular com iluminação LED reversa, realizou-se a separação por tamanho e contagem manual dos sólidos totais em cada intervalo de tamanho pré-determinado, conforme indicado na Figura 16. Utilizando a metodologia de separação observada em SADRI & THOMPSON, 2014, adaptou-se para este trabalho os tamanhos nos intervalos localizados na Tabela 6.



Figura 16: Separação por tamanho e contagem manual de microplástico.

Tabela 6: Classificação por intervalos de tamanhos dos microplásticos.

Classificação dos intervalos	Intervalos de tamanho do microplástico (mm)
A	≤ 1
B	$1 < x \leq 2$
C	$2 < x \leq 3$
D	$3 < x \leq 4$
E	$4 < x \leq 5$
F	> 5

Após a separação por tamanho de cada sólido, realizou-se a contagem manual deste material em cada intervalo determinado e a pesagem de cada tipo de sólido somando todos os tamanhos.

5.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (SEM/EDS)

Após separadas e contadas, cada categoria de sólido das amostras de microplásticos foram acondicionadas em vials de 2 mL. Em seguida, foram enviadas para análises de absorção no infravermelho médio (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS).

Cada amostra categorizada de microplástico teve apenas 1 item sólido escolhido para análise realizada no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho determinado na região de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Assim também, realizou-se as imagens com a microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, escolhendo-se 1 item sólido. Para cada item, gerou-se 4 imagens com aumentos de $500 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$.

6. Resultados

6.1. Análise físico-química da água

Em todas as coletas, antes do arraste foram realizadas análises físico-químicas da água do mar. Escolheu-se 3 profundidades para a medição dos parâmetros pela sonda: Superficial, 2 metros e 5 metros de profundidade. Os parâmetros medidos foram pH, oxigênio dissolvido, porcentagem de saturação de oxigênio, condutividade, sólidos totais dissolvidos, salinidade e temperatura.

Os dados físico-químicos da campanha 1 estão representados nas Tabela 7, Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11 para cada estação. Já para as campanhas 2, 3 e 4, os parâmetros físico-químicos da água estão representados em apêndice.

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 1 (Icaraí) na campanha 1.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,34	6,70/91,3	50,60	25,30	33,22	20,69
1	8,32	6,56/88,6	50,61	25,24	33,28	20,45
2	8,32	6,56/87,6	50,60	25,31	33,28	20,50
3	8,33	6,62/87,1	50,59	25,31	33,30	20,44
4	8,33	6,64/88,6	50,68	25,42	33,50	19,84
5	8,30	6,46/86,0	50,96	25,50	33,55	19,99

Tabela 8: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 2 (Copacabana) na campanha

1.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,30	7,45/95,9	52,70	26,33	34,84	17,77
2	8,31	7,38/95,2	52,61	26,30	34,74	17,74
5	8,30	7,35/94,0	52,56	26,29	34,70	17,60

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 3 (Cagarras I) na campanha 1.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,29	8,67/114	53,14	26,60	35,17	18,95
2	8,33	8,62/113	53,12	26,58	35,15	18,88
5	8,34	8,78/115	53,13	26,57	35,16	18,50

Tabela 10: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 4 (Cagarras II) na campanha

1.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,37	8.20/110,0	53,36	26,68	35,37	18,98
2	8,35	8.08/103,4	53,40	26,68	35,40	17,57
5	8,34	7.92/112,7	53,30	26,66	35,29	17,88

Tabela 11: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 5 (Ipanema) na campanha 1.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,18	8.62/113,7	52,80	26,40	34,90	19,01
2	8,24	8.52/110,7	52,88	26,43	34,94	18,86
5	8,25	8.55/111,0	53,14	26,60	35,17	18,19

A Tabela 12 demonstra as profundidades em cada estação durante o arraste horizontal. Com exceção da Estação 1 (ESEIC) na campanha 4, as profundidades pouco se alteraram durante as coletas. Essa amostragem se caracterizou com grande diferença, pois há um grande declive na região do entorno da boca do emissário ESEIC e, com isso, qualquer pequena variação da posição da embarcação altera significativamente a altura da profundidade. Devido a isso, foi possível verificar um intervalo de 6,2 a 20,0 metros de profundidade nesta estação.

Tabela 12: Profundidade da coluna d'água no ponto de coleta.

Estações	Profundidades (m)			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Icaraí (ESEIC)	12,5	13,5	15,0	6,2 / 20,0
Copacabana	21,0	-	-	20,0
Cagarras I	27,0	-	-	24,0
Cagarras II	13,0	-	-	10,0
Ipanema (ESEI)	27,0	-	-	25,0

6.2. Análise Qualitativa

6.2.1. Categorização morfológica e visual

A separação dos itens plásticos em classes separados pelo seu tipo e cor, ajuda a entender e identificar o polímero a ser analisado. Os tipos de microplásticos e itens sólidos não plásticos encontrados neste trabalho estão representados na Tabela 13.

Tabela 13: Classificação por morfologia e cor dos itens sólidos encontrados nas amostras.

Código	Morfologia do material	Cores encontradas
1.	Pellet	Branco
2.1.1.	Fragmento flexível	Colorido
2.1.2.	Fragmento flexível	Branco
2.1.3.	Fragmento flexível	Envelhecido
2.2.1.	Fragmento parcialmente rígido	Colorido
2.2.2.	Fragmento parcialmente rígido	Envelhecido
2.3.1.	Fragmento rígido	Colorido
2.3.2.	Fragmento rígido	Branco
2.3.3.	Fragmento rígido	Incolor
2.3.4.	Fragmento rígido	Envelhecido
3.	Filme	Incolor
4.	Borracha	Incolor e colorido
5.	Isopor	Branco
6.1.1.	Fibra fio	Incolor
6.1.2.	Fibra fio	Colorido
6.2.1.	Fibra filamento	Colorido
6.2.2.	Fibra filamento	Branco
7.	Grânulo	-
8.	Outros (Carvão, vidro)	-

Alguns dos itens sólidos presentes na amostragem (e.g. borracha e outros) após todo o procedimento de separação pela lupa estereoscópica, não são caracterizados como termoplásticos. Entretanto a classe “borracha” se trata de um polímero sintético e sendo assim, é possível caracterizá-lo. Já as classes “grânulos” e “outros” não são possíveis polímeros e não foram levados a caracterização química neste estudo. Os sólidos encontrados na classe “outros” foram materiais como carvão e vidro que não são objetos de estudo deste trabalho.

Ainda assim, em parte das amostras coletadas, foram encontrados grandes volumes de seres microscópicos, como algas, o que dificultou o processo de separação dos microplásticos como demonstrado na Figura 17, que apresenta um plâncton emaranhado numa fibra polimérica.



Figura 17: Plâncton encontrado na amostra emaranhado com fibra.

6.2.2. Identificação dos polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho médio

A caracterização química do microplástico foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR) com refletância total atenuada (ATR). Esta é uma técnica amplamente utilizada para análise de polímeros e, consequentemente, recomendada para este tipo de pesquisa, pois possui capacidade suficiente para identificar microplástico. Pelo tamanho do material presente neste trabalho (300 μm a 5 mm), a técnica é facilitada, pois o material além de poder ser visto a olho nu, é facilmente manuseado por pinça, o que requer pouca habilidade para usar o sistema do equipamento que é de certa forma, simples (THERMOFISHER, 2018)

Com isso, foi possível identificar os espectros de alguns polímeros através da representação de uma partícula de cada categoria. As amostras estarem classificadas na mesma categoria de formato, dureza e cor não garantiu que apresentassem a mesma identificação polimérica, pois na mesma categoria foi observado mais de um polímero, quando se comparado com amostras de réplicas diferentes ou estação diferente. Isto ocorre, pela capacidade destes polímeros em se apresentarem de diversas formas e cores no consumo humano.

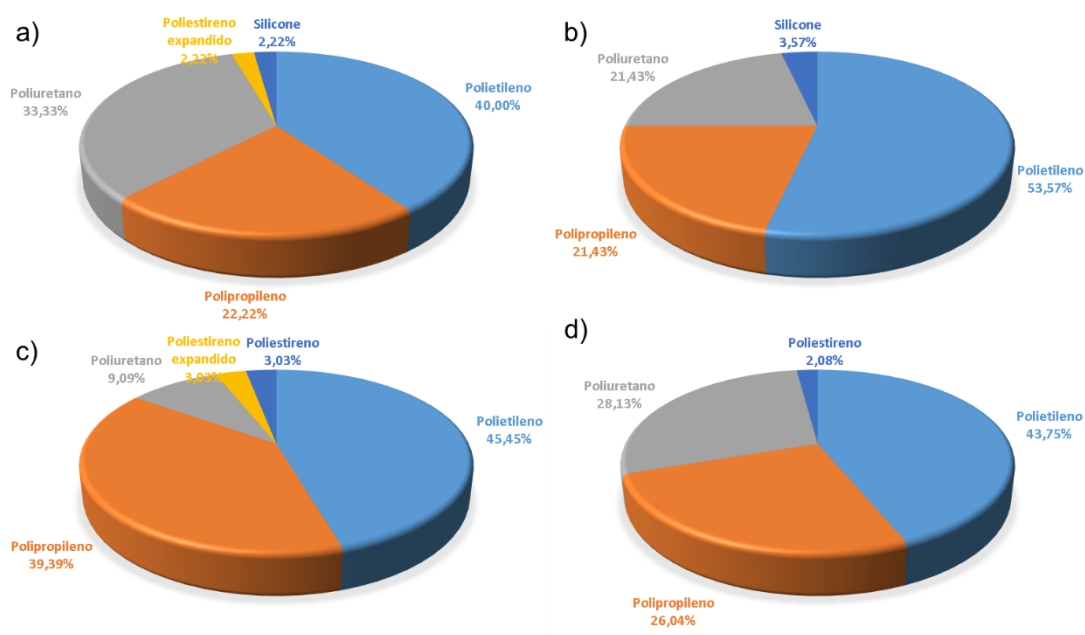


Figura 18: Representação percentual da quantidade de cada polímero identificado nas classes de microplástico. a) Campanha 1; b) Campanha 2; c) Campanha 3; d) Campanha 4.

Tabela 14: Tipo de polímero para cada categoria de microplástico.

Código do Material	Polímeros identificados			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1	PE / PP	-	-	-
2.1.1.	PE / PU	PE	PE	PE / PP / PU
2.1.2.	-	PE	PP	PE / PP
2.1.3.	PE	-	PP / PS / PU	PE / PP / PS / PU
2.2.1.	PU	PE / PP	PE / PP	PE
2.2.2.	-	PE	-	PE / PU
2.3.1	PE / PP / PU	PE / PP / PU	PE / PP	PE / PP
2.3.2.	PE	PE / PU	PP	PE / PP / PU
2.3.3.	PE	-	-	-
2.3.4.	PE	-	PE	PE / PP / PU
3	PE / PP / Silicone	PE / PU	PE / PP	PE / PP / PU
4	-	Silicone	-	-
5	EPS	-	EPS	-
6.1.1.	PU	PP / PU	PU	PP / PU
6.1.2.	PP / PU	PP	PE / PP	PE / PP / PU
6.2.1.	PP	PE	PE	PE / PP
6.2.2.	PP / PU	PP	PP	-
7	PU	-	-	PE / PP / PU

O espectro de polipropileno (PP) representado na Figura 19 é caracterizado inicialmente por 4 bandas referentes a deformação axial da ligação C-H de alcanos, na região de 3000 a 2840 cm^{-1} . Estas vibrações estão entre as que menos sofrem efeito batocrômico e hipsocrômico, ou seja, variam menos a posição no espectro (Silverstein, 2019). Duas dessas bandas são referentes a deformação axial da ligação C-H de grupos metila (CH_3), uma em 2948 cm^{-1} e a outra em 2866 cm^{-1} . A primeira é referente a deformação axial assimétrica, em que duas ligações C-H se estendem enquanto a terceira se contrai. A segunda está relacionada com a deformação axial simétrica, em que as três ligações do grupo metila se contraem e se estendem na mesma fase. As outras duas bandas dessa região estão associadas ao grupo metileno (CH_2). A banda em 2914 cm^{-1} se refere a deformação axial assimétrica, enquanto a banda em 2834 cm^{-1} está relacionada a deformação axial simétrica das ligações C-H deste grupo. A banda em 1375 cm^{-1} está relacionada a deformação angular simétrica do grupo metila, enquanto a banda em 1449 cm^{-1} é referente a vibração da deformação angular assimétrica do mesmo grupo. Uma banda característica de deformação angular assimétrica no plano, qual todo o metileno se deforma em fase, aparece em 730 cm^{-1} . Bandas localizadas na região entre 1200 cm^{-1} e 950 cm^{-1} estão atreladas a deformação axial do esqueleto de C-C e essas bandas podem ser útil para estimar o grau de cristalinidade da amostra, de acordo com a intensidade de cada banda (Silverstein, 2019). Uma banda fraca é também observada em 1651 cm^{-1} , porém este sinal é característico de deformação axial de C=C, no qual pela sua baixa intensidade pode indicar uma impureza na amostra.

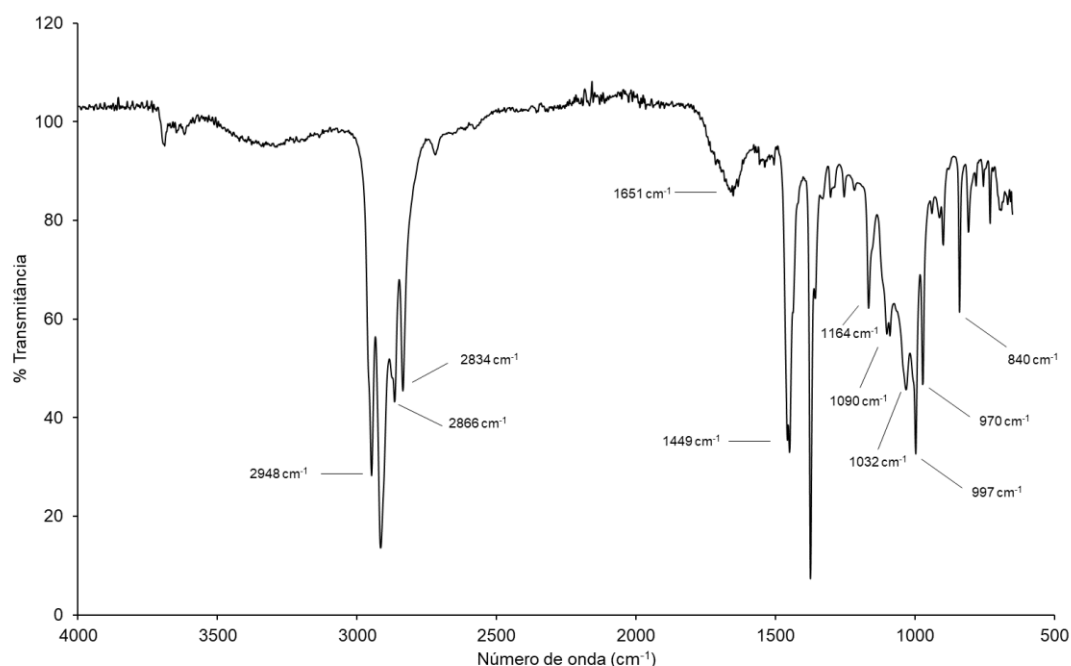


Figura 19: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra Filme.

As Figura 20 e Figura 21 representam os espectro do polietileno (PE) de uma amostra fragmento parcialmente rígido incolor e fragmento flexível branco, respectivamente. O polietileno pode ser encontrado em duas formas: como polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade. O polietileno de alta densidade representa um polímero de cadeias lineares, sem ramificação, o que torna o material mais rígido. Por outro lado, há a possibilidade deste polímero apresentar ramificações em sua estrutura e, com isso, desenvolver uma maior flexibilidade. Sendo assim, pode ser possível identificar se a triagem e classificação feita pela rigidez do material corresponde ao espectro compatível deste polímero. Contudo, apesar de ser possível estimar a rigidez por essas características, um sólido rígido com bandas relacionadas ao polietileno pode apresentar essas bandas de caráter amorfo devido à alta degradação que esse material tenha sofrido durante sua permanência no meio ambiente (BRUICE, 2006).

A principal diferença espectral encontrada entre o PEAD e o PEBD são algumas bandas ligadas a deformação angular do esqueleto da cadeia carbônica C–C presente em 1080 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} . No polímero PEBD essas bandas apresentarão uma intensidade maior devido as suas

ramificações e seu caráter amorfo, diferentemente do PEAD, que não terão essas bandas com alta absorção, pois sua cadeia polimérica se apresenta de forma linear e com baixo conteúdo de cadeias laterais e grupos CH_3 , representando assim o alto grau de cristalinidade da amostra de polietileno.

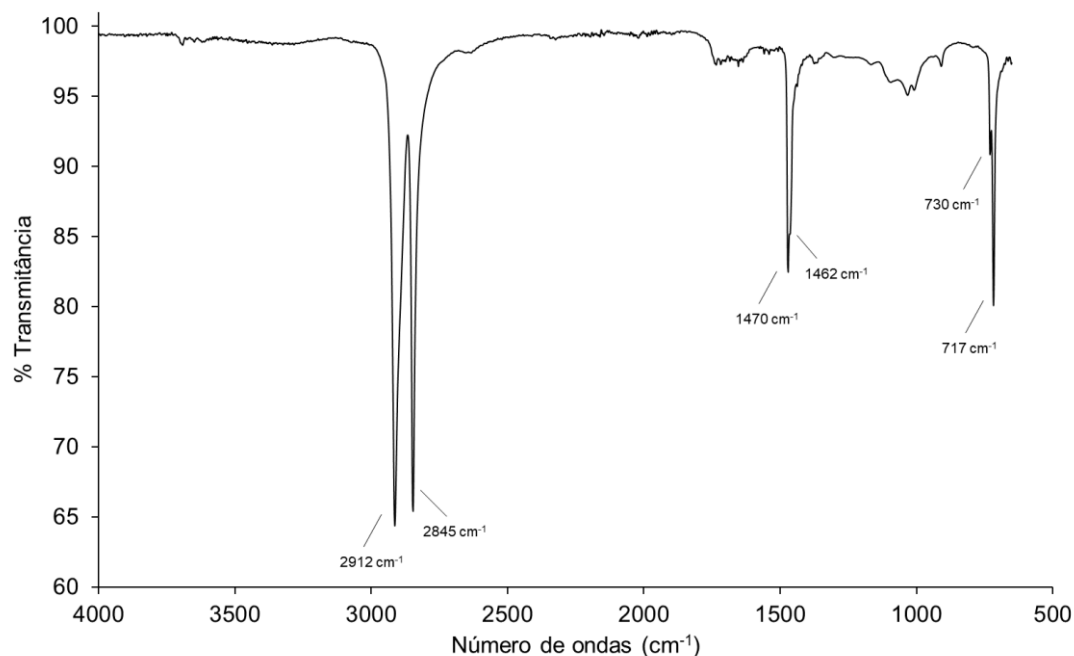


Figura 20: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de alta densidade (PEAD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento parcialmente rígido incolor.

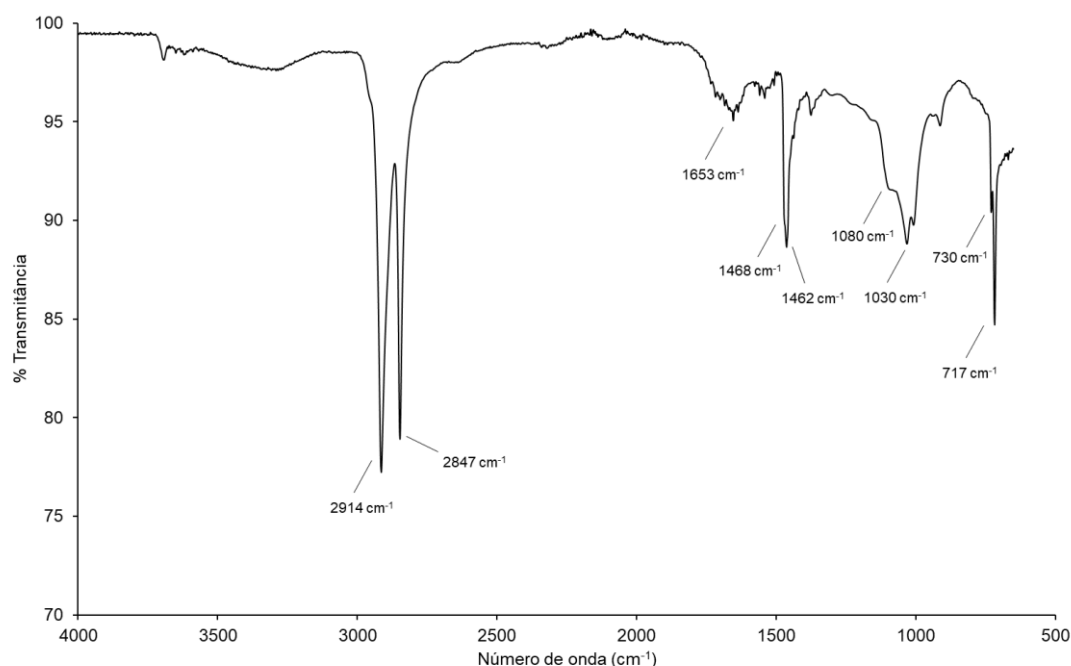


Figura 21: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de baixa densidade (PEBD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento flexível branco.

Outro polímero que possivelmente possa estar presente na amostra é o poliestireno ou poliestireno expandido, este comumente conhecido como isopor. A Figura 22 apresenta um espectro de poliestireno com bandas características da deformação axial assimétrica e simétrica da ligação C–H alifático, respectivamente em 2922 cm^{-1} e outra em 2851 cm^{-1} . Outra banda específica, porém, com intensidade fraca, se encontra em 3026 cm^{-1} característica da deformação axial da ligação C–H de aromáticos.

A banda em 1602 cm^{-1} está associada a deformação axial de C=C do anel aromático, porém está encoberta neste espectro por bandas de combinação e harmônicas presentes entre 2000 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Outras duas bandas características de aromático dessa mesma deformação se apresentam em 1492 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} com intensidades médias.

As deformações angulares da ligação C–H no plano do anel ocorrem entre $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Neste intervalo, portanto, há a presença de duas bandas características em 1066 cm^{-1} e 1028 cm^{-1} . A região entre $900\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ nos dão informações importantes sobre compostos aromáticos, já que deformações angulares da ligação C–H fora do plano do anel apresentam bandas fortes e finas neste intervalo. Com isso, a presença de duas

bandas, uma em 758 cm^{-1} com intensidade média e outra em 697 cm^{-1} com intensidade forte, confirmam a presença de um anel aromático monosubstituído.

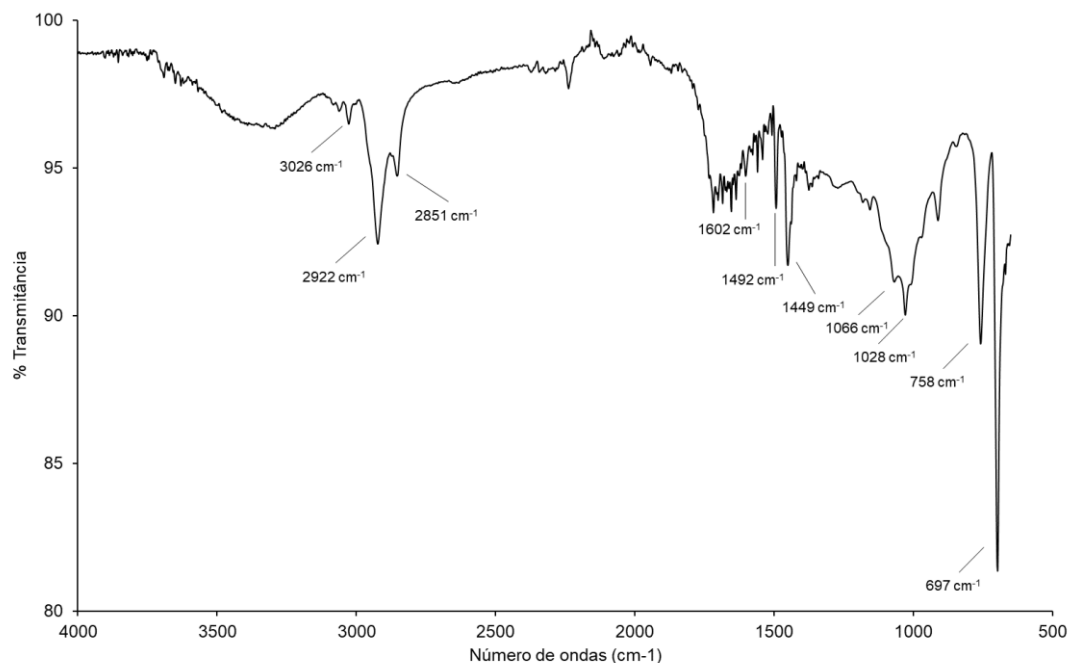


Figura 22: Espectro de infravermelho do polímero poliestireno expandido (EPS) com amostragem ATR para a amostra Isopor.

Outro espectro bastante presente neste trabalho se relaciona com o polímero poliuretano. A Figura 23 demonstra o espectro desse polímero e suas bandas características. Diferentemente dos outros polímeros, o poliuretano possui uma banda muito característica em 1735 cm^{-1} , que representa deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$. Alguns polímeros de poliuretano podem possuir essa banda entre $1650 - 1700\text{ cm}^{-1}$ dependendo do radical ligado a amida. Outra banda característica se encontra em 3337 cm^{-1} associada a deformação axial da ligação N-H . As absorções em 2916 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} correspondem a deformação axial de C-H , enquanto que em 1464 cm^{-1} se caracteriza a deformação angular desta mesma ligação, provavelmente ligada ao anel benzênico ligado a amida. Confirmando a presença do anel uma banda absorvendo em 719 cm^{-1} está associada a uma deformação angular das ligações C-H . Por se tratar de poliéster, o poliuretano também apresenta bandas características de C-O em 1369 cm^{-1} .

1. Em 1235 cm^{-1} pode-se associar a deformação axial da ligação C-N de alifático.

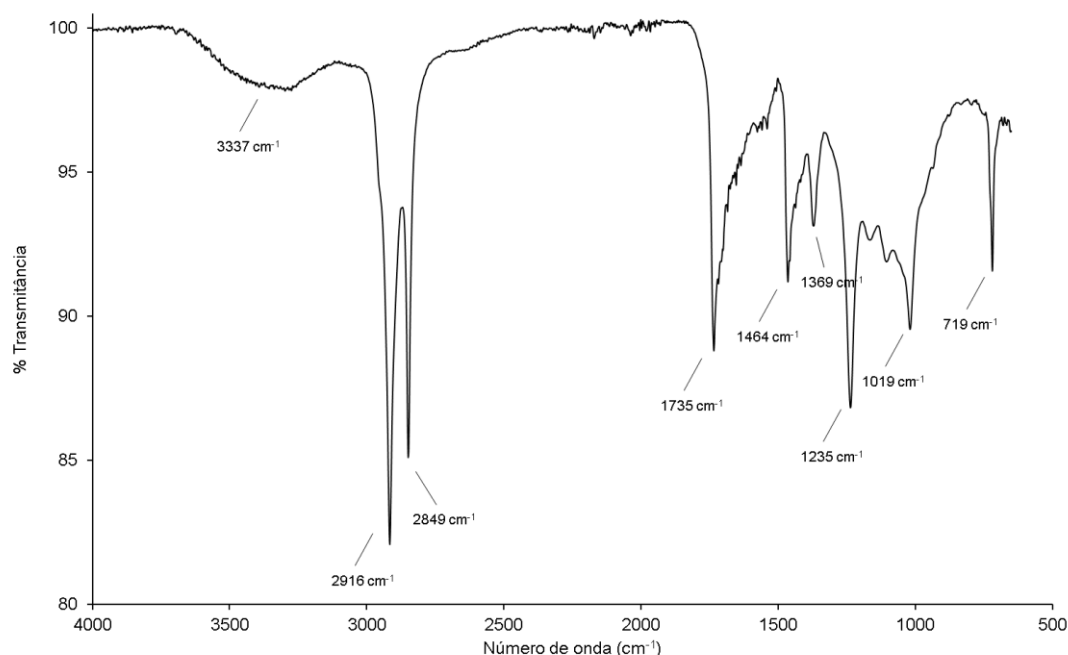


Figura 23: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano com amostragem ATR para a amostra Fibra fio colorido.

Um último polímero se apresentou nas amostras em menores quantidades que os demais. O silicone se apresentou nas categorias borracha e filme. Como demonstrado na Figura 24, o silicone possui um espectro de absorção mais simples. Inicialmente, a banda em 2959 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação C-H. A vibração da ligação Si-C referente a deformação axial absorve em 1256 cm^{-1} , enquanto que a banda de absorção em 1071 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} são características da deformação da ligação Si-O. A banda em 782 cm^{-1} é característica da deformação angular da ligação Si-C.

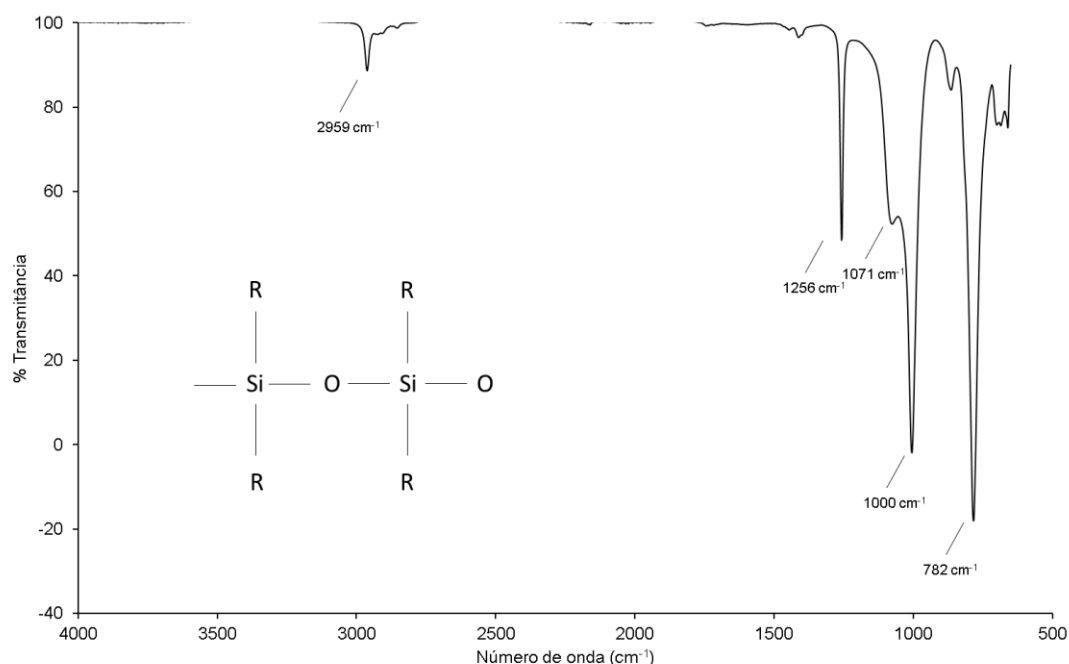


Figura 24: Espectro de infravermelho do polímero silicone com amostragem ATR para a amostra Borracha.

6.2.3. SEM/EDS

As amostras levadas a microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em 4 imagens com aumentos de 500 μm , 50 μm , 10 μm e 5 μm . A imagem realizada sob condições de vácuo é fornecida pela incidência de um feixe de elétrons no material representando em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados. Com isso, foi possível obter a imagem das diferentes categorias de microplástico deste estudo.

A superfície do material plástico é por si só, plana e lisa quando por exemplo, é gerada a imagem de um microplástico primário que não sofreu nenhum tipo de degradação. Ao entrar no ambiente marinho, o plástico e microplásticos sofrem degradação devido ao impacto mecânico de ondas, areias, embarcações e animais marinhos ocasionando em rachaduras, fraturas, buracos, saliências e incrustação de pequenos fragmentos e detritos.

Um sólido de cada amostra foi escolhido de forma aleatória para a geração de imagens, não sendo possível a escolha do mesmo sólido para análise de FT-IR a fim de comparar imagens de diferentes polímeros. As

imagens geradas se encontram nas Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34 representam as categorias fragmentos flexíveis, fragmentos parcialmente rígidos, fragmentos rígidos, filme, isopor, fibra fio, fibra filamento, grânulos e outros (carvão).

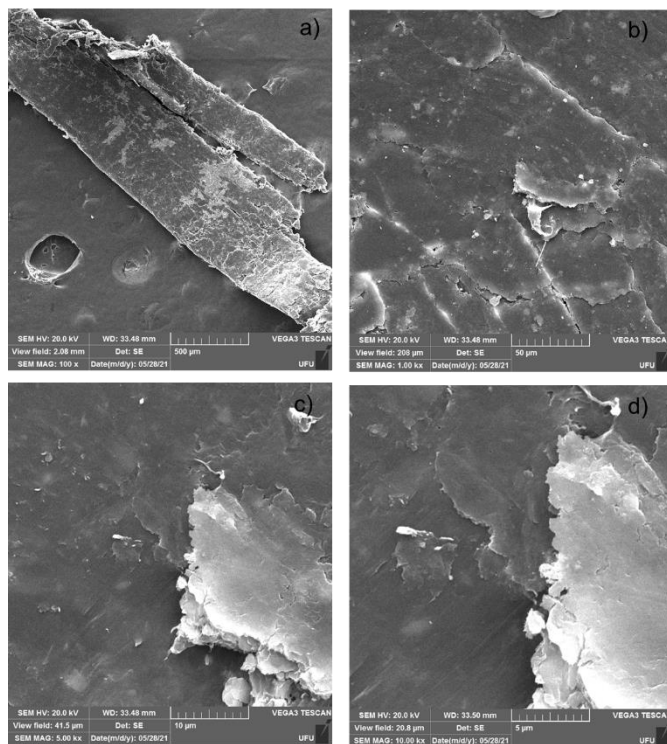


Figura 25: Imagem de microplástico da categoria fragmento flexível colorido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 µm b) 50 µm c) 10 µm d) 5 µm.

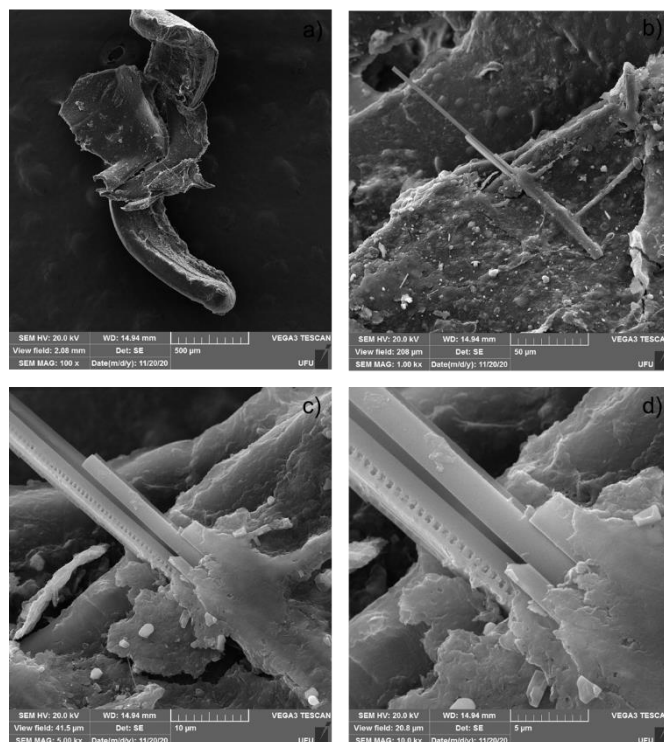


Figura 26: Imagem de microplástico da categoria fragmento parcialmente rígido incolor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 µm b) 50 µm c) 10 µm d) 5 µm.

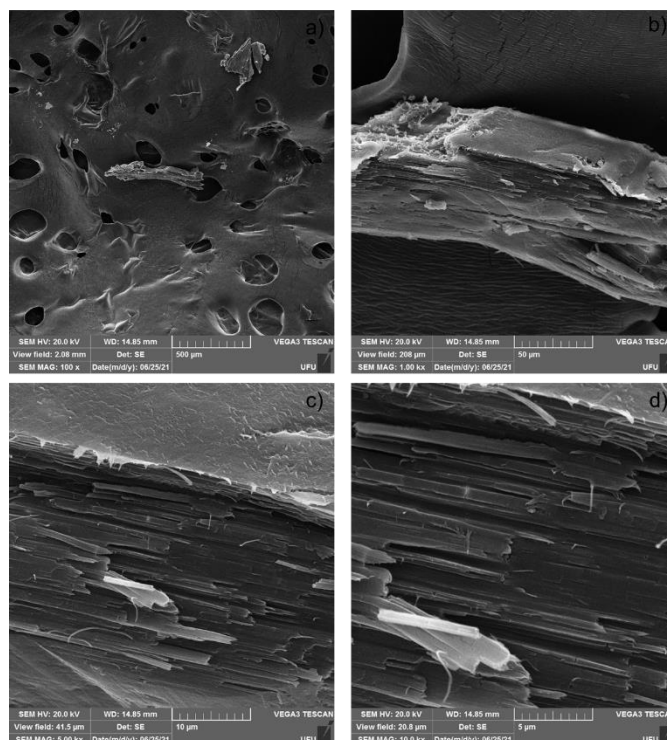


Figura 27: Imagem de microplástico da categoria fragmento rígido envelhecido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 µm b) 50 µm c) 10 µm d) 5 µm.

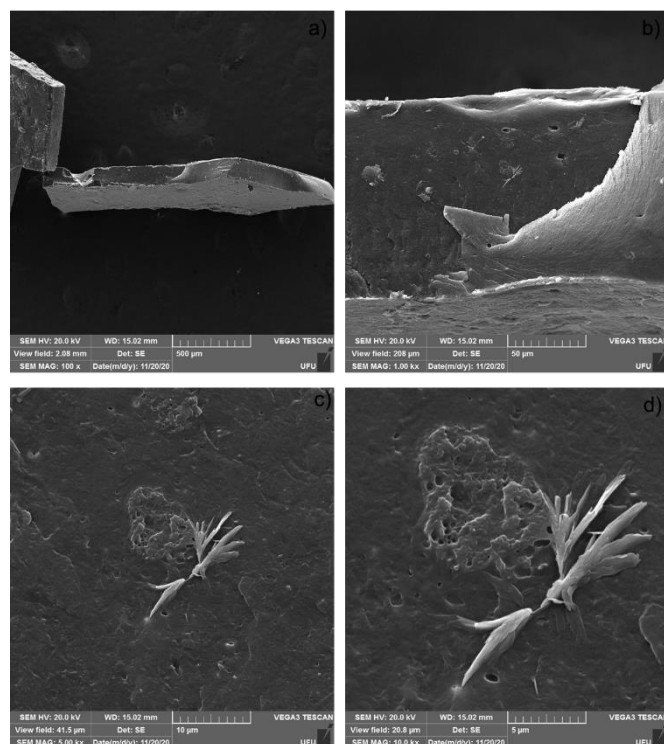


Figura 28: Imagem de microplástico da categoria fragmento rígido branco por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

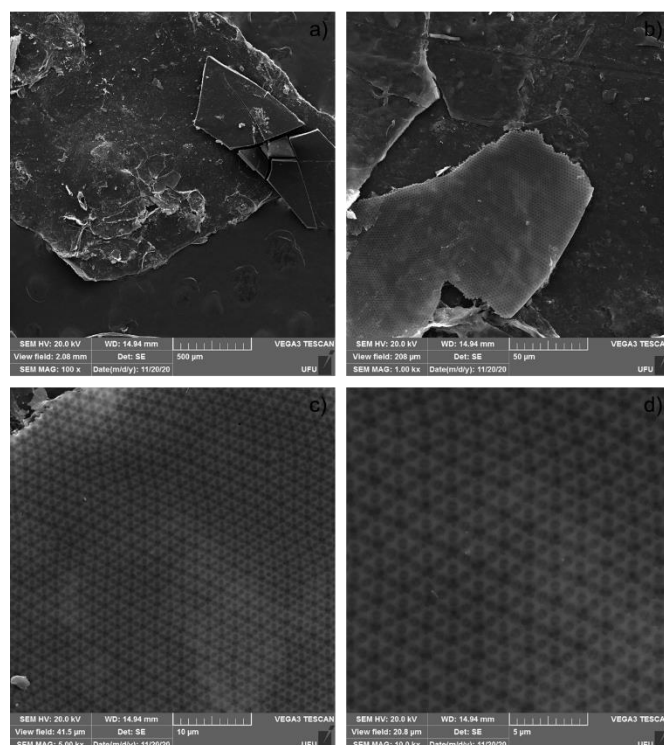


Figura 29: Imagem de microplástico da categoria filme por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

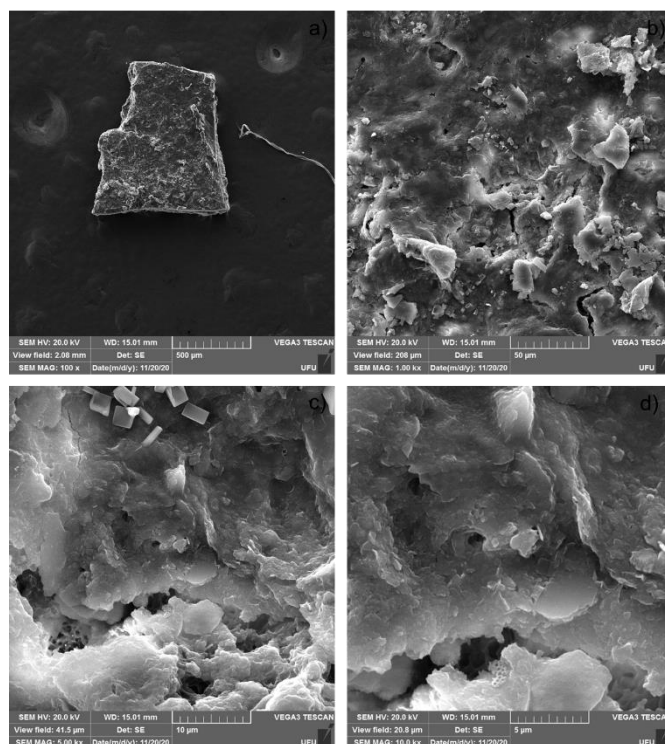


Figura 30: Imagem de microplástico da categoria isopor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

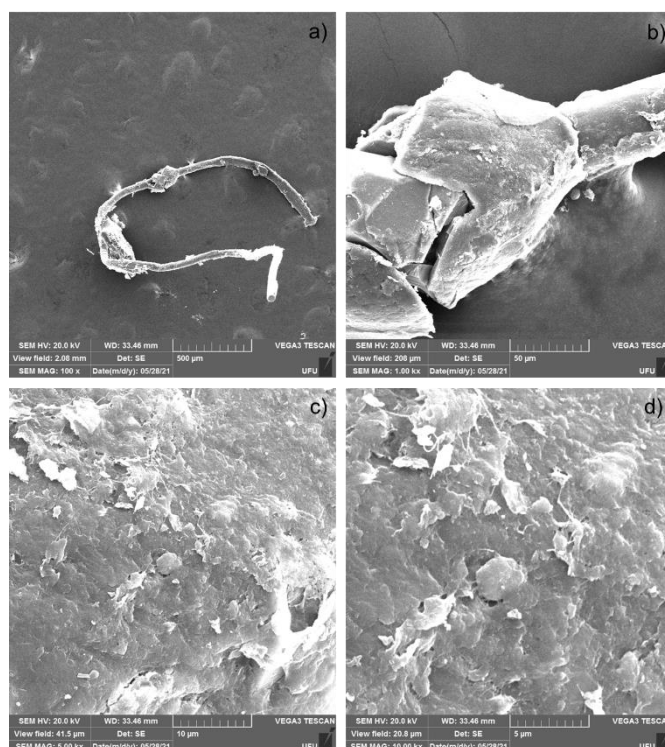


Figura 31: Imagem de microplástico da categoria fibra fio incolor por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

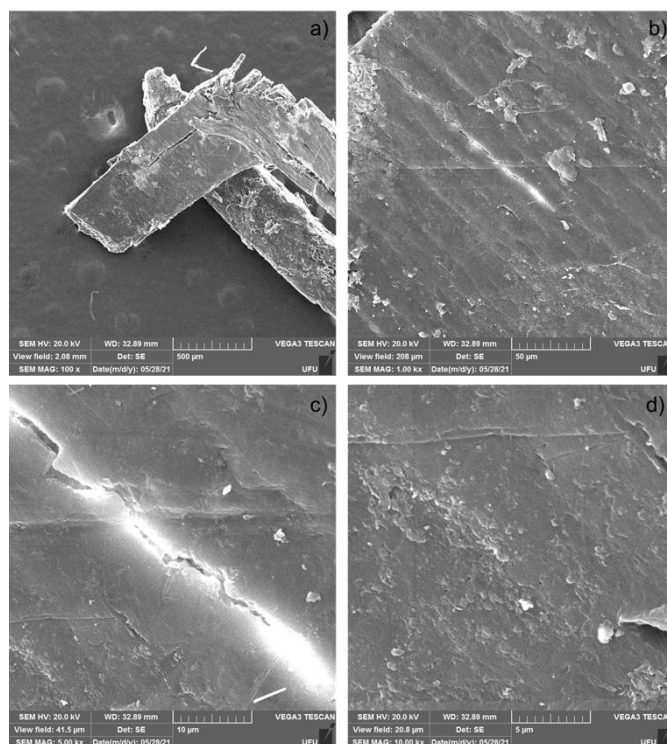


Figura 32: Imagem de microplástico da categoria fibra filamento colorido por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

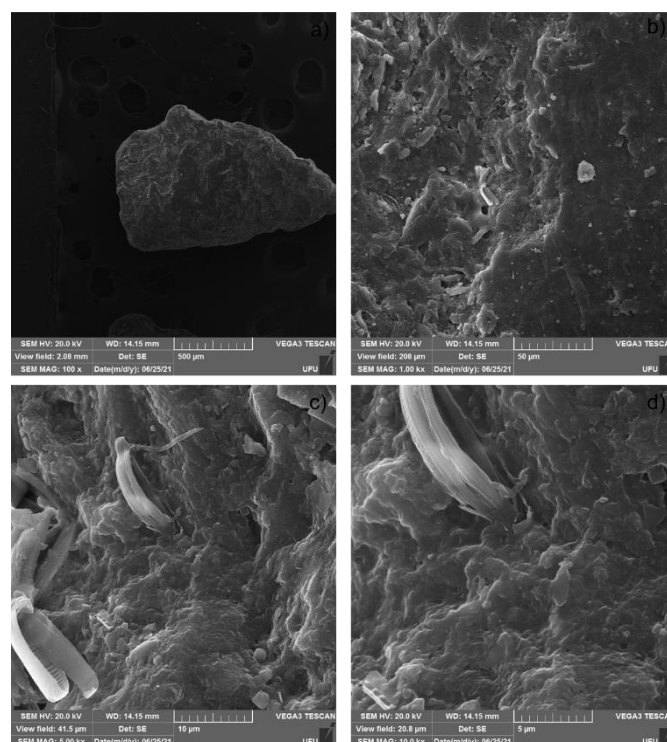


Figura 33: Imagem de microplástico da categoria grânulo por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 μm b) 50 μm c) 10 μm d) 5 μm .

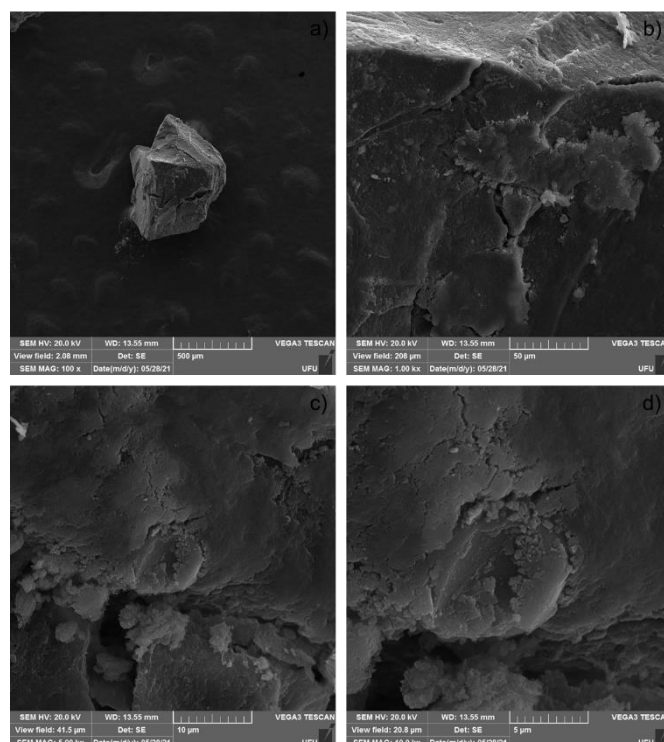


Figura 34: Imagem de microplástico da categoria outros (carvão) por microscopia eletrônica de varredura. a) 500 µm b) 50 µm c) 10 µm d) 5 µm.

6.3. Análise Quantitativa

6.3.1. Volume filtrado

Para fins de cálculo da densidade de microplástico por volume, utilizou-se os dados de fator de correção do fluxômetro, a medida da área da rede e o intervalo do número de giros do fluxômetro observado na coleta como mostrado na Figura 35.

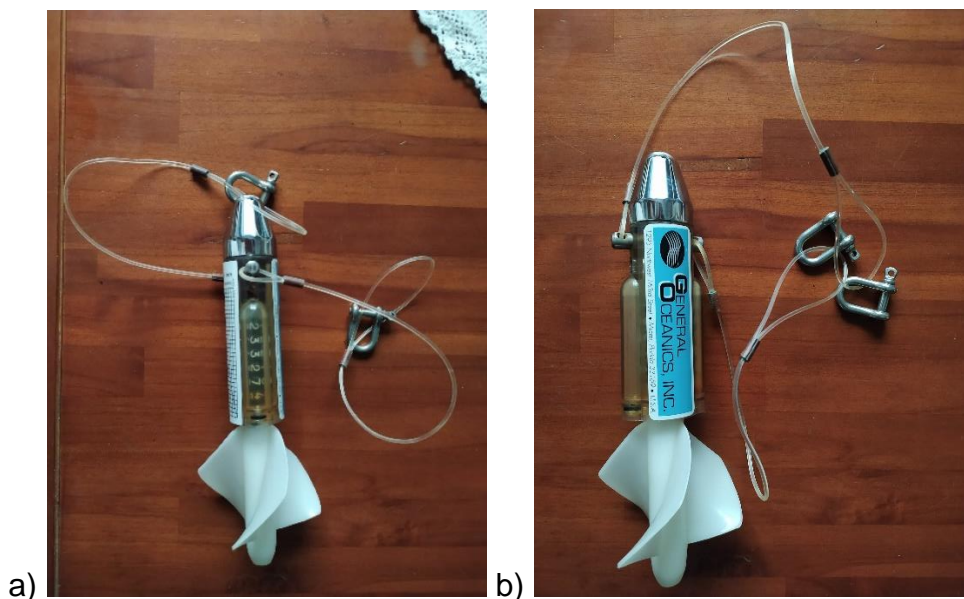


Figura 35: Fluxômetro utilizado para medir o volume filtrado nas coletas. a) Imagem lateral ilustrando a contagem de giros. b) Imagem frontal.

Com esses dados, é possível calcular o volume filtrado pela rede através da Equação 1:

$$\text{Volume} = \text{fator de correção} \times \text{Área da rede} \times n^{\circ} \text{ de giros}$$

Equação 1: Cálculo do volume filtrado na coleta.

Em todas as coletas procurou-se manter a velocidade padrão de 4 km/h durante todo o arraste, porém em algumas situações era necessário alterar o percurso devido ao grande número de embarcação presente, principalmente na estação 1, causando uma maior variabilidade no volume amostrado. Além disso, o grande fluxo de embarcações nessa estação pode causar um aumento de ondulações irregulares influenciando diretamente no giro do fluxômetro. Nas outras estações praticamente não se observou interferências de outras embarcações. A Tabela 15 representa os volumes filtrados em todas as campanhas e estações. Por problemas na embarcação, na Campanha 2 e 3 não foi possível realizar a coleta nos pontos 2, 3, 4 e 5.

Tabela 15: Volumes filtrados durante o arraste horizontal da rede.

Estações	Volumes filtrados (m ³)			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
1A	34,89	46,98	53,66	57,58
1B	13,23	52,84	43,06	36,49
1C	3,54	9,49	81,48	37,03
2A	5,37	-	-	32,49
2B	3,27	-	-	10,48
2C	2,17	-	-	11,04
3A	10,34	-	-	26,93
3B	11,06	-	-	20,23
3C	24,06	-	-	18,76
4A	44,35	-	-	17,56
4B	33,52	-	-	14,35
4C	28,67	-	-	12,51
5A	24,26	-	-	14,75
5B	8,91	-	-	11,29
5C	8,70	-	-	24,37

6.3.2. Contagem das partículas

A contagem dos microplásticos foi realizada de forma manual, independentemente da quantidade coletada com o auxílio da Lupa estereoscópica. As tabelas demonstrando detalhadamente a contagem manual se encontra em apêndice. Na estação 1 da campanha 1 é possível observar que não há uma linearidade e um padrão de representação entre as réplicas, considerando que apenas o material Filme e Fragmento rígido colorido se repetiram nas três amostragens. Para as Estação 2 e 3 não houve repetição de nenhum tipo de categoria entre as réplicas. Na Estação 4, a presença de Fragmento rígido colorido e Fibra fio se caracteriza nas triplicatas. Por último, a Estação 5 apresentou repetibilidade dos materiais

Filme, Fragmento rígido colorido e Fibra Fio. Observou-se que Filme e Fragmento rígido colorido são os tipos de microplástico mais presentes nessa Campanha.

As Figura 36 aFigura 40 representam a fim de comparação as quantidades totais de cada categoria somando as campanhas 1 e 4. As campanhas 2 e 3 não foram levadas em consideração, pois foram realizadas apenas na estação 1 (ESEIC – Icaraí). Com isso, todas as estações possuem o mesmo número de coletas e repetições nas figuras abaixo.

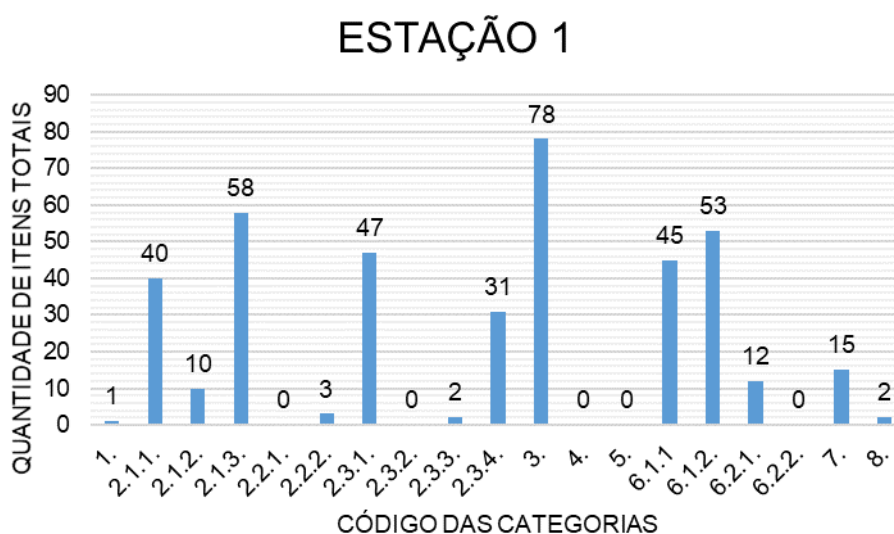


Figura 36: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 1 somando as Campanhas 1 e

4.

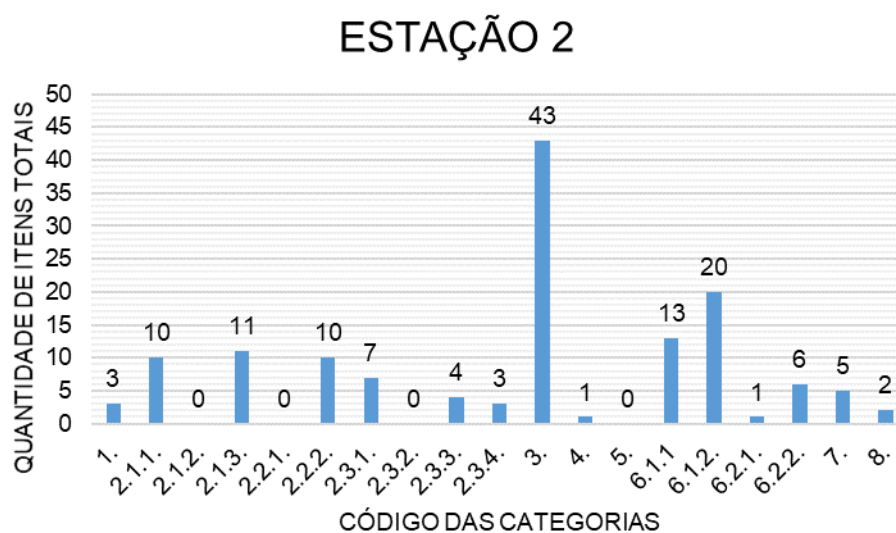


Figura 37: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 2 somando as Campanhas 1 e 4.

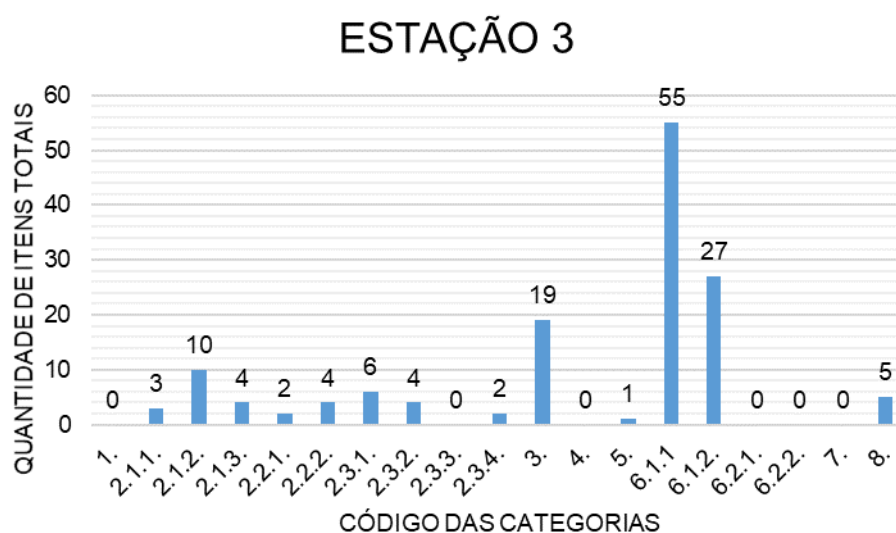


Figura 38: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 3 somando as Campanhas 1 e 4.

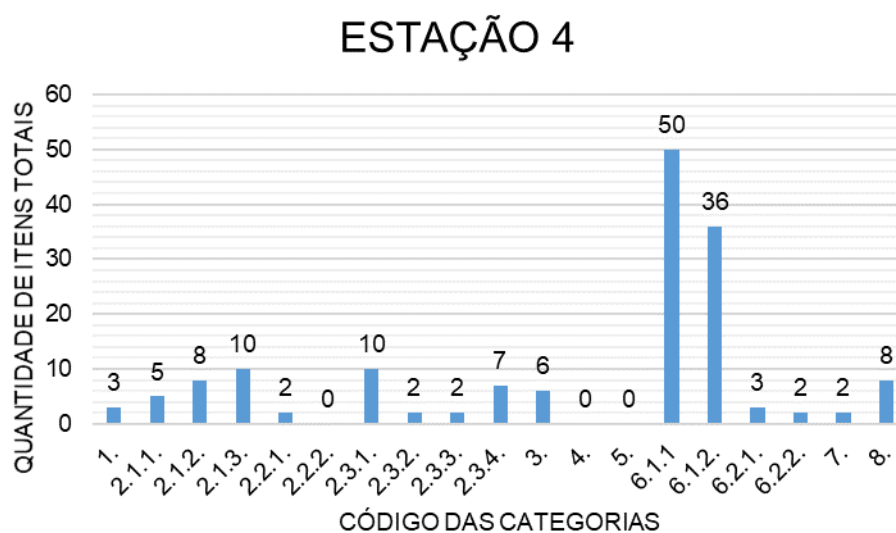


Figura 39: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 4 somando as Campanhas 1 e 4.

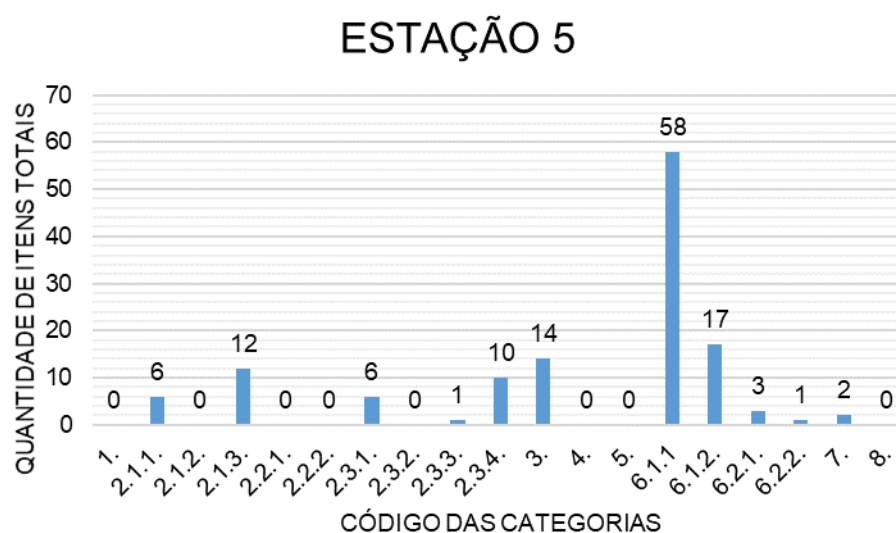


Figura 40: Quantidade de itens totais de cada categoria na Estação 5 somando as Campanhas 1 e 4.

Para as Campanhas 2 e 3, apenas foram realizadas amostragens na Estação 1 (Icaraí). A Campanha 2 apresentou quantidades de itens médias muito acima da Campanha 1, como mostrado na Figura 43. A amostragem da Estação 1 se caracterizou por ser bastante diversificada. Quantidades significativas de fibra fio incolor e fibra fio colorido foram encontradas nas três réplicas. Ainda é possível que essa classificação de fibra se encontre

em quantidades superiores, pois havia alguns emaranhados de fio presos por nós que foram contabilizados como 1 sólido.

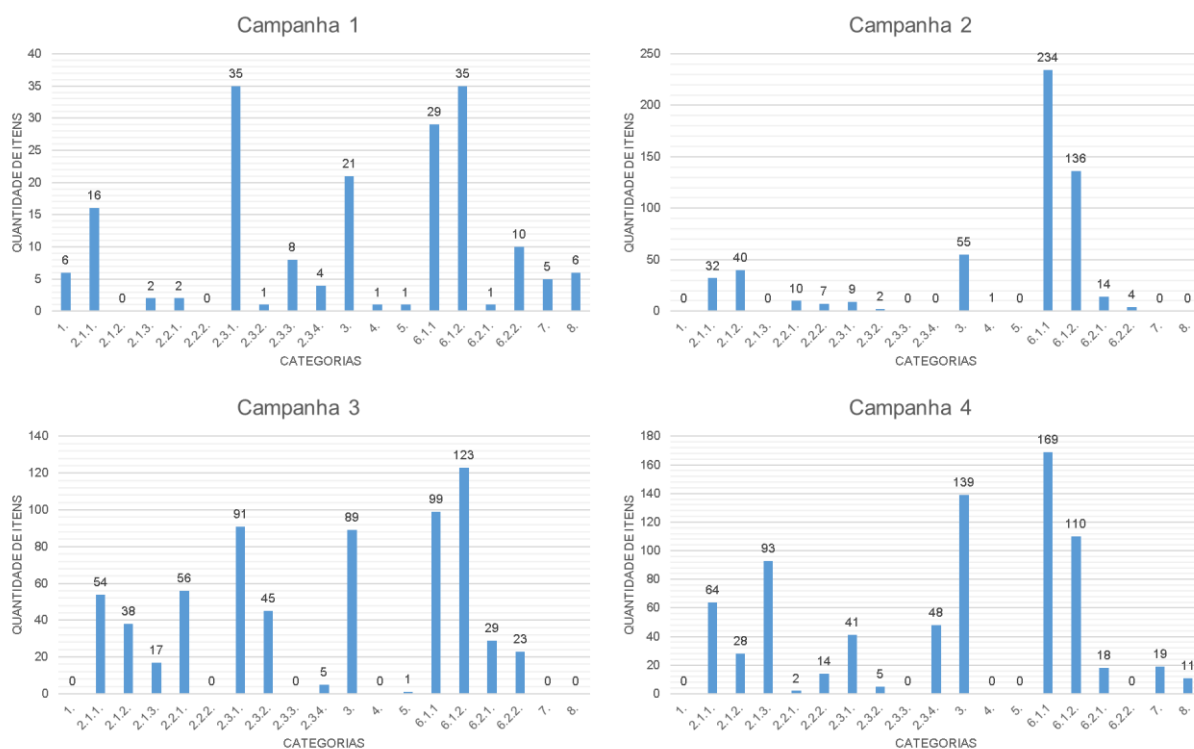


Figura 41: Quantidade de itens totais das categoria em cada campanha realizada somando todas as estações.

A Tabela 25 representa os dados quantitativos em números totais e detalhados por tamanho da campanha 3. Esta amostragem também se mostrou bastante diversificada apresentando quase todas as categorias nas réplicas.

Este estudo encontrou na estação 1 (ESEIC) uma quantidade média de itens muito maior em relação as outras estações, como mostrado na Figura 42 e Figura 45. Na estação 1, houve uma maior quantidade de itens menores ou iguais a 1 mm nas campanhas 1, 3 e 4, sendo na campanha 3 o material sólido entre 1 e 2 mm possuindo o mesmo quantitativo. Por outro lado, na campanha 2 os tamanhos mais representativos foram entre 1 e 2 mm.

Nas campanhas realizadas nas estações 2 (Copacabana) e 4 (Cagarras II), foram encontradas partículas menores que 1 mm em maior quantidade que as outras categorias. Já nas Estações 3 e 5, duas

categorias distintas se apresentaram mais frequentes: ≤ 1 mm na Campanha 1; e na Campanha 4, partículas entre 1 e 2 mm.

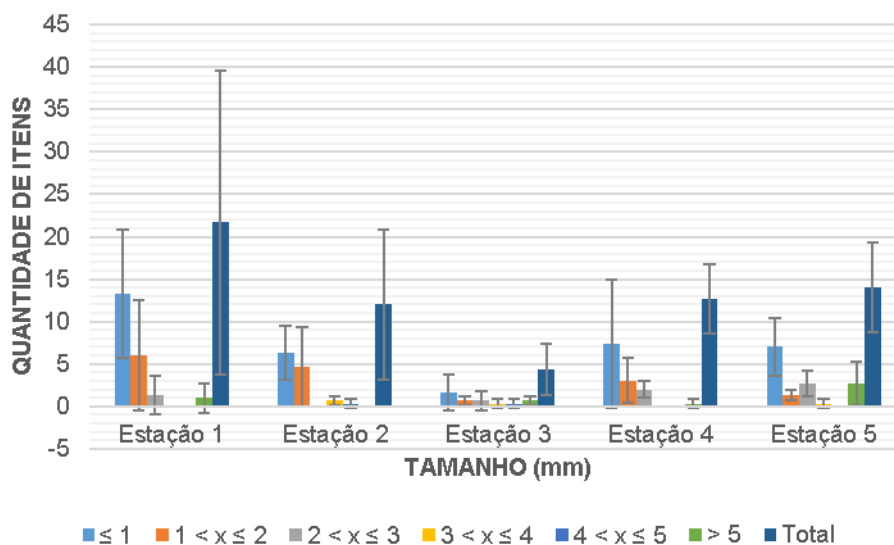


Figura 42: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho (em mm) em cada estação na Campanha 1.

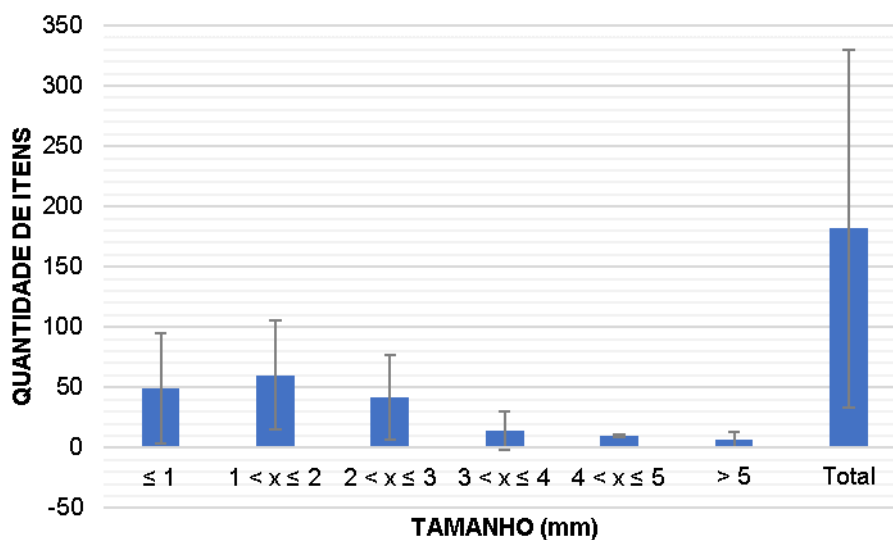


Figura 43: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho na estação 1 da Campanha 2.

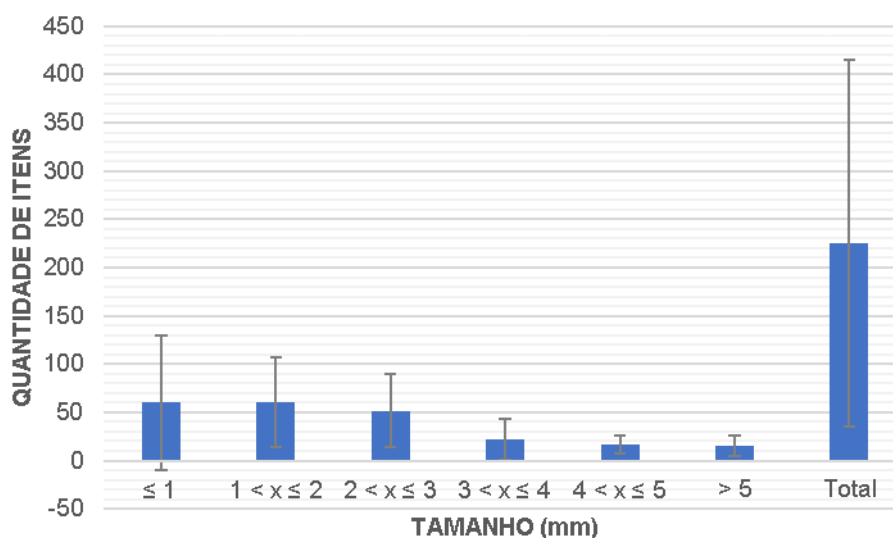


Figura 44: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho na estação 1 da Campanha 3.

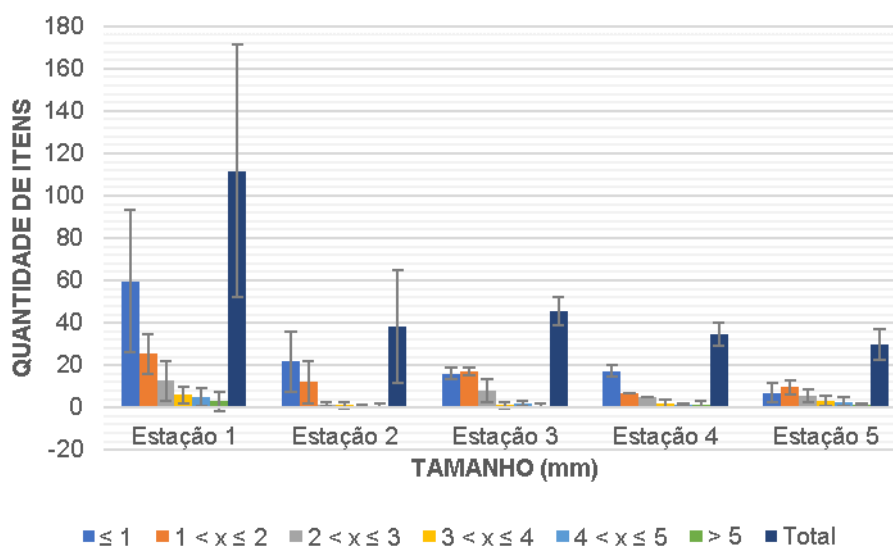


Figura 45: Quantidade de itens médios coletados de cada categoria de tamanho em todas as estações na Campanha 4.

Contudo, muitos autores relatam a densidade de microplástico em $\text{microplástico.m}^{-3}$. Sendo assim, a Tabela 16 demonstra a densidade média de itens coletados por volume (itens.m^{-3}) em todas as Campanhas e estações, já que nessas amostras haviam alguns sólidos como carvão, vidro e borracha que não são classificados como microplástico. É possível verificar que as densidades das Campanhas 2 e 3 concordaram com os

valores quantitativos médios, sendo essas, as que possui maior quantidade de microplástico ou itens por volume.

Tabela 16 : Valores médios de densidade de itens coletados na zona costeira do Rio de Janeiro.

Estação	Densidade de itens.m ⁻³			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Icaraí (ESEIC)	1,53 ± 0,63	13,69 ± 20,37	4,60 ± 4,95	2,52 ± 1,21
Copacabana	3,94 ± 2,90	-	-	2,24 ± 1,29
Cagarras I	0,33 ± 0,31	-	-	2,08 ± 0,22
Cagarras II	0,38 ± 0,20	-	-	2,35 ± 0,27
Ipanema (ESEI)	1,11 ± 0,26	-	-	1,84 ± 0,33

6.3.3. Análise gravimétrica

Para medição do peso de material sólido e microplástico, as amostras foram pesadas em dois momentos: Num primeiro momento pós-decantação com solução salina; e em um segundo momento, após triagem e separação manual de falsos positivos com o auxílio da lupa estereoscópica. Nas amostras pós-decantação, ainda se presenciava volumes de matéria orgânica e areia que não foram completamente separados nas etapas anteriores. Na pesagem de microplástico não se considerou a categoria “outros” que incluíam materiais não plásticos como carvão e vidro.

A medida de cada estação foi realizada em triplicata e os valores de desvio-padrão são referentes a estas réplicas, a fim de considerar a confiabilidade e reprodutibilidade do método.

A Tabela 17 representa esses dados de massa para cada estação nas 4 campanhas realizadas. A campanha 2 e 3 apenas apresentam dados da estação 1 (Icaraí). É possível observar uma grande diferença de massa entre as amostras e microplásticos nas estações Cagarras II da Campanha 1 e Ipanema na Campanha 4. Isso ocorreu devido ao grande volume de matéria orgânica coletada no arraste horizontal, como salpas e algas, que

só foi possível separar completamente com o auxílio da lupa estereoscópica e pinças.

Tabela 17: Dados de massa em mg das amostras pós-decantação e de microplástico pós-separação manual.

Estação	Massa das amostras pós-decantação (mg)			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Icaraí (ESEIC)	2,15 ± 2,31	25,54 ± 12,41	75,67 ± 73,77	20,56 ± 20,91
Copacabana	2,75 ± 1,21	-	-	2,77 ± 2,11
Cagarras I	1,63 ± 1,57	-	-	9,34 ± 9,00
Cagarras II	102,23 ± 175,08	-	-	6,81 ± 4,05
Ipanema (ESEI)	1,55 ± 1,36	-	-	56,40 ± 46,02
Estação	Massa de microplástico pós-separação manual (mg)			
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Icaraí (ESEIC)	1,97 ± 2,44	6,80 ± 2,01	29,77 ± 25,07	5,90 ± 5,58
Copacabana	1,77 ± 2,48	-	-	1,23 ± 1,10
Cagarras I	0,90 ± 0,85	-	-	1,40 ± 0,56
Cagarras II	1,20 ± 0,17	-	-	0,77 ± 0,71
Ipanema (ESEI)	0,63 ± 1,10	-	-	0,33 ± 0,31

7. Discussão

Diversas são as práticas humanas que lançam resíduos plásticos no ambiente marinho, sendo elas de maneira proposital ou não. Algumas atividades simples do cotidiano como lavagem de roupa e uso de cosméticos podem corroborar para o lançamento de detritos plásticos, sendo estes principalmente constituídos de fibras sintéticas e microesferas. Estudos comprovam que uma pessoa lança, em média diária, 15 mg de microesferas por dia, enquanto uma única peça de roupa é capaz de gerar cerca de 1900 fibras por lavagem (MONTAGNER et al., 2021).

Existem muitas outras atividades que ajudam a aumentar a concentração de microplástico nos oceanos, como lançamento de esgoto sem tratamento direto no ambiente, descarte irregular, uso de plástico em atividade pesqueira, perda logística em atividade industrial de transporte, entre outros (MONTAGNER et al., 2021).

A amostragem em água superficial demanda o conhecimento de algumas propriedades físico-químicas da água. As análises realizadas neste estudo demonstraram pouca alteração de pH e com valores entre a superfície e profundidade de 5 metros muito próximos, demonstrando a capacidade tamponada do sistema.

Na estação 1 (Icaraí) é possível observar que os dados de oxigênio dissolvido e saturação estão mais baixos e conseqüentemente há um gradiente de aumento desse parâmetro até a estação 5 (Ipanema) em quaisquer que sejam as campanhas, como mostrado nas Tabela 7 a Tabela 11. Isso pode ser explicado devido a estação Icaraí, além de se encontrar na saída do emissário com uma menor profundidade como indicado na Tabela 12, possuir uma maior proximidade com a grande densidade demográfica de ambas as cidades (Rio de Janeiro e Niterói) e fazer parte do trajeto de pequenas e grandes embarcações.

Os dados de condutividade, salinidade e sólidos totais dissolvidos pouco se alteraram entre as estações e profundidades. Já a temperatura

apresentou variações nas medições, principalmente de uma estação para outra, com a estação Icaraí apresentando em valores de 2 a 3 °C mais altos que nas estações subsequentes na campanha 1. Na campanha 4, a estação Icaraí obteve valor de temperatura na superfície de 6 a 8 °C acima da temperatura das outras estações. Nessa última campanha, uma grande queda da temperatura também foi observada em relação a profundidade de 5 metros, de aproximadamente 7 °C.

Outro fator preponderante da estação 1, se encontra ao analisarmos as profundidades medidas em cada campanha. Houve grande variação na profundidade dessa estação demonstrando que há um barranco nas proximidades deste ponto, chegando há uma variação de 15 metros de profundidade entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo do solo, como demonstrado na Tabela 12.

Ao se analisar microplásticos em ambientes marinhos é necessário levar em consideração a densidade do material, pois este trabalho trata-se de um estudo em águas superficiais. Sendo assim, é necessário entender qual polímero será encontrado na superfície, levando em consideração a densidade da água do mar de aproximadamente $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20 °C. A Tabela 18 demonstra a densidade típica de cada polímero mais comum à 20 °C, sendo os polímeros de cores verdes menos densos que a água e os polímeros de cores vermelhas, mais densos que a água.

Tabela 18: Polímeros mais comuns e suas densidades (THERMOFISHER, 2018).

Nome	Abreviação	Densidade típica (g.cm ⁻³)
Poliestireno expandido	EPS	0,02
Polipropileno	PP	0,89
Polietileno	PE	0,96
Acrilonitrila butadieno estireno	ABS	1,05
Poliestireno	PS	1,06
Poliamida (Nylon)	PA	1,14
Polimetil metacrilato	PMMA	1,18
Poliuretano	PU	1,20
Policarbonato	PC	1,21
Acetato de celulose	CA	1,30
Policloreto de vinila	PVC	1,39
Politereftalato de etileno	PET	1,39
Politetrafluoretileno	PTFE	2,20

Destes materiais, poliestireno expandido, polietileno e polipropileno são os polímeros esperados neste trabalho. Entretanto, apenas o polietileno se encontra amplamente em maior quantidade como demonstrado na Figura 18, o que pode ser explicado devido a sua grande produção mundial e ao uso desenfreado para empacotamento de produtos. Poliuretano e polipropileno aparecem em destaque também com um percentual bem representativo nas amostras. O poliuretano, apesar de ser mais denso que a água, é muito utilizado para indústria têxtil como fibra sintética, o que pode facilitar ao emaranhamento em outros corpos que estejam presentes na superfície da água comprovando assim seu grande percentual neste estudo. Já o polipropileno, assim como o polietileno é muito utilizado em embalagens e sacos plásticos, que também degradam e se apresentam no corpo d'água como microplástico. Poliestireno expandido (mais conhecido como isopor), poliestireno e silicone aparecem em poucas amostras e em bem menores quantidades que os demais

polímeros. A razão para esta diferença é a aplicação destes polímeros que pode ser considerada menos produtiva que o polietileno e polipropileno e o fato de a densidade do material ser maior que a da água do mar, resultando num maior acúmulo destes materiais em areias e sedimentos no fundo água do mar.

Neste presente trabalho, a Figura 18 demonstra que o polietileno ficou responsável pela maior parte de polímero encontrado, sendo: 40,00 % na campanha 1; 53,57% na campanha 2; 45,45 % na campanha 3 e; 43,75 % na campanha 4. Em segundo lugar, houve variação de acordo com a campanha. Na campanha 1 e 4, o polímero poliuretano apresentou cerca de 33,33% e 28,13%, respectivamente, contra 22,22 % e 26,04 % do polipropileno nas mesmas campanhas. Já na campanha 2, ambos os polímeros PP e PU apresentaram a mesma quantidade de identificações com aproximadamente 21,43 %. Na campanha 3, o polipropileno apresentou maior quantidade com 39,39% contra 9,09 % de poliuretano.

Olivatto et al. (2019) reportou que em média, 81,7 % dos microplástico encontrados na Baía de Guanabara foram do polímero polietileno, enquanto o polipropileno ficou responsável por 16,2 % de microplástico coletado.

Neste estudo, a partir da caracterização do espectro de FT-IR foi possível determinar o polímero de cada categoria triada no processo de separação com o auxílio da lupa estereoscópica. O polímero polietileno foi encontrado em grande parte das categorias de microplástico, com exceção das categorias borracha, isopor e fibra filamento branco. Já o polímero polipropileno foi encontrado na mesma quantidade de categorias que o polietileno, porém as categorias fragmento parcialmente rígido branco, borracha e isopor não contemplaram este composto. As categorias Pellet, fragmento flexível branco, fragmento rígido incolor, borracha, isopor e fibra filamento colorido se encontraram ausente de poliuretano, que teve suas bandas de vibração absorvidas nas demais categorias. O poliestireno expandido foi encontrado apenas na categoria isopor, como esperado. O poliestireno apresentou bandas características de absorção na região do infravermelho apenas na categoria fragmento flexível envelhecido. O silicone foi observado seu espectro nas categorias filme e borracha.

Os espectros de polietileno se apresentaram com bandas características de polietileno de alta densidade (PEAD), quanto de polietileno de baixa densidade (PEBD). Em suma, os espectros relacionados a PEAD foram de fragmentos rígidos. Contudo, a rigidez do detrito de plástico não garante que esse microplástico constitua de um PEAD, pois houve amostras de fragmento rígido que se apresentaram como PEDB, como demonstrado na Figura 46.

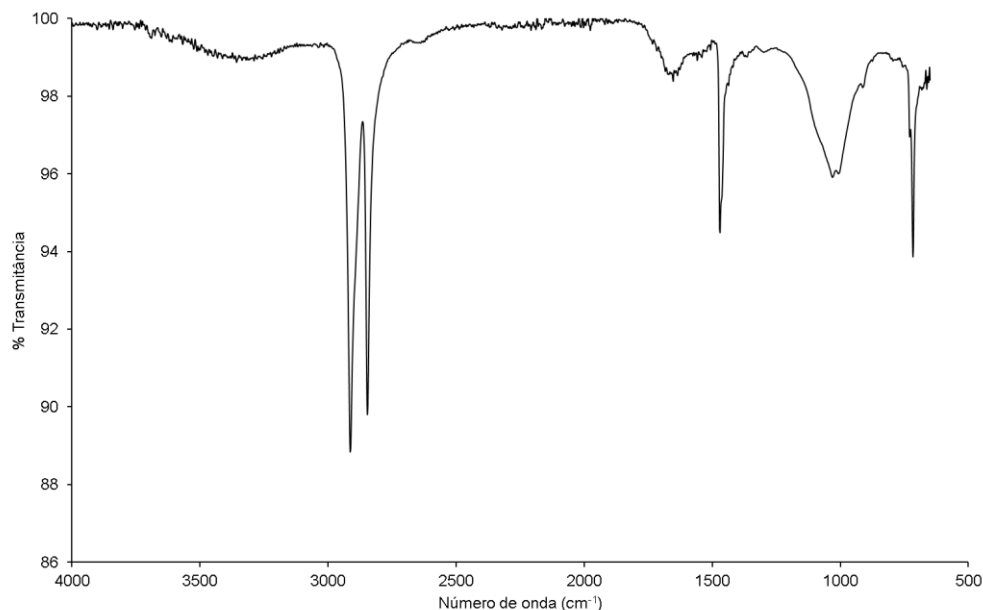


Figura 46: Espectro de infravermelho do polímero polietileno de baixa densidade (PEBD) com amostragem ATR para a amostra Fragmento rígido colorido.

As imagens de SEM/EDS demonstram diferentes tipos de degradação dos microplásticos encontrados no ambiente marinho. A Figura 25 demonstra um material com arranhaduras no sentido longitudinal e rachaduras irregulares. A incorporação de pequenos detritos na estrutura do microplástico é observada na Figura 26. Já na Figura 27 é possível observar que houve um processo de desgaste na superfície deste microplástico fazendo com que se apresentasse várias camadas lineares com comprimentos diversos ao longo do material. O fragmento rígido branco demonstrado na Figura 28 apresenta uma superfície mais lisa e plana, porém constitui de um item que sofreu degradação de um plástico maior. Porém, ainda assim é possível verificar pequenos buracos e irregularidades na superfície desse material. A Figura 29 representa a

categoria filme que demonstra uma superfície lisa ao ser aproximada a 5 μm , com desenhos altamente simétricos. Porém ao se observar a imagem em 500 μm é possível analisar que o item sólido degradou de um plástico maior. As amostras de isopor e grânulo demonstraram grande irregularidade em suas superfícies, também causada pela superfície do material que é facilmente fragmentado por ações externas. Sendo assim, esses materiais demonstraram uma superfície com mais buracos. A amostra de fibra fio se apresentou com a superfície bastante degradada, áspera e irregular. Por outro lado, a amostra de fibra filamento representada na Figura 32, se apresentou com arranhaduras e fraturas, provenientes da degradação do impacto com outros materiais.

Dong et al. (2020) relatou em seu estudo que a superfície do PP degradada possui mais buracos, rachaduras mais profundas e irregularidades mais proeminentes que a superfície de um microplástico de PE, sendo este mais liso, mesmo intemperizado. Isso pode caracterizar o PE como um polímero mais resistente e estável que o PP referente a oxidação fotoquímica visto que o PP possui carbonos terciários em sua cadeia, o que se sujeita mais facilmente ao ataque de radicais livres (COOPER & CORCORAN, 2010). Contudo, neste trabalho não foi possível verificar se os polímeros analisados no infravermelho correspondiam ao mesmo material da geração de imagem por microscopia.

Foi possível comparar a característica de cada estação de acordo com a categoria encontrada nas suas respectivas coletas. Na Estação 1 e 2, obteve-se claramente uma maior quantidade da categoria Filme. As categorias Fragmento flexível colorido, Fragmento flexível envelhecido, Fragmento rígido colorido, Fibra fio incolor e fibra fio colorido também tiveram destaque com pouco mais da metade da categoria em maior quantidade apresentada (Filme). Já para Estação 2, é possível observar que houve uma pequena dispersão da categoria Fibra fio incolor e Fibra fio colorido, além do próprio Filme.

Nas estações 3, 4 e 5 foi possível observar que as categorias Fibra fio incolor e fibra fio colorido se apresentaram em grandes quantidades quando se comparada as demais categorias. Isso pode ser explicado pela facilidade de dispersão deste tipo de material na água superficial,

principalmente causado por emaranhamento com a fauna e flora, baixa densidade e baixo volume do corpo plástico. Este resultado pode indicar que grande parte das fibras fios provenientes da Baía de Guanabara e dos emissários submarinos se dispersam e contaminam as Ilhas Cagarras, pois não há o aporte direto de microplástico nessa região. As demais categorias se demonstraram bem menos concentradas nessas 3 estações.

A partir da quantidade média de itens plásticos e o volume filtrado pela rede utilizada no arraste horizontal, é possível verificar a densidade de itens por volume (m^3). É possível observar que na campanha 2 e 3 obteve-se uma maior média de itens por m^3 . Isso ocorreu devido a uma corrente de lixo marinho atravessar a embarcação no momento do arraste da rede, o que não se sucedeu nas campanhas 1 e 4.

A campanha 1 apresentou maior concentração de itens plásticos na estação Copacabana e menores concentrações nas estações Cagarras I e Cagarras II, o que se esperava por se encontrarem mais distantes das fontes poluidoras de microplástico como os emissários submarinos e a Baía de Guanabara. As variações do volume filtrado podem ser influenciadas pela presença de correntes marinhas, pela posição da embarcação referente a corrente de maré, a ondas presentes no momento do arraste, ao vento que pode interferir na posição da rede e a velocidade que o barco se manteve durante todo o arraste.

A campanha 4 demonstrou uma densidade de itens. m^{-3} mais uniforme entre as estações que na campanha 1, com todas as médias dentro dos desvios-padrões evidenciando uma boa repetibilidade do método.

Dentro desse cenário, é possível destacar a campanha 2 com $13,69 \pm 20,37$ itens. m^{-3} , na estação 1, no qual foram observados correntes de marés que carreavam material sólido pela superfície da água, causando um aumento significativo no número de itens plástico por m^3 . Considerando a Baía de Guanabara como um ambiente estuarino, Castro et al. (2020) apresentou num ambiente estuarino em Niterói (RJ) uma concentração de 16,4 microplásticos. m^{-3} em águas superficiais, contrapondo quantitativamente quando comparado com LIMA et al. (2014) em outro ambiente estuarino brasileiro que encontrou uma concentração de 0,26 microplástico. m^{-3} no estuário do rio Goiana em Pernambuco, nordeste do

Brasil. Castro et al. (2020) encontrou em todas as suas estações uma maior abundância de categoria de tamanho menor que 1 mm.

Olivatto et al. (2019) reportou uma quantidade de 7,1 itens.m⁻³ na porção oeste da Baía de Guanabara. Este estudo contou com a mesma metodologia utilizada neste trabalho com amostragem realizada em águas superficiais. Figueiredo & Vianna (2018) que realizaram outro estudo na Baía de Guanabara em águas superficiais contou com uma densidade de 4,8 itens.m⁻³.

Alguns autores relataram no Brasil concentrações de microplásticos em água doce com concentração de 11,9 – 61,2 itens.m⁻³ em águas superficiais no Lago Guaíba/RS (BERTOLDI et al., 2021). Em média, 330,2 partículas.L⁻¹ foram coletadas em águas superficiais com frascos de vidro no Rio Sino/RS por Ferraz et al. (2020), porém a contagem foi realizada por microscopia de fluorescência, o que aumenta consideravelmente a capacidade de detecção dessas partículas. Lorenzi et al. (2021) reportou 0,0014 – 0,108 itens.m⁻³ em água superficial do Lago Acaraí/SC.

A análise gravimétrica foi realizada medindo a massa total das amostras pós-decantação e pós-triagem, sendo estas previamente secas para pesagem. O resultado foi bastante significativo demonstrando que principalmente na região das Cagarras e Ipanema um grande volume de matéria orgânica foi coletado, não resultando necessariamente em grande volume de microplástico coletado, como observado na Estação 4 da campanha 1 em que apenas 1% aproximadamente da massa total de sólido, era constituído de microplástico. Nestas estações um grande volume de salpas foram observadas e coletadas na amostra durante o arraste horizontal. Esta grande quantidade de corpos gelatinosos dificultou alguns processos laboratoriais como filtração, decantação e triagem para separação manual. As campanhas 2 e 3 seguiram sendo a mais representativa, assim como na densidade de itens, alcançando 6,80 ± 2,01 mg e 29,77 ± 25,07 mg de microplástico, respectivamente, na estação 1, região mais próxima da Baía de Guanabara.

Olivatto et al. (2019) encontrou massas 617,8 mg, 315,3 mg e 195,4 mg em média de microplástico em 3 pontos distintos da Baía de Guanabara. Porém, estes pontos por se encontrarem dentro da porção

oeste da baía, obtém-se o acúmulo de microplástico devido à grande densidade demográfica da região e falta de saneamento básico.

8. Conclusões

O presente trabalho proporcionou evidenciar a situação da contaminação de microplástico da zona costeira do Rio de Janeiro, principalmente da região de saída e entrada da Baía de Guanabara até as Ilhas Cagarras, um monumento natural marinho. Com isso, foi possível avaliar a caracterização deste material e analisá-lo quantitativamente, quanto qualitativamente.

A separação dos microplásticos mostrou que grande parte dos itens sólidos se apresentam como fragmentos rígidos, filmes, e fios, sendo este último o mais abundante dentre as categorias separadas em números totais. A categoria fibra fio se mostrou em todas as campanhas, a mais abundante dentre as categorias analisadas. As amostragens e as campanhas se evidenciaram bastante heterogêneas entre si. Foi possível observar que existem correntes de maré que carregam este material plástico na superfície e este se torna um fator preponderante para a análise de microplásticos em ambientes superficiais marinhos.

De todos os polímeros encontrados, o polietileno se apresentou o mais abundante em todas as campanhas. O polipropileno e poliuretano também tiveram presença considerável nos espectros de infravermelho, porém em menores quantidades que o polietileno. Silicone se apresentou em uma amostra de filme e em uma amostra de borracha, enquanto o poliestireno expandido foi caracterizado na categoria de isopor.

Foi possível observar que todas as amostras que obtiveram geração de imagens por SEM/EDS, apresentaram algum tipo de degradação. A ausência de materiais com superfície completamente plana e lisa pode significar que um plástico pode facilmente se degradar em pouco período de tempo ao ser incorporado nos ambientes marinhos.

As categorias que mais contaminam este ambiente costeiro da cidade do Rio de Janeiro se caracterizou por filmes e fibras fios. O primeiro se mostrou mais concentrado nas estações 1 e 2 mostrando que não possui

grande capacidade dispersiva. Já as fibras se mostraram bastante presentes em todas as estações, porém com maiores concentrações nas estações 3, 4 e 5, evidenciando a sua grande capacidade de se dispersar na superfície da água.

As categorias de tamanho caracterizaram o microplástico com tamanho menor que 1 mm como o mais abundante dentre os tamanhos citados, com exceção apenas da estação Icaraí da Campanha 2 e das estações Cagarras I e Ipanema da Campanha 4 que se observaram a categoria entre 1 e 2 mm como mais representativa.

Ao se analisar a densidade de microplástico, observou-se um gradiente de concentração ao longo das estações da campanha 1, com menor concentração nas estações Cagarras I e Cagarras II que são áreas de proteção ambiental. Contudo, não se obteve o mesmo resultado na campanha 4 que demonstrou pouca variação de concentração entre as estações. A estação Icaraí obteve concentração de $13,69 \pm 20,37$ itens plásticos por m^3 , demonstrando um alto índice de contaminação por microplásticos, quando se comparado a outros estudos.

Devido a isso, é possível concluir que o grande aporte de microplásticos por esgoto, emissários submarinos e atividades marinhas ameaça a biota no monumento natural das Ilhas Cagarras, pois foram encontrados uma densidade de itens significativa, quando comparado às outras estações e a outros estudos. Além disso, não é possível definir que a grande densidade de itens encontrada na estação 1 é devido ao aporte do emissário submarino de Icaraí, pois além de ser fortemente influenciada pelas correntes do interior da Baía de Guanabara, possui grande atividade de pesca e está localizada em trajeto de embarcações de pequeno a médio porte que atravessam a estação rotineiramente, que pode estar contribuindo para um aumento da concentração de microplástico neste local, diferentemente das outras estações presente neste trabalho.

A zona costeira do Rio de Janeiro adjacente a Baía de Guanabara se mantém, portanto, contaminada com microplástico devido aos níveis de concentrações importantes deste material representados neste estudo. É possível demonstrar que este material tem grande poder de dispersão quando se observa os dados analisados, já que foram encontrados

microplásticos em quantidades significativas nas estações que não possuem aporte direto, como Copacabana e Cagarras (I e II).

Contudo, mais estudos são necessários para se caracterizar uma região tão mutável como a zona costeira do Rio de Janeiro, que possui grande densidade demográfica e consequentemente grande aporte de material plástico diário. A possibilidade de se caracterizar poluentes orgânicos persistentes (POPs) em microplásticos encontrados no ambiente marinho se torna cada vez mais necessário, visto que estes contaminantes podem agravar a situação da biota marinha.

9. Referências bibliográficas

- ABIPLAST. Perfil 2019. São Paulo: Abiplast, 53 p. 2019.
- AGAMUTHU, P. Marine debris, plastics, microplastics and nano-plastics: What next?, **Waste Management and Research**, v. 36, n. 10, p. 869–871, 2018.
- ARTHUR, C., BAKER, J., BAMFORD, H. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris. NOAA marine debris program. Technical memorandum NOS-OR&R-30. 2009.
- BERTOLDI, C.; LARA, L.Z.; MIZUSHIMA, F.A. de L.; MARTINS, F.C.G.; BATTISTI, M. A.; HINRICHS, R.; FERNANDES, A.N.; First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. **Science Of The Total Environment**, Porto Alegre, v. 759, p. 143503, Mar. 2021.
- BORRELLE, S. et al. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution. **PLASTIC POLLUTION**, v. 369 , p. 1515–1518, Set. 2020.
- BRUICE, P. Y. Química Orgânica. 4ª. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. Vol.2.
- CAMPBELL, M. L. et al. Aquaculture and urban marine structures facilitate native and non-indigenous species transfer through generation and accumulation of marine debris. **Marine Pollution Bulletin**, v. 123, p. 304–312, Ago. 2017.
- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.
- CARVALHO, J. L. B.; ROBERTS, P. J. W.; ROLDÃO, J. Field Observations of Ipanema Beach Outfall. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 128, n. 2, p. 151–160, Fev. 2002.
- CASTRO, R. O. et al. Spatio-temporal evaluation of macro, meso and

microplastics in surface waters, bottom and beach sediments of two embayments in Niterói, RJ, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, n. July, p. 111537, 2020.

CHALEGRE-TOUCEIRA, M. C. et al. Water Quality Evolution of Rio de Janeiro City Beaches. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 286-298, Jun. 2018.

CHATTERJEE, S.; SHARMA, S. Microplastics in Our Oceans and. **Field Actions Science Reports. The journal of field actions**, n. 19, p. 54–61, Mar. 2019.

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

COOPER, D. A.; CORCORAN, P. L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 5, p. 650–654, 2010.

DE SÁ, L. C. et al. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 1029–1039, Jul. 2018.

DIOSES-SALINAS, D. C.; PIZARRO-ORTEGA, C. I.; DE-LA-TORRE, G. E. A methodological approach of the current literature on microplastic contamination in terrestrial environments: Current knowledge and baseline considerations. **Science of the Total Environment**, v. 730, p. 139164, Mai. 2020.

DONG, M. et al. Raman spectra and surface changes of microplastics weathered under natural environments. **Science of the Total Environment**, v. 739, p. 139990, 2020.

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, Fev. 2015.

EGLER, C. A. G.; GUSMÃO, P. P. Gestão costeira e adaptação às mudanças climáticas: o caso da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 1, p. 65–80, Jun. 2013.

FEITOSA, R. C. Emissários submarinos de esgotos como alternativa à minimização de riscos à saúde humana e ambiental. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 22, n. 6, p. 2037–2048, Jun. 2017.

FENG, Z. et al. The accumulation of microplastics in fish from an important fish farm and mariculture area, Haizhou Bay, China. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 133948, Ago. 2019.

FERRAZ, M.; BAUER, A.L.; VALIATI, V.H.; SCHULZ, U.H. Microplastic Concentrations in Raw and Drinking Water in the Sinos River, Southern Brazil. **Water**, São Leopoldo, v. 12, n. 11, p. 3315, nov. 2020.

FERREIRA, L. et al. Evolution toward environment sustainable behavior: search for survival in the plastic industry in Brazil. **Environment Development and Sustainability**, Jan. 2018.

FIGUEIREDO, G. M.; VIANNA, T. M. P. Suspended microplastics in a highly polluted bay: abundance, size, and availability for mesozooplankton. **Marine Pollution Bulletin**, Rio de Janeiro, v. 135, p. 256-265, Out. 2018.

FRIAS, J. P. G. L.; NASH, R. Microplastics : Finding a consensus on the definition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 138, p. 145–147, Nov. 2018.

GESAMP, 2015. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (part 1). Disponível em: <http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90>. Acesso em: 12/11/2020.

GESAMP, 2016. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment (part 2). Disponível em: <http://www.gesamp.org/publications/microplastics-in-the-marineenvironment-part-2>. Acesso em: 12/11/2020.

GESAMP, 2020. Proceedings of the Gesamp international workshop on assessing the risks associated with plastics and microplastics in the marine environment. Disponível em: <http://www.gesamp.org/publications/gesamp-international-workshop-on-assessing-the-risks-associated-with-plastics-and-microplastics-in-the-marine-environment>. Acesso em: 15/04/2021.

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

GUO, X.; WANG, J. The chemical behaviors of microplastics in marine

environment: A review, **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, p. 1-14, Mar. 2019.

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

International Organization for Standardization. Plastics - Vocabulary (ISO 472:2013); Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:472:ed-4:v1:en> (acesso em 13 de maio de 2021).

JAMBECK, J. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean, **Marine Pollution**, v. 347, n. 6223, p. 768, Fev. 2015.

KARLSSON, T. M. et al. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, p. 403–408, Jul. 2017.

KESWANI, A. et al. Microbial hitchhikers on marine plastic debris: Human exposure risks at bathing waters and beach environments. **Marine Environmental Research**, v. 118, p. 10–19, Abr. 2016.

KJERFVE, B. et al. 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.

LEBRETON, L. C. M. et al. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–10, Jun. 2017.

LIMA, A. R. A.; COSTA, M. F.; BARLETTA, M. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. **Environmental Research**, v. 132, p. 146–155, Abr. 2014.

LORENZI, L.; REGINATO, B.C.; MAYER, D.G.; GENTIL, E.; PEZZIN, A.P.T.; SILVEIRA, V.F.; DANTAS, D.V.; Spatio-seasonal microplastics distribution along a shallow coastal lagoon ecocline within a marine conservation unit. **Marine Pollution Bulletin**, Santa Catarina, v. 170, p. 112644, set. 2021.

LUSHER, A.; HOLLMAN, P.; MANDOZA-HILL, J. Microplastics in fisheries and aquaculture. v. 615, Roma: Food and agriculture organization of the united nations, 2017, 41p, Relatório Técnico.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 1999. 191 p.

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&R48. CENTER FOR URBAN WATERS, U. O. W., TACOMA WA; DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY, G. M. U., FAIRFAX VA. 2015.

MERCOGLIANO, R. et al. Occurrence of microplastics in commercial seafood under the perspective of the human food chain. A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 19, p. 5296–5301, Abr. 2020.

MONTAGNER, C. et al. Microplásticos: Ocorrência Ambiental E Desafios Analíticos. **Química Nova**, v. X, n. 00, p. 1–25, 2021.

MONTEIRO, L. C.; MURICY, G. Patterns of sponge distribution in Cagarras Archipelago , Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 84, p. 681–687, 2004.

MORAES, F., BERTONCINI, A., AGUIAR, A. **História, pesquisa e biodiversidade do Monumento Natural das Ilhas Cagarras**. 1 ed. Rio de Janeiro: Museu Nacional (Série Livros ; 48), 2013. 299 p.

NEPOMUCENO, A. et al. Impact of the Icaraí Sewage Outfall in Guanabara Bay, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, p. 643–650, Jul. 2006.

NEVES, D. et al. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 119–126, Nov. 2015.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay , Rio de Guanabara Atlantic Ocean. v. 139, p. 157–162, 2019.

PADILHA, J. D. A. et al. Exposure of Magnificent Frigatebird (*Fregata magnificens*) and Brown Booby (*Sula leucogaster*) to Metals and Selenium in Rio de Janeiro State (Brazil) Coastal Waters. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, Fev. 2018.

PAOLI, Marco Aurelio de. **Degradação e estabilização de polímeros**: 2ª versão on-line (revisada). 2. ed. S.l: Chemkeys, 2008. 221 p. Disponível em: www.chemkeys.com/bra/index.htm. Acesso em: 20 jun. 2020.

FAPESP. **O Dilema dos plásticos: O material com usos tornou-se um grande vilão do meio ambiente**. São Paulo: Fapesp, v. 281, jul. 2019. Mensal. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/folheie-a-edicao-281/>. Acesso em: 25 maio 2021.

POSSATTO, F. E. et al. Plastic debris ingestion by marine catfish: An unexpected fisheries impact. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 5, p. 1098–1102, 2011.

PRATA, J. C. et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review, **Trends in Analytical Chemistry**, v.110, p. 150-159, 2019.

RANGEL, C. A.; CHAVES, L. C. T.; MONTEIRO-NETO, C. Baseline assessment of the reef fish assemblage from Cagaras, **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 55, n. 1, p. 7–17, 2007.

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.

SANTANA, M. F. M.; MOREIRA, F. T.; TURRA, A. Trophic transference of microplastics under a low exposure scenario: Insights on the likelihood of particle cascading along marine food-webs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, p. 154–159, Jun. 2017.

SANTOS, Ana Lígia Favaro dos *et al.* **Projeto Baías do Brasil**: baía de guanabara -rj. Baía de Guanabara -RJ. 2017. Elaborada por COPPE-UFRJ e SisBaHiA. Disponível em: http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_baia_guanabara.html#5.2. Acesso em: 05 maio 2021.

SAPEA, Science Advice for Policy by European Academies. 2019. A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society. Berlin: SAPEA. Relatório Técnico.

SHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y.; HUANG, W.; WEN, X.; TANG, W.. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114469-114469, ago.

2020.

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

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D.L. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

THERMOFISHER. Guide to the identification of microplastics by FTIR and Raman spectroscopy. **Thermoscientific**, 2018. Relatório Técnico.

TOUSSAINT, B. et al. Review of micro- and nanoplastic contamination in the food chain. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 36, n. 5, p. 639–673, Fev. 2019.

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.

TUTMAN, P. et al. Floating marine litter as a raft for drifting voyages for *Planes minutus* (Crustacea: Decapoda: Grapsidae) and *Liocarcinus navigator* (Crustacea: Decapoda: Polybiidae). **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, p. 217–221, Mai. 2017.

VEERASINGAM, S. et al. Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, p. 1–63, Ago. 2020a.

VEERASINGAM, S. et al. Microplastics in different environmental compartments in India: Analytical methods, distribution, associated contaminants and research needs. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 133, p. 116071, Out. 2020b.

WANG, J. et al. The behaviors of microplastics in the marine environment **Marine Environmental Research**, v. 113, p. 7-17. Fev. 2016.

WASSERMAN, J. C.; AMOUROUX, D. Mercury Concentrations in Sediment Profiles of a Degraded Tropical Coastal Environment **Environmental Technology**, v. 21, p. 297-305, Mai, 2000.

WU, C.; ZHANG, K.; XIONG, X. Microplastic Pollution in Inland Waters Focusing on Asia. **Freshwaters Microplastic. The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 58, p. 85–99, 2018.

WU, X. et al. Selective enrichment of bacterial pathogens by microplastic biofilm. **Water Research**, v. 165, Ago. 2019.

10. Apêndice

Tabela 19: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 1.

Amostra: 1A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	≤1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	1	1	0	0	1	4
Fragmento flexível colorido	0	1	0	0	0	0	1
Fragmento rígido colorido	14	2	1	0	0	0	17
Pellet	1	0	0	0	0	0	1
Grânulo	1	0	0	0	0	0	1
Outros (vidro)	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio colorido	3	9	2	0	0	2	16
Total	22	13	4	0	0	3	42
Amostra: 1B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	≤ 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	1	0	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	2	1	0	0	0	0	3
Fragmento rígido incolor	0	1	0	0	0	0	1
Fragmento flexível colorido	2	1	0	0	0	0	3
Fibra fio incolor	5	1	0	0	0	0	6
Total	10	5	0	0	0	0	15
Amostra: 1C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	≤ 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	3	0	0	0	0	0	3
Fragmento rígido colorido	2	0	0	0	0	0	2
Fragmento rígido incolor	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio incolor	2	0	0	0	0	0	2
Total	8	0	0	0	0	0	8

Tabela 20: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 2 (Copacabana) na campanha 1.

Amostra: 2A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	1	1	0	0	0	0	2
Fibra fio incolor	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	1	0	0	0	0	0	1
Outros (vidro)	1	0	0	0	0	0	1
Total	4	1	0	0	0	0	5

Amostra: 2B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Pellet	3	0	0	0	0	0	3
Fragmento flexível colorido	2	5	0	0	0	0	7
Borracha	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	0	4	0	1	1	0	6
Fibra filamento branco	4	0	0	0	0	0	4
Outros (carvão)	0	1	0	0	0	0	1
Total	10	10	0	1	1	0	22

Amostra: 2C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento rígido incolor	4	0	0	0	0	0	4
Fibra filamento branco	1	0	0	1	0	0	2
Grânulo	0	3	0	0	0	0	3
Total	5	3	0	1	0	0	9

Tabela 21: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 3 (Cagarras I) na campanha 1.

Amostra: 3A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	1	0	0	0	0	0	1
Isopor	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio incolor	1	0	0	1	0	1	3
Fibra filamento branco	0	1	0	0	0	0	1
Outros (carvão)	1	0	0	0	0	0	1
Total	4	1	0	1	0	1	7

Amostra: 3B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	0	0	0	0	0	1	1
Total	0	0	0	0	0	1	1

Amostra: 3C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	0	0	0	1	0	2
Fragmento parcialmente rígido colorido	0	1	1	0	0	0	2
Fibra fio colorido	0	0	1	0	0	0	1
Total	1	1	2	0	1	0	5

Tabela 22: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 4 (Cagarras II) na campanha 1.

Amostra: 4A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Pellet	1	1	0	0	0	0	2
Filme	0	2	0	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	1	0	0	0	0	0	1
Fragmento rígido branco	0	1	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	0	0	3	0	0	0	3
Total	2	4	3	0	0	0	9
Amostra: 4B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Pellet	1	0	0	0	0	0	1
Fragmento rígido colorido	1	1	1	0	0	0	3
Fibra fio colorido	0	0	0	0	0	1	1
Fibra fio incolor	1	4	1	0	0	0	6
Outros (carvão)	1	0	0	0	0	0	1
Total	4	5	2	0	0	1	12
Amostra: 4C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	2	0	0	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	3	0	0	0	0	0	3
Fragmento rígido incolor	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio incolor	8	0	0	0	0	0	8
Fibra filamento branco	1	0	1	0	0	0	2
Total	16	0	1	0	0	0	17

Tabela 23: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 5 (Ipanema) na campanha 1.

Amostra: 5A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	3	0	0	0	0	0	3
Fragmento flexível colorido	0	0	1	0	0	1	2
Fragmento rígido colorido	2	0	0	0	0	0	2
Fragmento rígido envelhecido	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio colorido	0	0	0	0	0	2	2
Fibra fio incolor	4	2	3	0	0	0	9
Total	11	2	4	0	0	3	20

Amostra: 5B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	0	0	0	0	0	1
Fragmento rígido colorido	2	0	0	0	0	0	2
Fragmento flexível envelhecido	0	0	1	0	0	0	1
Fragmento rígido envelhecido	2	0	0	0	0	0	2
Fibra filamento branco	0	1	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	0	0	0	0	0	5	5
Total	5	1	1	0	0	0	7

Amostra: 5C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	0	0	0	0	0	1
Fragmento flexível envelhecido	0	0	1	0	0	0	1
Fragmento rígido colorido	2	0	0	0	0	0	2
Fragmento rígido incolor	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio incolor	0	1	2	0	0	0	3
Fibra filamento colorido	0	0	0	1	0	0	1
Grânulo	1	0	0	0	0	0	1
Total	5	1	3	1	0	0	10

Tabela 24: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 2.

Amostra: 1A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	2	12	3	0	0	0	17
Fragmento flexível colorido	9	2	0	0	2	0	13
Fragmento flexível branco	5	2	1	0	0	1	9
Fragmento parcialmente rígido envelhecido	2	2	0	0	1	0	5
Fragmento rígido colorido	1	0	0	0	0	0	1
Borracha	0	1	0	0	0	0	1
Fibra filamento colorido	0	0	1	0	2	0	3
Fibra fio colorido	1	1	5	2	1	0	10
Fibra fio incolor	5	7	8	5	4	2	31
Total	25	27	18	7	10	3	90

Amostra: 1B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	5	0	3	0	0	0	8
Fragmento parcialmente rígido colorido	1	4	0	0	0	0	5
Fragmento parcialmente rígido envelhecido	0	1	1	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	3	1	0	0	0	0	4
Fragmento rígido branco	1	1	0	0	0	0	2
Fragmento flexível branco	3	4	2	0	0	0	9
Fibra filamento colorido	0	1	3	0	0	0	4
Fibra fio colorido	0	9	6	0	1	2	18
Filme	5	6	4	0	1	0	16
Fibra fio incolor	1	14	6	3	7	0	31
Fibra filamento branco	1	1	1	0	0	1	4
Total	20	42	26	3	9	3	103

Amostra: 1C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	10	9	3	0	0	0	22
Fragmento rígido colorido	3	1	0	0	0	0	4
Fragmento parcialmente rígido colorido	2	3	0	0	0	0	5
Fragmento flexível colorido	6	2	2	0	1	0	11
Fragmento flexível branco	12	5	3	2	0	0	22
Fibra filamento colorido	0	2	2	2	0	1	7
Fragmento rígido branco	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio colorido	23	35	30	10	5	5	108
Fibra fio incolor	44	55	42	18	5	8	172
Total	102	112	82	32	11	14	353

Tabela 25: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 3.

Amostra: 1A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	5	0	3	0	0	0	8
Fragmento flexível branco	1	4	0	0	0	0	5
Fragmento rígido branco	0	1	1	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	3	1	0	0	0	0	4
Fibra filamento colorido	1	1	0	0	0	0	2
Fragmento flexível envelhecido	3	4	2	0	0	0	9
Fibra filamento branco	0	1	3	0	0	0	4
Fragmento parcialmente rígido colorido	0	9	6	0	1	2	18
Fragmento flexível colorido	5	6	4	0	1	0	16
Fibra fio colorido	1	14	6	3	7	0	31
Fibra fio incolor	1	1	1	0	0	1	4
Total	20	42	26	3	9	3	103
Amostra: 1B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível envelhecido	1	3	0	1	0	0	5
Fragmento rígido envelhecido	3	0	1	1	0	0	5
Fragmento parcialmente rígido colorido	18	13	2	1	0	0	34
Fragmento rígido colorido	55	15	4	1	0	0	75
Fragmento rígido branco	26	11	3	1	1	1	43
Fragmento flexível branco	4	12	11	3	2	1	33
Fragmento flexível colorido	10	4	7	6	2	1	30
Filme	12	18	18	9	4	3	64
Fibra fio colorido	11	21	18	6	5	5	66
Fibra filamento colorido	1	4	12	3	3	4	27
Fibra filamento branco	0	2	2	2	3	5	14
Fibra fio incolor	0	10	17	10	7	4	48
Total	141	113	95	44	27	24	444
Amostra: 1C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento parcialmente rígido colorido	1	2	1	0	0	0	4
Isopor	0	0	0	0	1	0	1
Fragmento flexível branco	0	4	0	1	0	0	5
Fragmento rígido colorido	7	2	1	1	1	0	12
Fragmento flexível envelhecido	0	0	0	1	0	2	3

Fragmento flexível colorido	2	1	3	1	1	0	8
Fibra filamento branco	0	1	1	0	0	3	5
Fibra fio colorido	3	6	6	3	4	4	26
Filme	2	4	6	3	1	1	17
Fibra fio incolor	4	6	15	9	5	8	47
Total	19	26	33	19	13	18	128

Tabela 26: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 1 (Icaraí) na campanha 4.

Amostra: 1A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	20	10	5	1	2	2	40
Fibra fio incolor	4	3	2	4	1	3	17
Fibra fio colorido	5	4	4	1	3	1	18
Fibra filamento colorido	1	2	1	1	0	0	5
Fragmento flexível branco	2	1	0	0	0	1	4
Fragmento rígido envelhecido	8	0	0	0	0	0	8
Fragmento rígido colorido	6	3	0	1	1	0	11
Fragmento flexível colorido	5	4	1	2	0	0	12
Fragmento flexível envelhecido	35	0	0	0	1	1	37
Grânulos	6	1	0	0	0	0	7
Total	92	28	13	10	8	8	159

Amostra: 1B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	6	5	5	2	0	0	18
Fibra fio colorido	2	3	7	0	1	1	14
Fibra fio incolor	0	0	4	0	1	0	5
Fibra filamento colorido	0	3	2	1	1	0	7
Fragmento flexível branco	0	3	2	1	0	0	6
Fragmento flexível colorido	14	3	0	2	2	0	21
Fragmento flexível envelhecido	7	5	2	0	2	0	16
Grânulos	6	1	0	0	0	0	7
Fragmento rígido colorido	10	4	0	0	0	0	14
Fragmento rígido envelhecido	17	6	0	0	0	0	23
Total	62	33	22	6	7	1	131

Amostra: 1C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	9	2	0	0	0	0	11
Fibra fio colorido	3	1	0	1	0	0	5
Fibra fio incolor	6	6	2	1	0	0	15
Fragmento flexível colorido	4	1	1	0	0	0	6
Fragmento flexível envelhecido	1	4	0	0	0	0	5
Frag. parcialmente rígido env.	2	1	0	0	0	0	3
Total	25	15	3	2	0	0	45

Tabela 27: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 2 (Copacabana) na campanha 4.

Amostra: 2A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	13	6	2	2	1	1	25
Fibra fio incolor	2	2	0	0	0	0	4
Fibra fio colorido	6	2	0	1	0	0	9
Fragmento rígido colorido	5	2	0	0	0	0	7
Fibra filamento colorido	0	1	0	0	0	0	1
Fragmento flexível colorido	5	0	0	0	0	0	5
Fragmento rígido envelhecido	0	3	0	0	0	0	3
Frag. parcialmente rígido env.	2	1	0	0	0	0	3
Fragmento flexível envelhecido	4	3	1	0	0	0	8
Total	37	20	3	3	1	1	65
Amostra: 2B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	4	7	0	1	0	2	14
Fragmento flexível envelhecido	2	1	0	0	0	0	3
Frag. parcialmente rígido env.	2	5	0	0	0	0	7
Fragmento flexível colorido	0	0	1	0	0	0	1
Fragmento rígido envelhecido	5	0	0	0	0	0	5
Fibra fio colorido	2	2	0	0	0	0	4
Fibra fio incolor	4	0	0	0	0	0	4
Total	19	15	1	1	0	2	38
Amostra: 2C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	1	0	0	0	1	0	2
Filme	4	0	0	0	0	0	4
Granulo	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio incolor	2	1	1	0	0	0	4
Total	9	1	1	0	1	0	12

Tabela 28: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 3 (Cagarras I) na campanha 4.

Amostra: 3A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	1	3	1	0	0	1	6
Fibra fio colorido	2	4	3	0	2	1	12
Fibra fio incolor	4	10	6	0	0	0	20
Fragmento flexível envelhecido	0	0	1	0	0	0	1
Frag. parcialmente rígido env.	0	0	3	1	0	0	4
Fragmento rígido colorido	4	0	0	0	0	0	4
Outros (Carvão)	4	0	0	0	0	0	4
Total	15	17	14	1	2	2	51
Amostra: 3B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	3	1	0	1	0	0	5
Fragmento flexível colorido	2	4	0	0	0	0	6
Fragmento flexível branco	1	1	1	0	0	0	3
Fragmento rígido envelhecido	0	2	0	0	0	0	2
Fragmento flexível envelhecido	0	0	1	0	0	0	1
Fibra fio colorido	3	6	1	0	1	0	11
Fibra fio incolor	5	5	4	2	2	1	19
Total	14	19	7	3	3	1	47
Amostra: 3C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	1	0	0	0	1	0	2
Filme	3	2	0	0	0	0	5
Fragmento flexível branco	4	3	0	0	0	0	7
Fragmento rígido branco	4	0	0	0	0	0	4
Fibra fio incolor	4	7	2	0	0	0	13
Fragmento flexível envelhecido	1	1	0	0	0	0	2
Fibra fio colorido	0	2	1	0	0	0	3
Fragmento rígido colorido	2	0	0	0	0	0	2
Total	19	15	3	0	1	0	38

Tabela 29: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 4 (Cagarras II) na campanha 4.

Amostra: 4A	
Identificação	Tamanho (mm)

	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	Total
Fragmento flexível branco	2	1	0	0	0	0	3
Fragmento flexível colorido	4	1	0	0	0	0	5
Outros (carvão)	6	0	1	0	0	0	7
Fibra fio incolor	3	2	2	4	1	2	14
Grânulo	2	0	0	0	0	0	2
Fibra fio colorido	3	2	2	0	1	1	9
Fibra filamento colorido	0	1	0	0	0	0	1
Total	20	7	5	4	2	3	41

Amostra: 4B

Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível branco	3	0	0	0	1	1	5
Frag. parcialmente rígido col.	0	2	0	0	0	0	2
Fragmento flexível envelhecido	3	1	0	0	0	0	4
Fragmento rígido branco	0	1	0	0	0	0	1
Fragmento rígido envelhecido	1	0	0	0	0	0	1
Fibra filamento colorido	0	0	2	0	0	0	2
Fibra fio colorido	2	1	2	0	0	0	5
Fibra fio incolor	6	2	1	0	0	1	10
Total	15	7	5	0	1	2	30

Amostra: 4C

Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Filme	0	1	1	0	0	0	2
Fragmento rígido colorido	2	1	0	0	0	0	3
Fragmento flexível envelhecido	5	1	0	0	0	0	6
Fibra fio incolor	5	3	2	0	2	0	12
Fibra fio colorido	5	1	2	2	0	0	10
Total	5	1	0	0	0	0	6

Tabela 30: Contagem manual dos diferentes sólidos categorizados em relação ao tipo, cor e rigidez, realizados no ponto 5 (Ipanema) na campanha 4.

Amostra: 5A							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	2	1	1	0	0	0	4
Fragmento rígido branco	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	1	2	1	0	1	1	6
Fibra fio incolor	4	3	7	6	4	0	24
Grânulo	1	0	0	0	0	0	1
Total	9	6	9	6	5	1	36

Amostra: 5B							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fibra fio incolor	0	5	4	1	2	2	14
Fragmento flexível envelhecido	2	4	0	0	0	0	6
Fragmento rígido envelhecido	0	2	0	0	0	0	2
Total	0	2	0	0	0	0	2

Amostra: 5C							
Identificação	Tamanho (mm)						Total
	< 1	1 < x ≤ 2	2 < x ≤ 3	3 < x ≤ 4	4 < x ≤ 5	> 5	
Fragmento flexível colorido	2	1	1	0	0	0	4
Fragmento rígido branco	1	0	0	0	0	0	1
Fibra fio colorido	1	2	1	0	1	1	6
Fibra fio incolor	4	3	7	6	4	0	24
Grânulo	1	0	0	0	0	0	1
Total	9	6	9	6	5	1	36

Tabela 31: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 1 (Icaraí) na campanha 4.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,21	7,53/ 96,9	49,28	24,80	32,48	21,50
2	8,25	7,36/ 94,5	50,58	25,29	33,11	19,82
5	8,22	7,06/ 91,0	51,83	25,91	34,20	18,19

Tabela 32: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 2 (Copacabana) na campanha 4.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,30	7,45/95,9	52,70	26,33	34,84	17,77
2	8,31	7,38/95,2	52,61	26,30	34,74	17,74
5	8,30	7,35/94,0	52,56	26,29	34,70	17,60

Tabela 33: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 3 (Cagarras I) na campanha 4.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,06	7,70 / 100,7	50,92	25,49	33,54	20,20
2	8,25	7,69 / 100,5	51,20	25,65	33,70	19,91
5	8,26	7,64 / 99,9	51,46	25,70	33,90	19,20

Tabela 34: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 4 (Cagarras II) na campanha 4.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	7,98	9,80 / 105,7	52,34	-	34,56	19,13
2	8,14	9,73 / 104,9	-	-	-	19,05
5	8,18	10,27 / 109,6	-	-	-	18,60

Tabela 35: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água na estação 5 (Ipanema) na campanha 4.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,24	-	52,30	-	34,53	19,36
2	8,27	-	-	-	-	18,82
5	8,25	-	-	-	-	18,20

Tabela 36: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água no ponto 1 (Icaraí) na campanha 2.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,26	6,00/83,2	44,95	22,47	29,08	23,91
2	8,26	5,45/75,3	47,27	23,64	30,78	23,75
5	8,20	5,31/74,1	49,39	24,69	32,27	23,32

Tabela 37: Parâmetros físico-químicos da coluna d'água no ponto 1 (Icaraí) na campanha 3.

Profundidade (m)	pH	DO (mg/L)/SAT	Condutividade (mS/cm)	TDS	Salinidade	Temp. água (°C)
Superficial	8,35	6,39/92,6	37,78	18,87	23,65	28,50
2	8,28	5,32/78,6	39,33	19,61	24,87	27,70
5	7,56	4,73/65,4	41,60	20,86	26,60	25,41

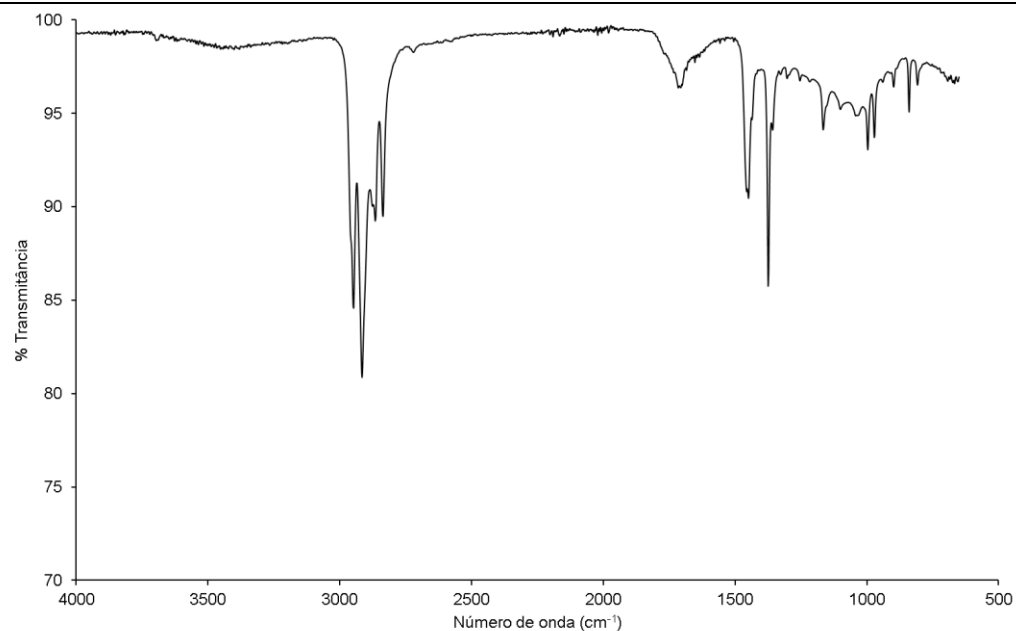


Figura 47: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra Pellet.

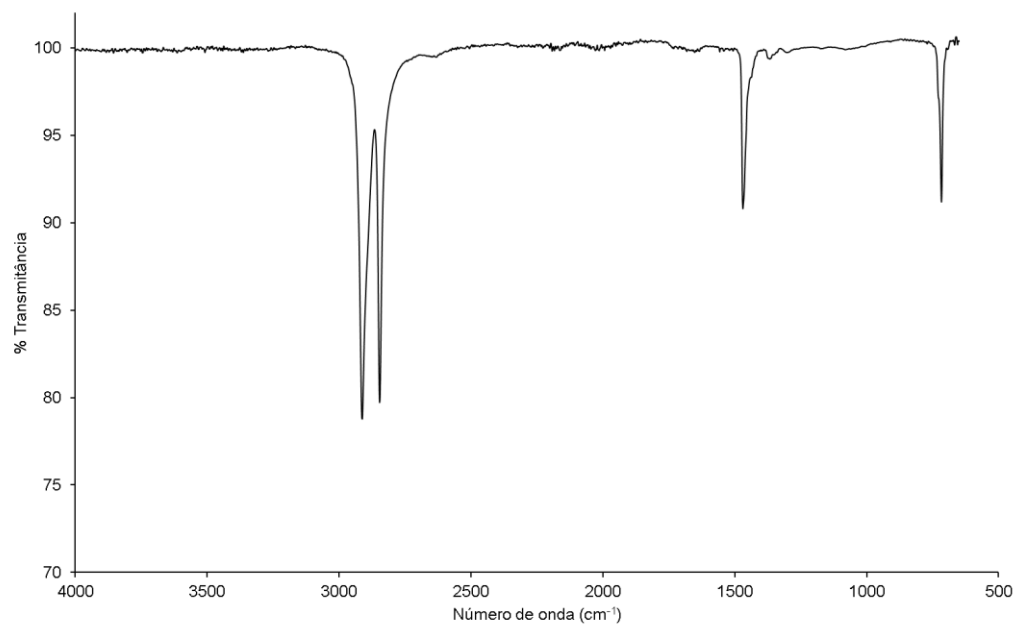


Figura 48: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra Pellet.

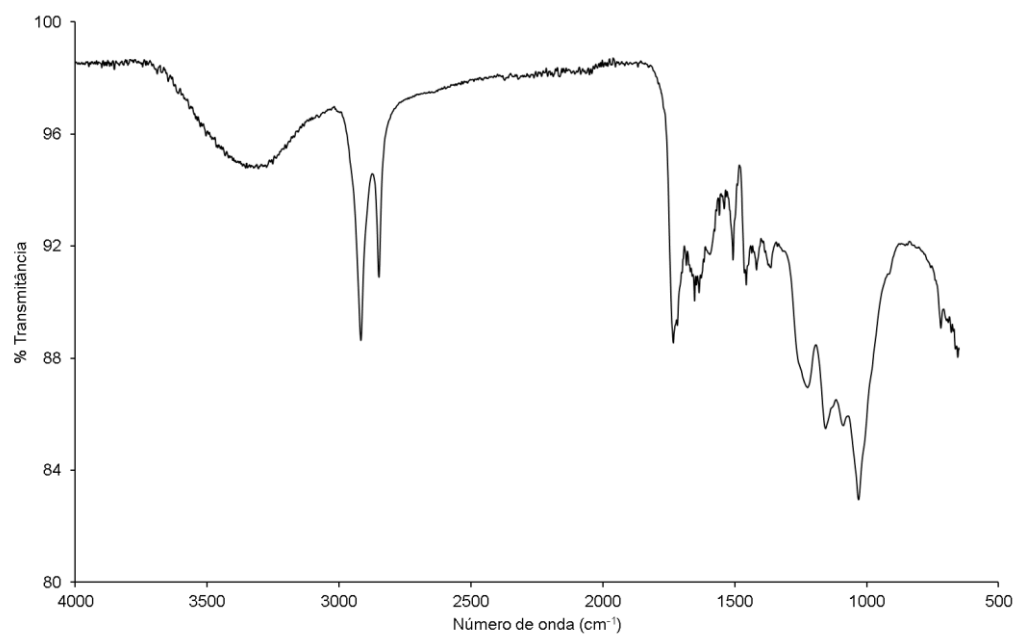


Figura 49: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.

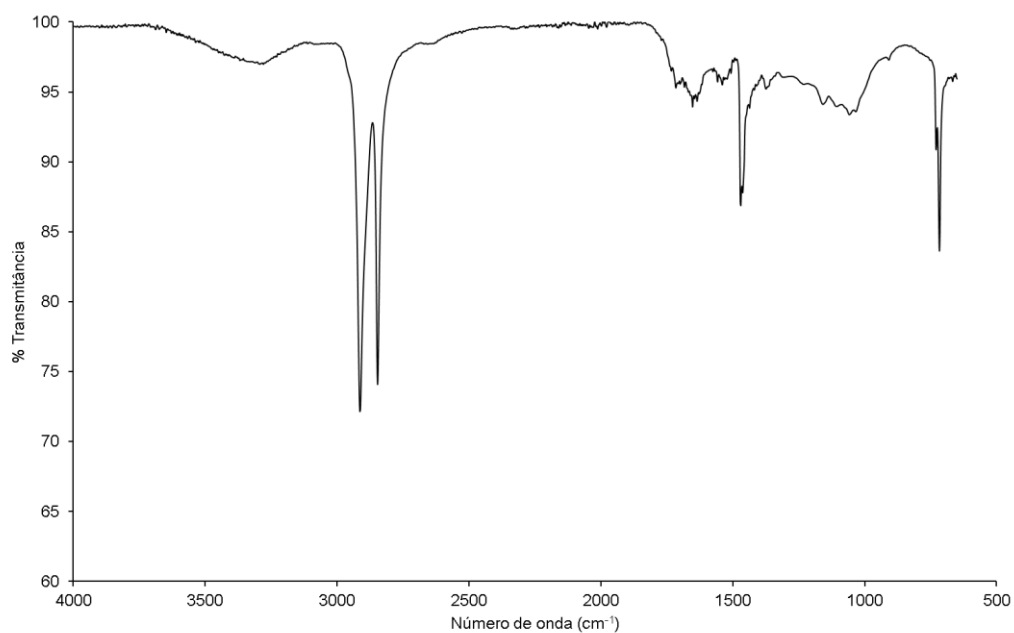


Figura 50: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.

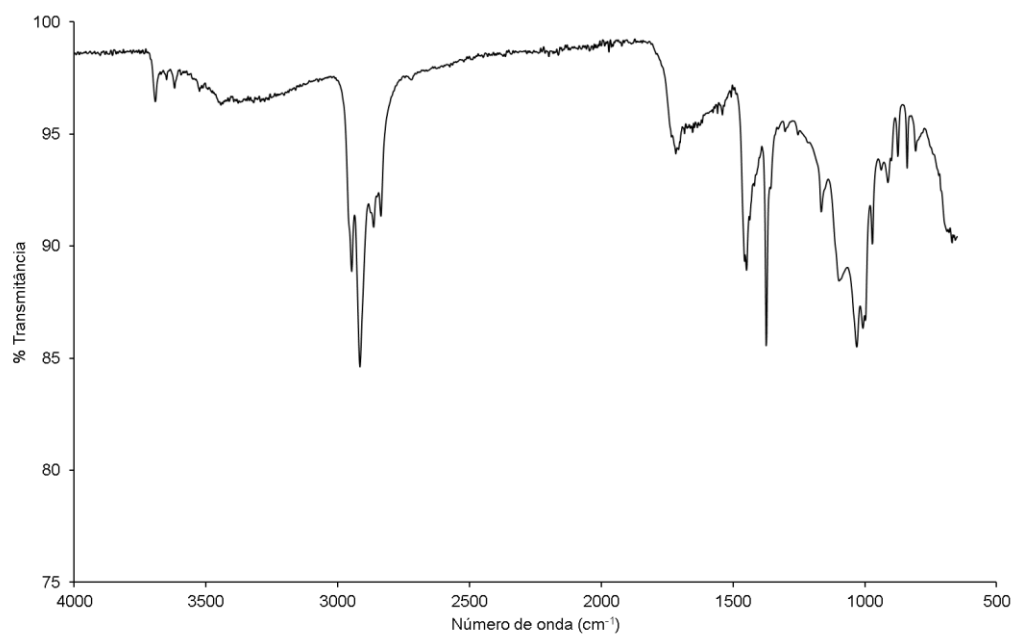


Figura 51: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível colorido.

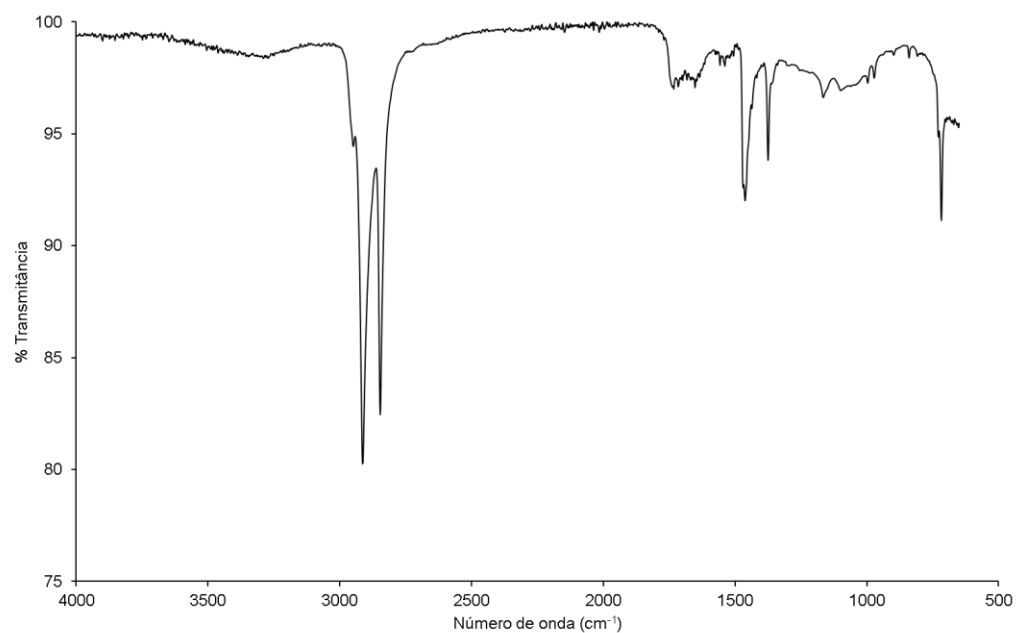


Figura 52: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível branco.

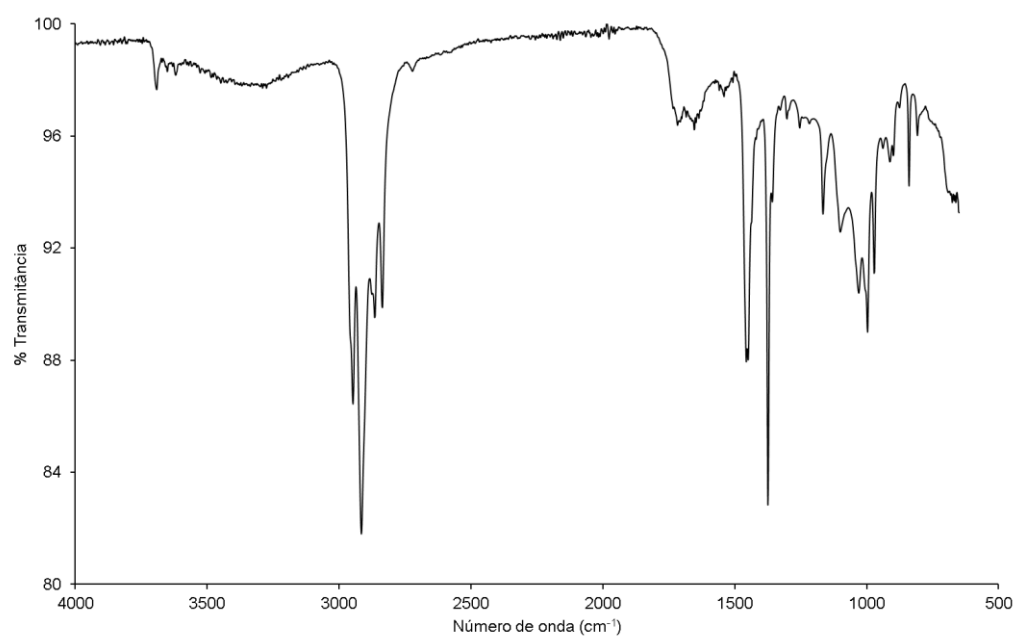


Figura 53: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível branco.

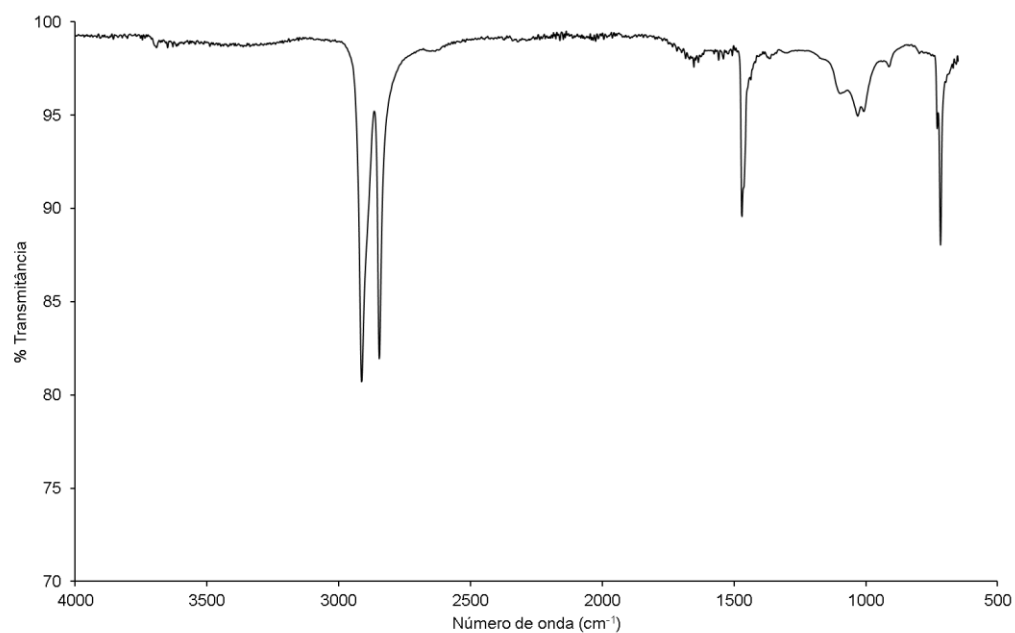


Figura 54: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.

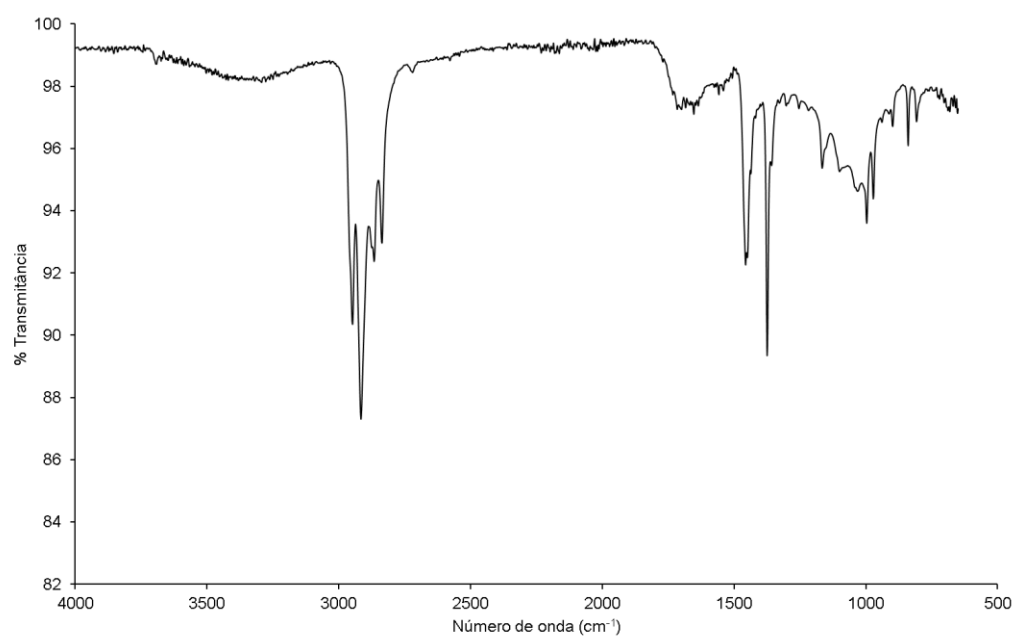


Figura 55: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.

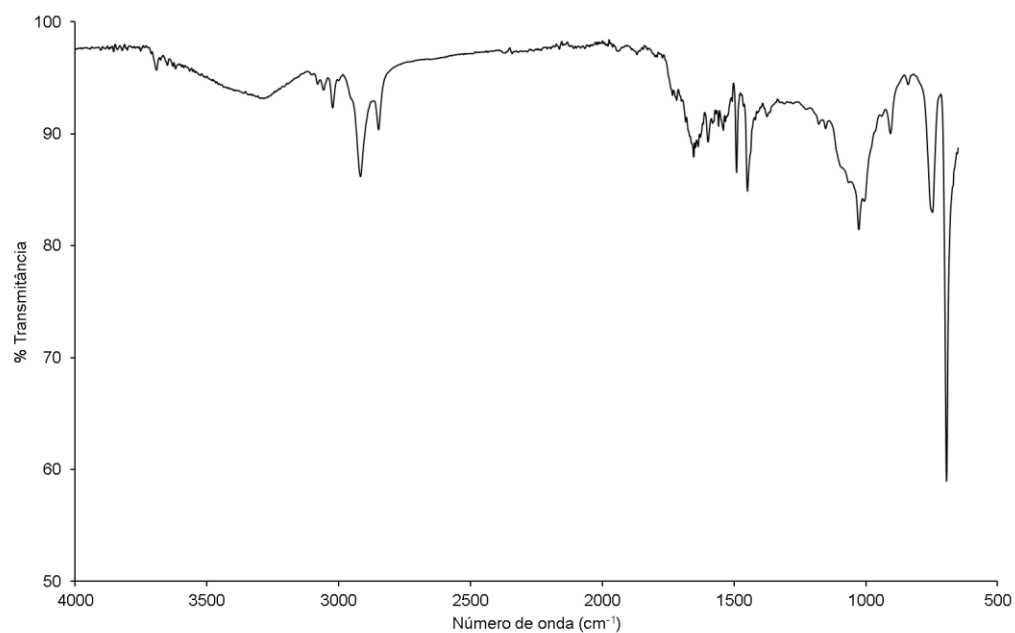


Figura 56: Espectro de infravermelho do polímero poliestireno (PS) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.

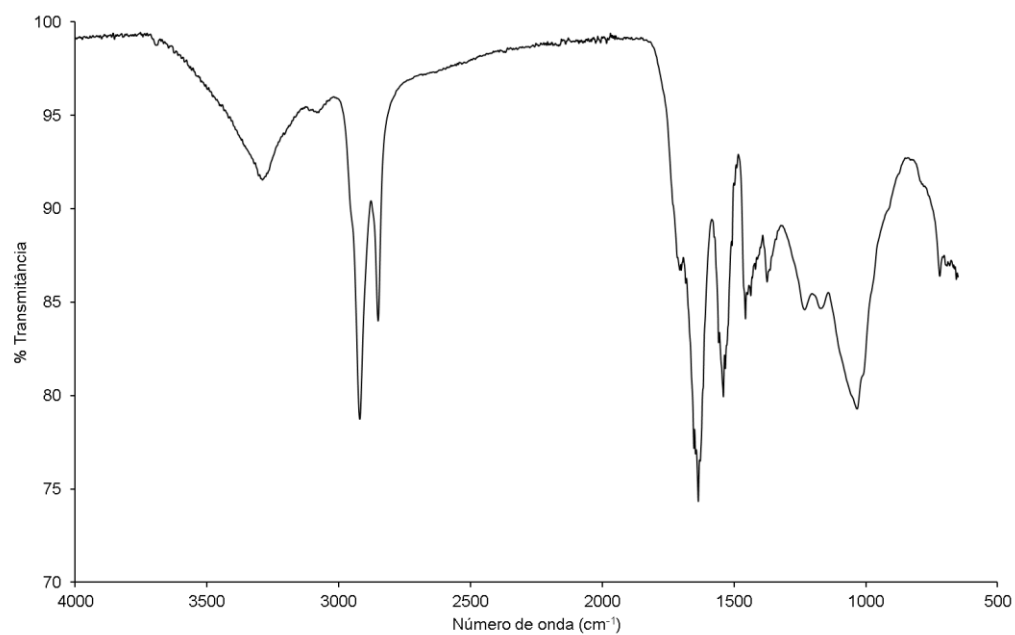


Figura 57: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento flexível envelhecido.

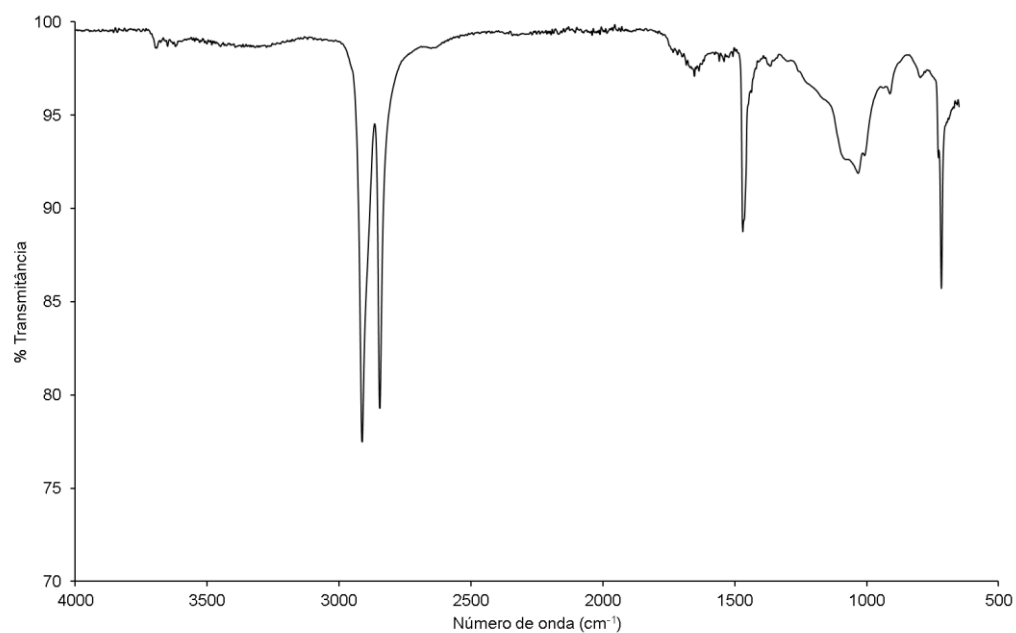


Figura 58: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.

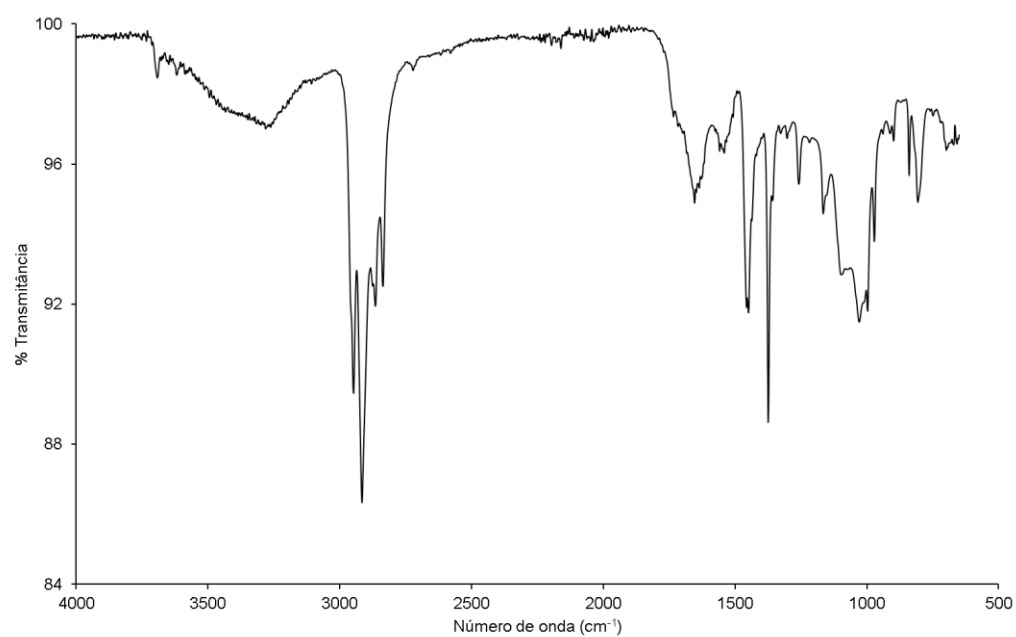


Figura 59: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.

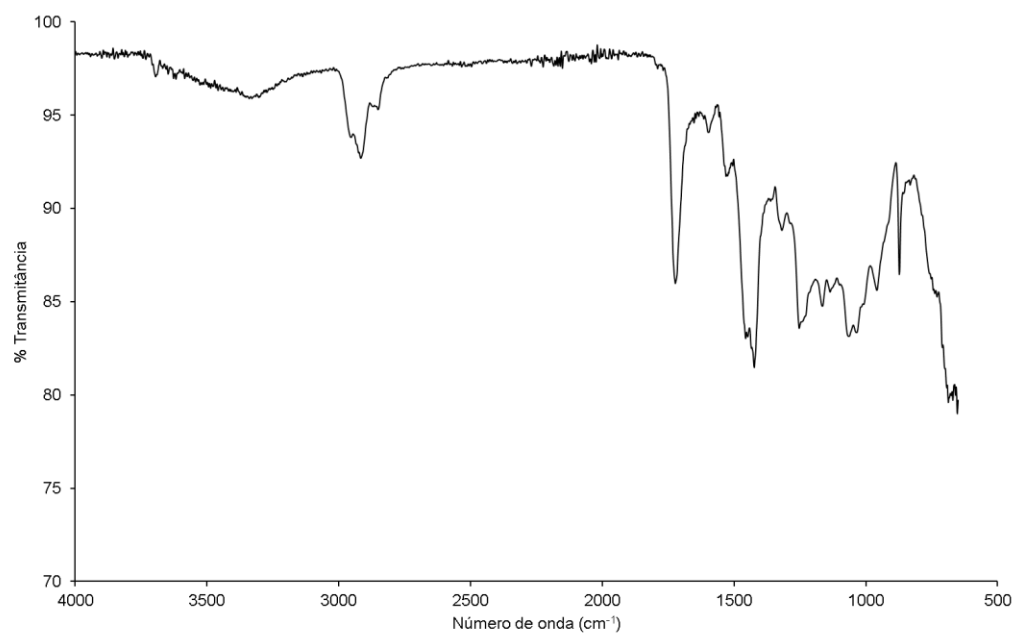


Figura 60: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido colorido.

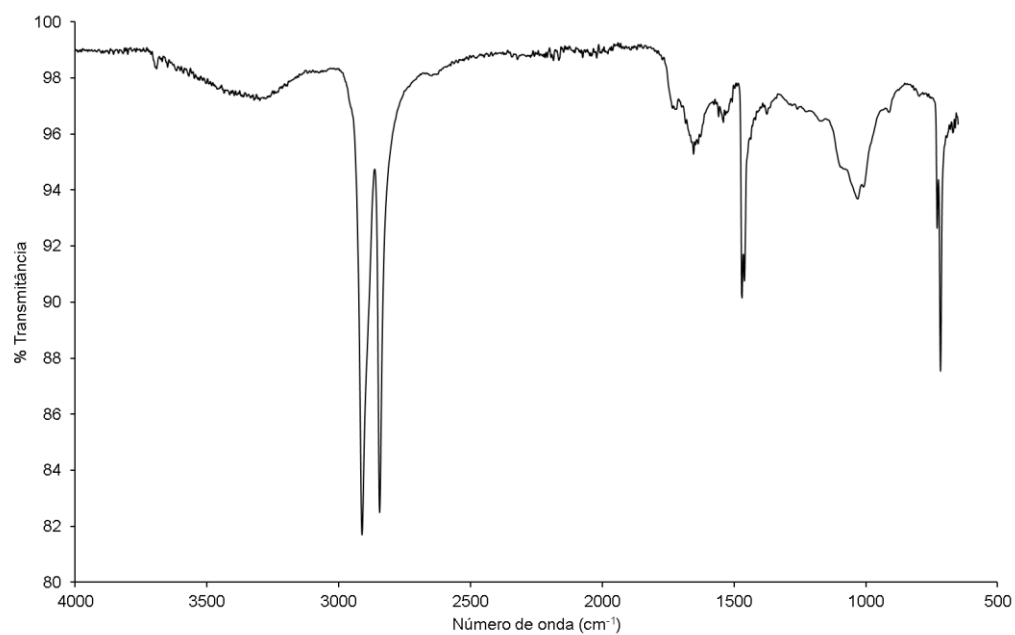


Figura 61: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido envelhecido.

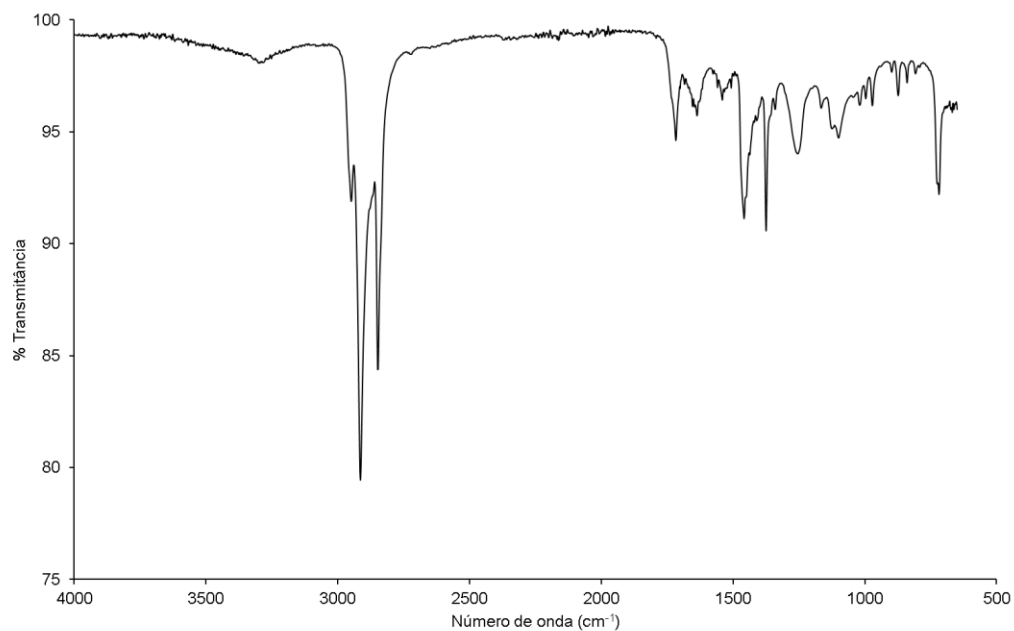


Figura 62: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento parcialmente rígido envelhecido.

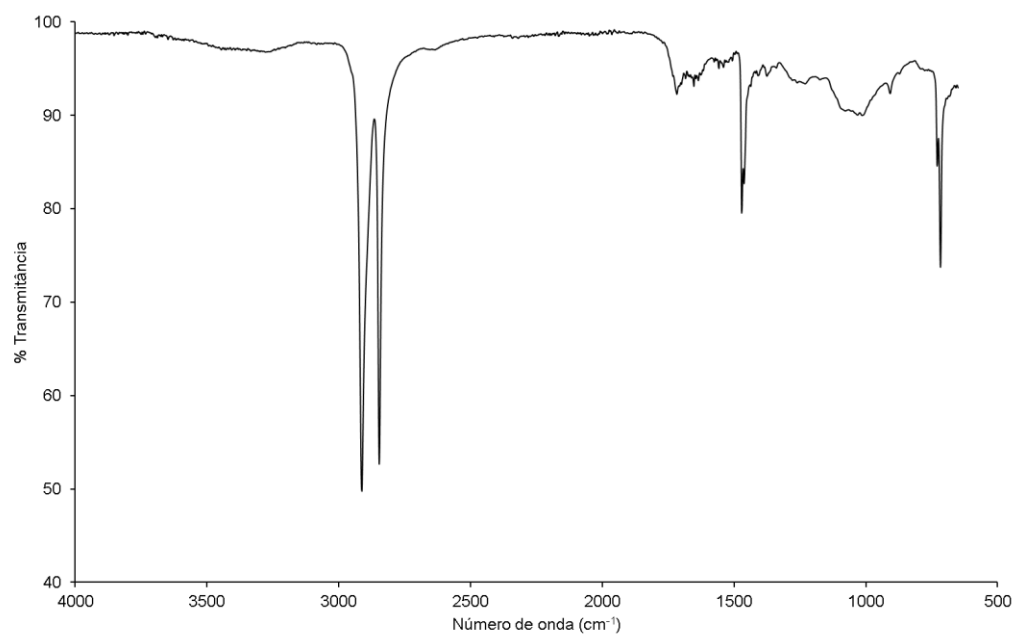


Figura 63: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.

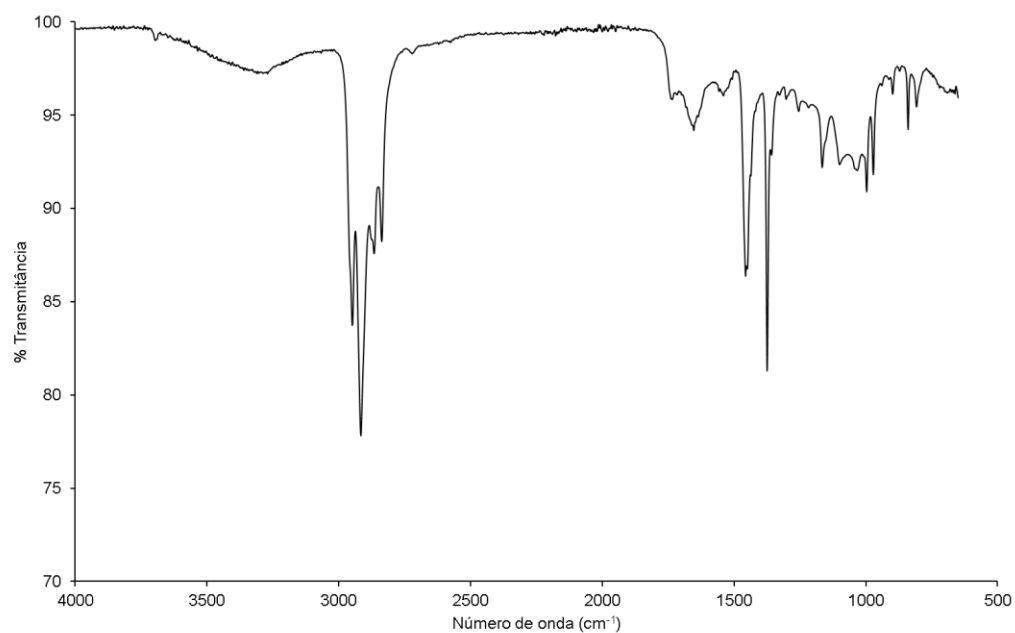


Figura 64: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.

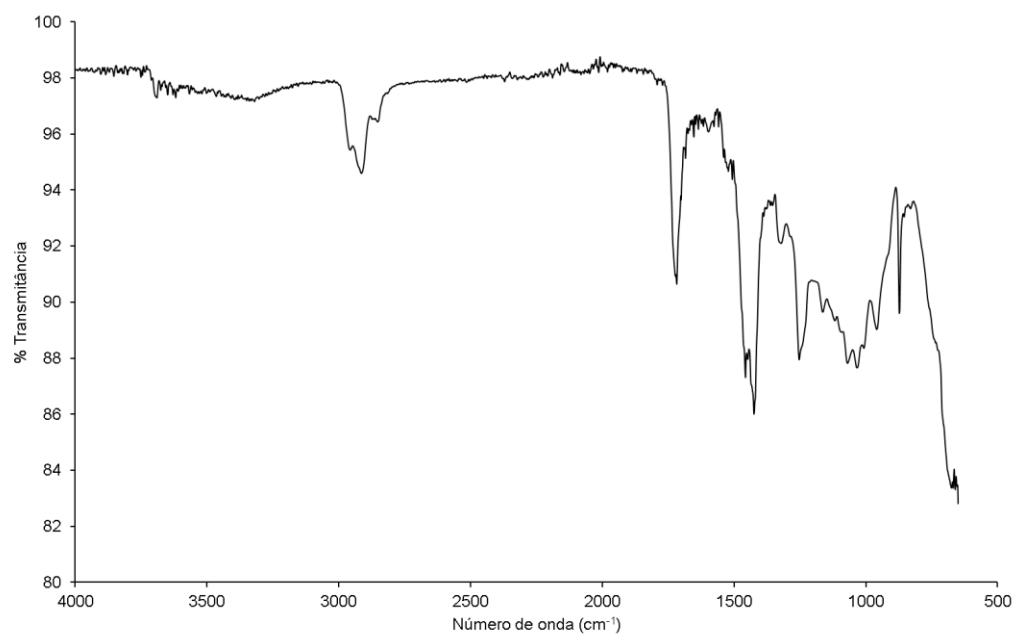


Figura 65: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido colorido.

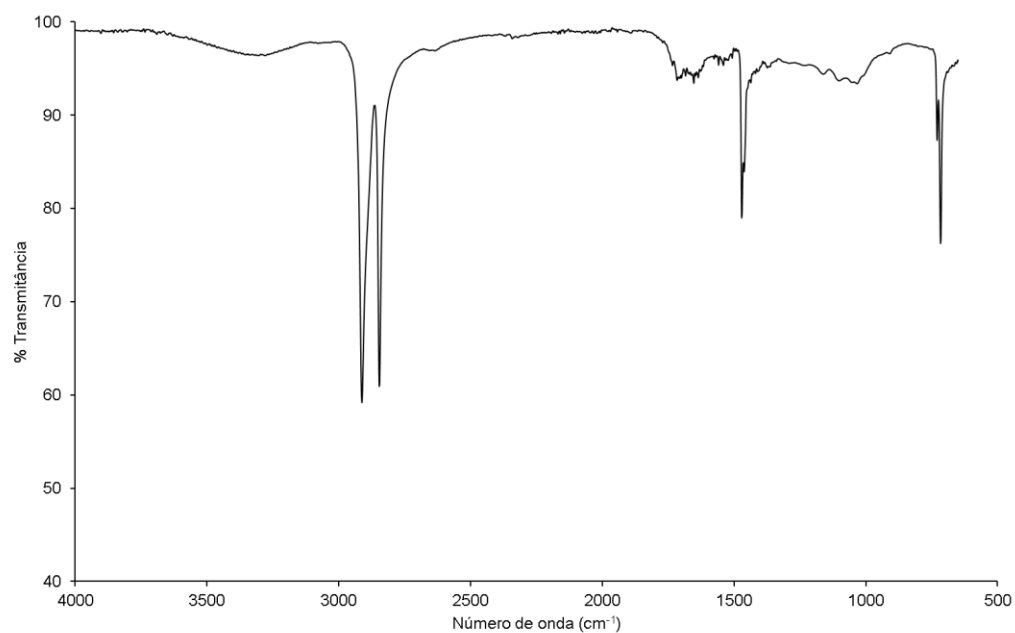


Figura 66: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.

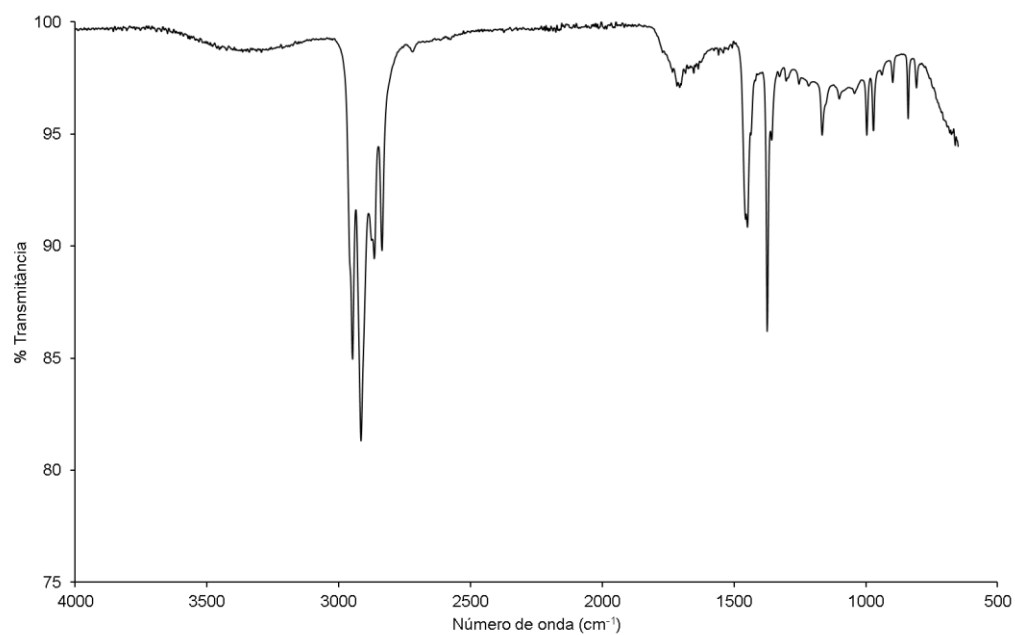


Figura 67: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.

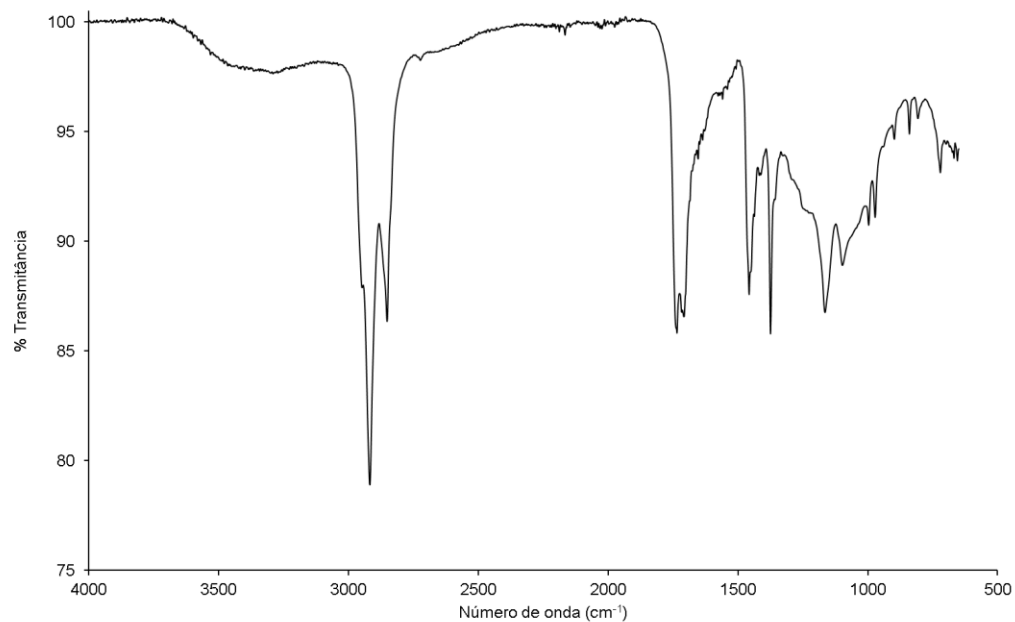


Figura 68: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido branco.

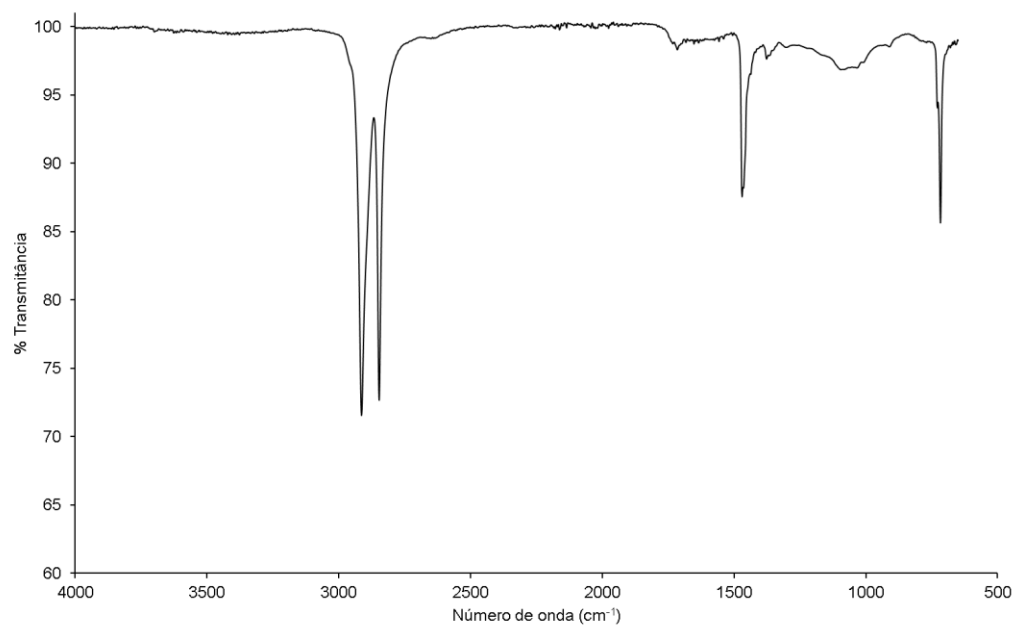


Figura 69: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido incolor.

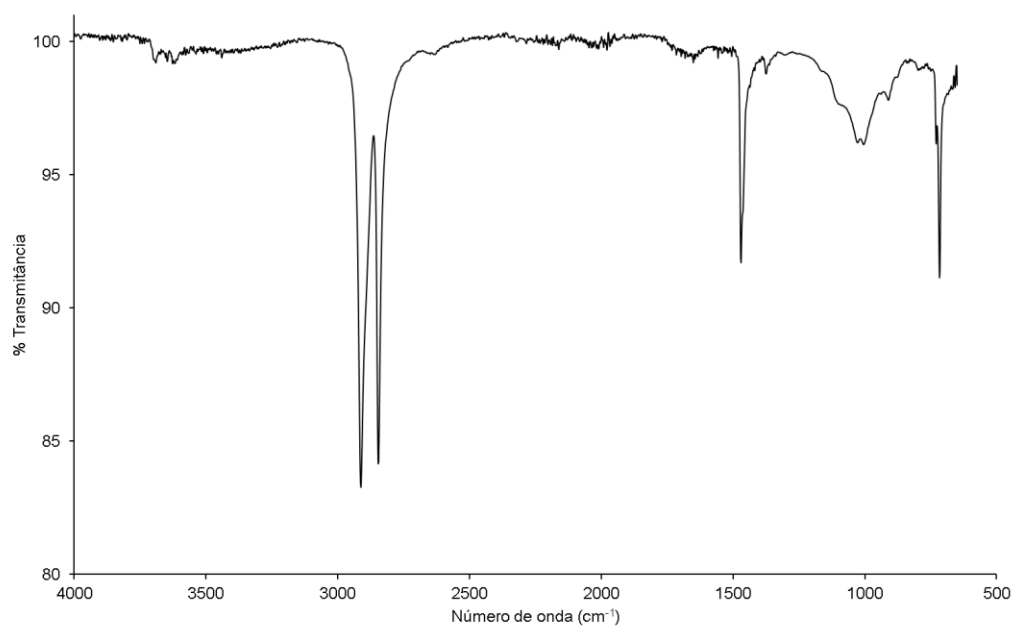


Figura 70: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.

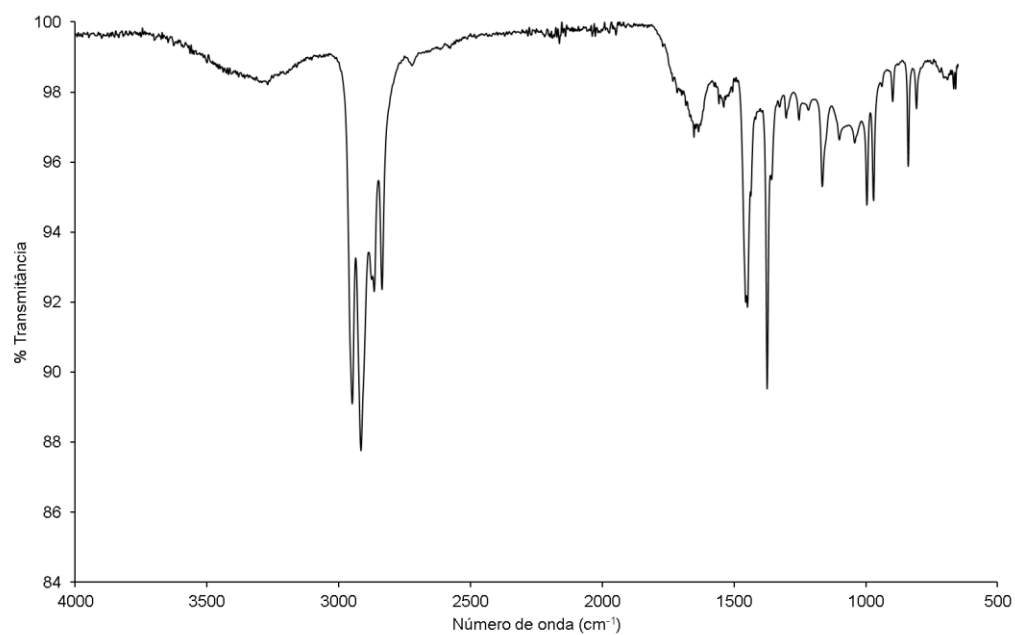


Figura 71: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.

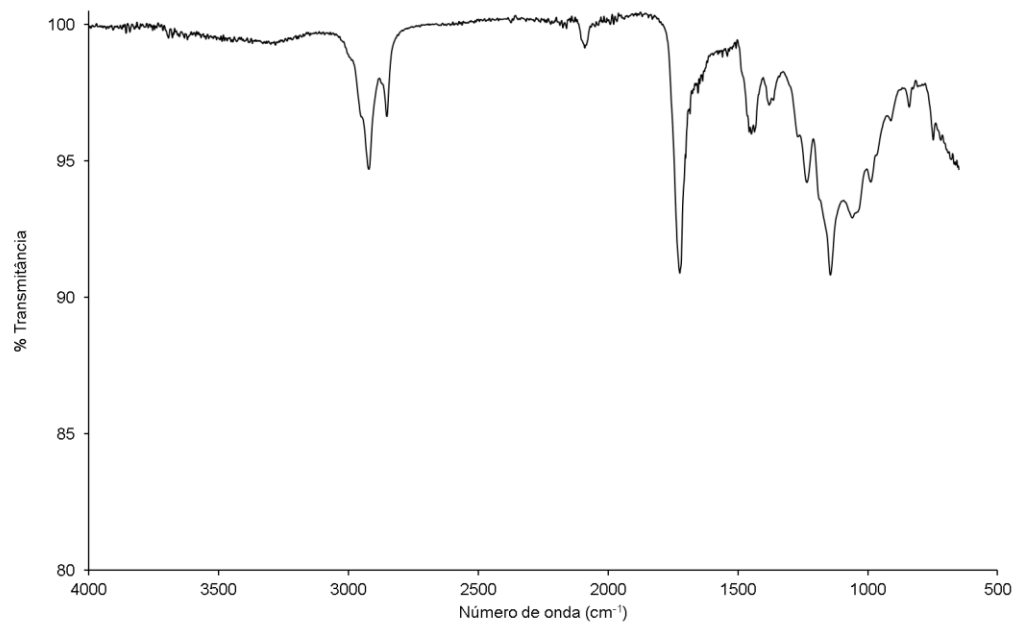


Figura 72: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fragmento rígido envelhecido.

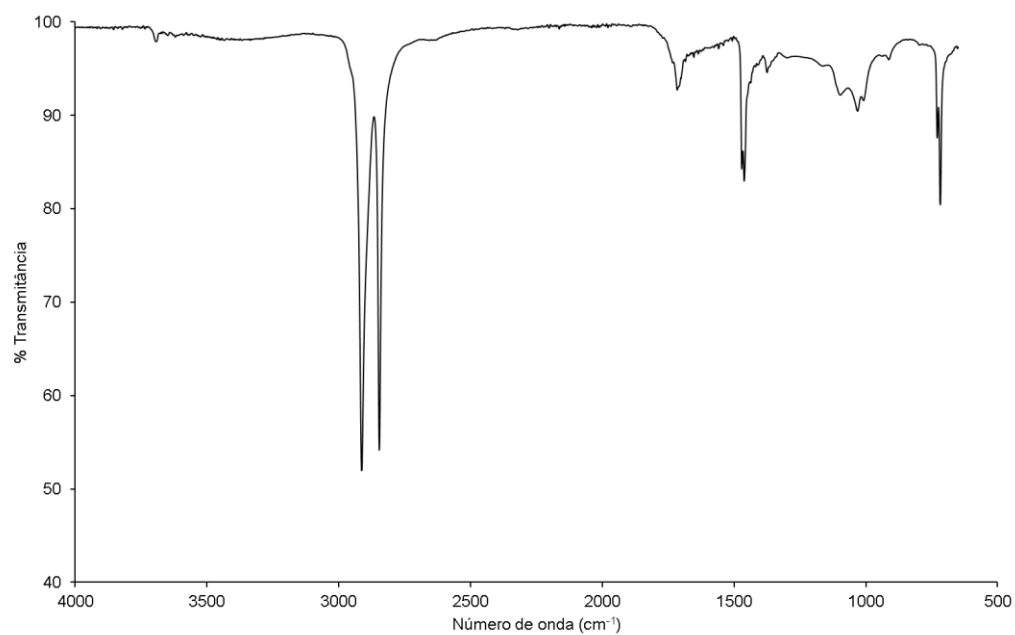


Figura 73: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra filme.

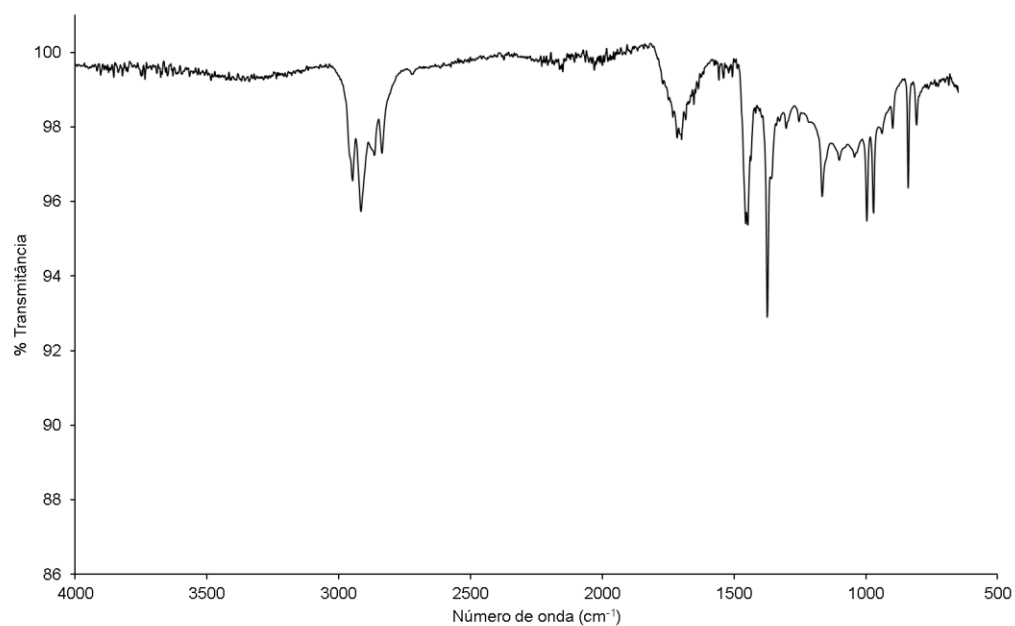


Figura 74: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra filme.

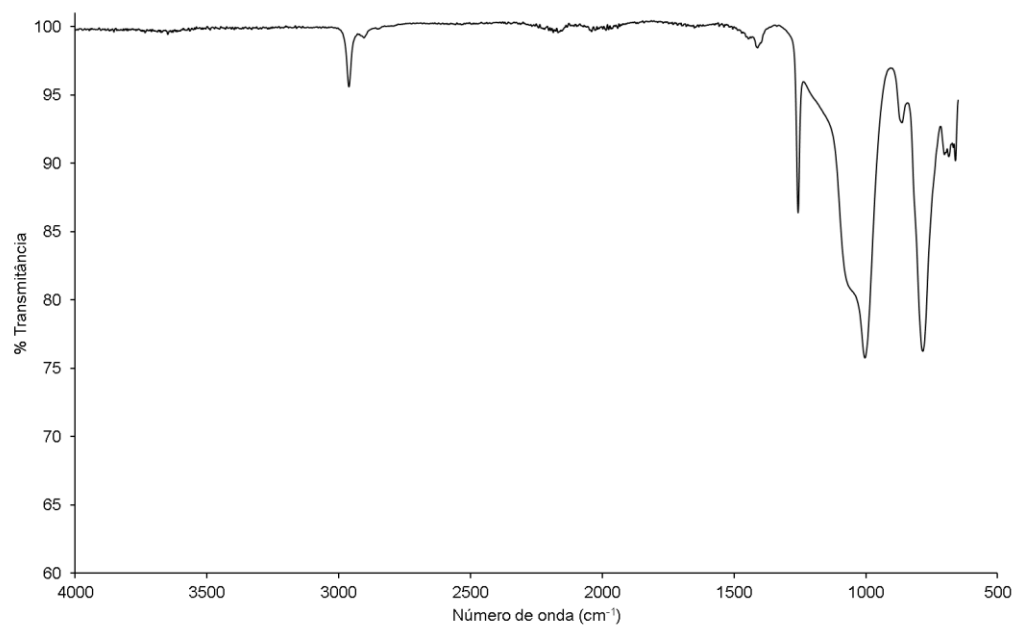


Figura 75: Espectro de infravermelho do polímero silicone com amostragem ATR para a amostra filme.

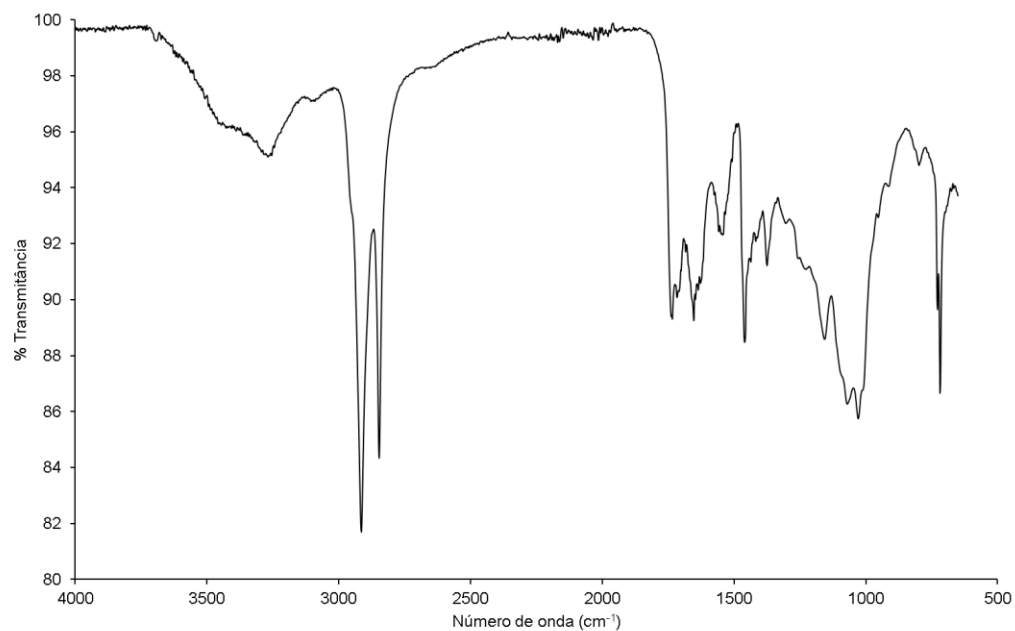


Figura 76: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra filme.

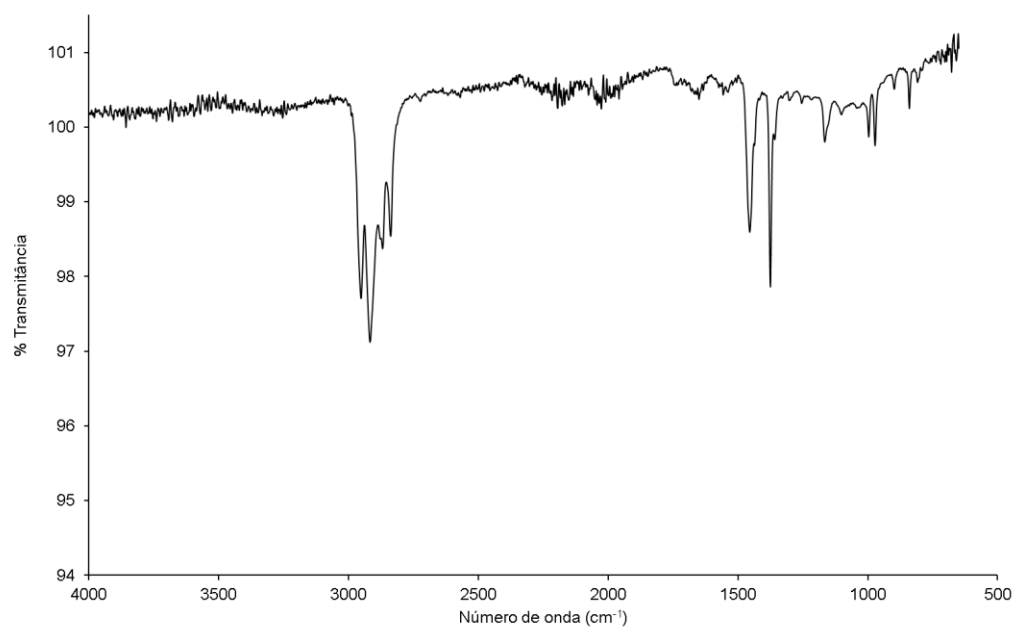


Figura 77: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra fio incolor.

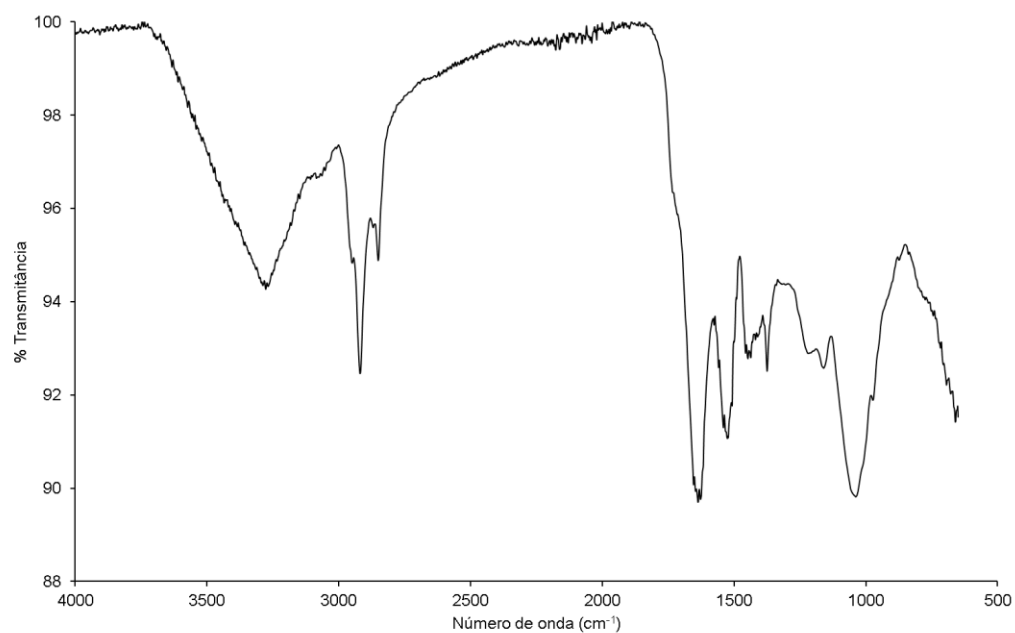


Figura 78: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra fio incolor.

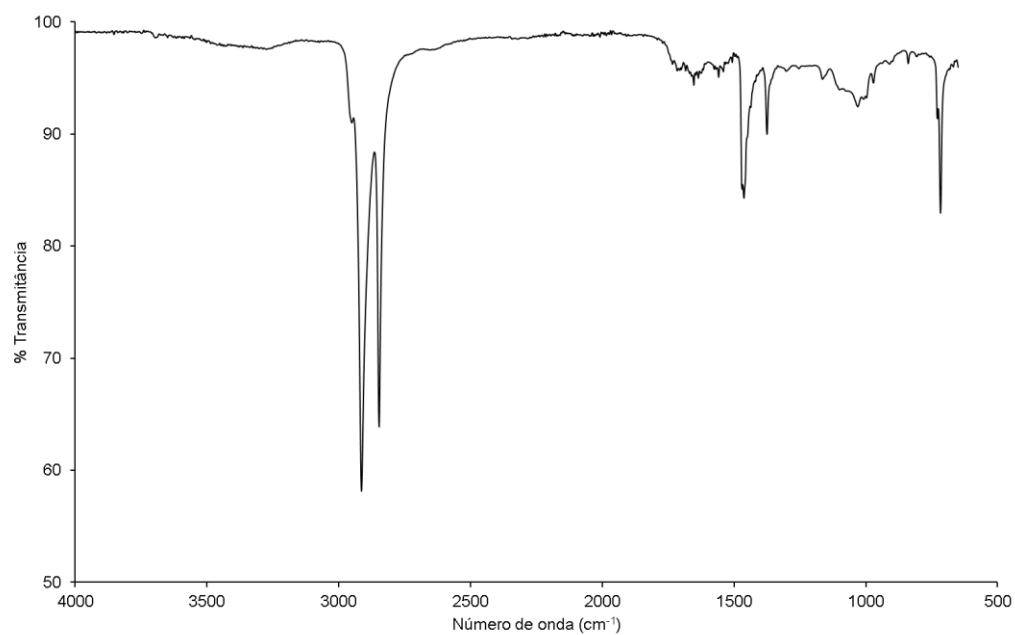


Figura 79: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.

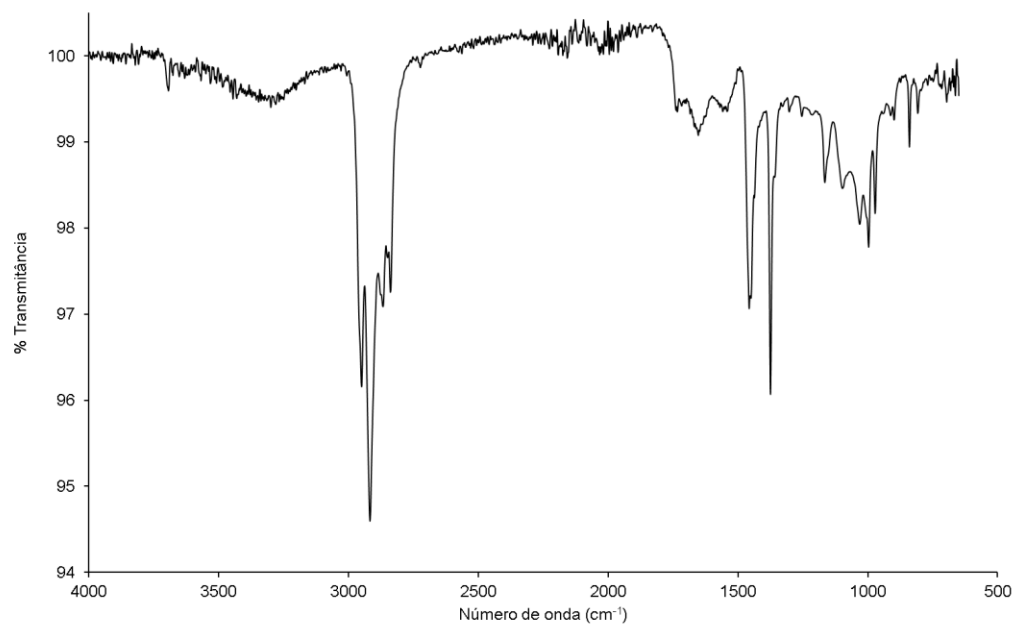


Figura 80: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.

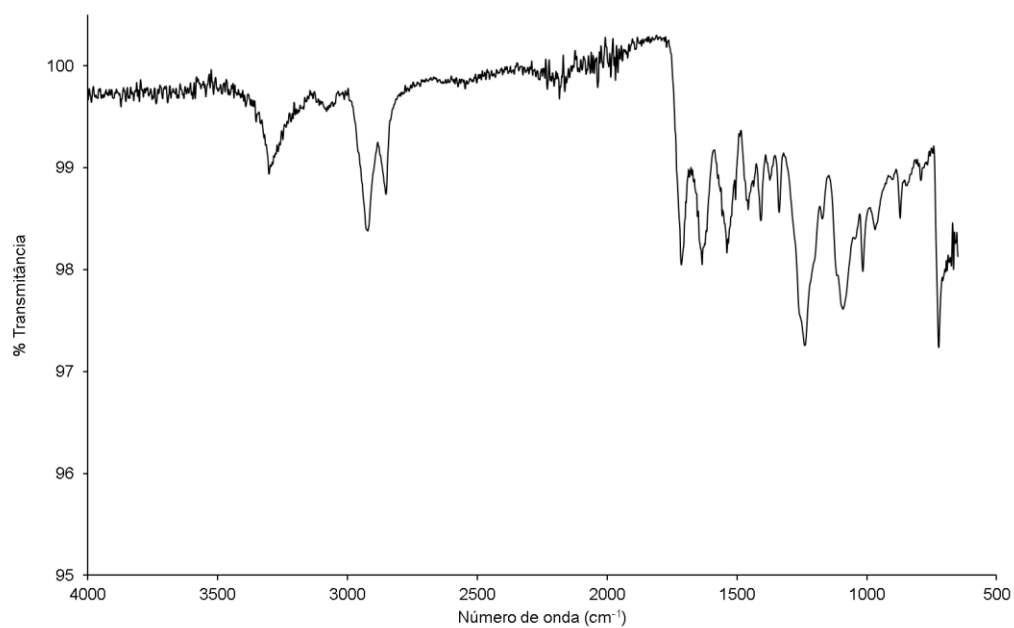


Figura 81: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra fio colorido.

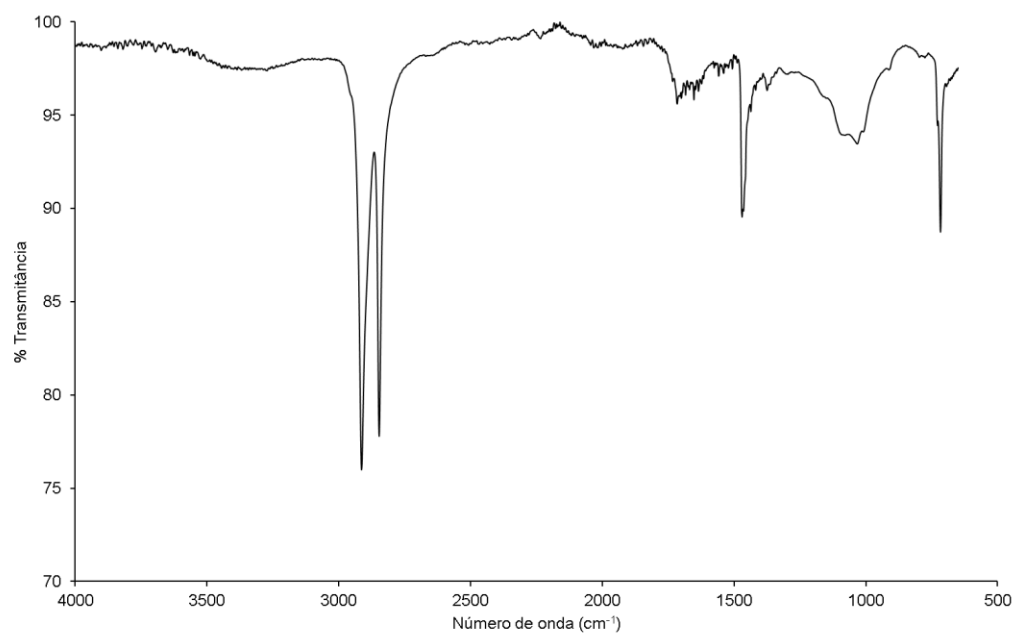


Figura 82: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento colorido.

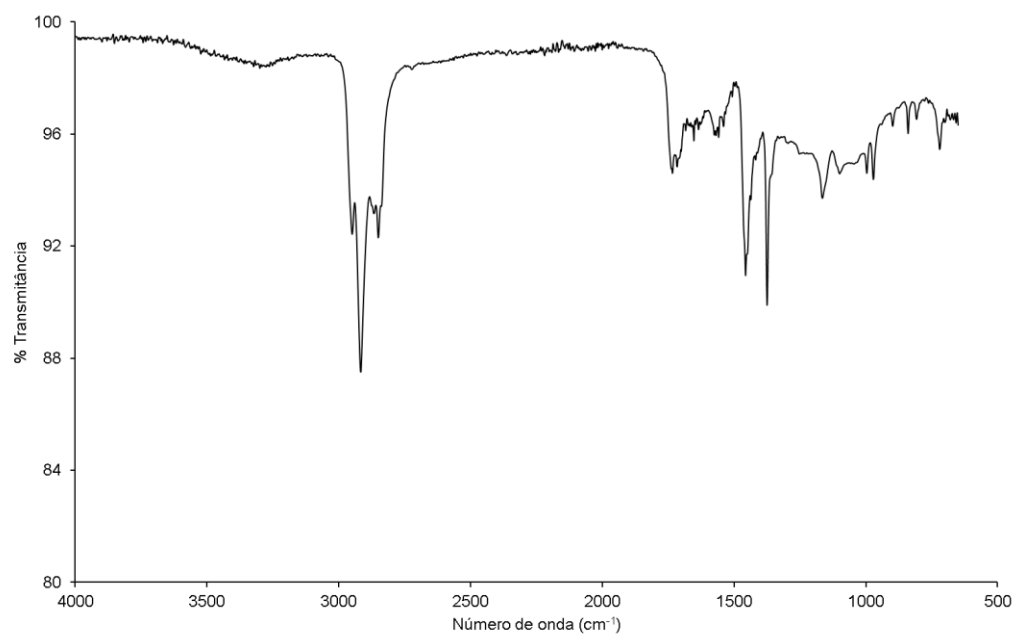


Figura 83: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento colorido.

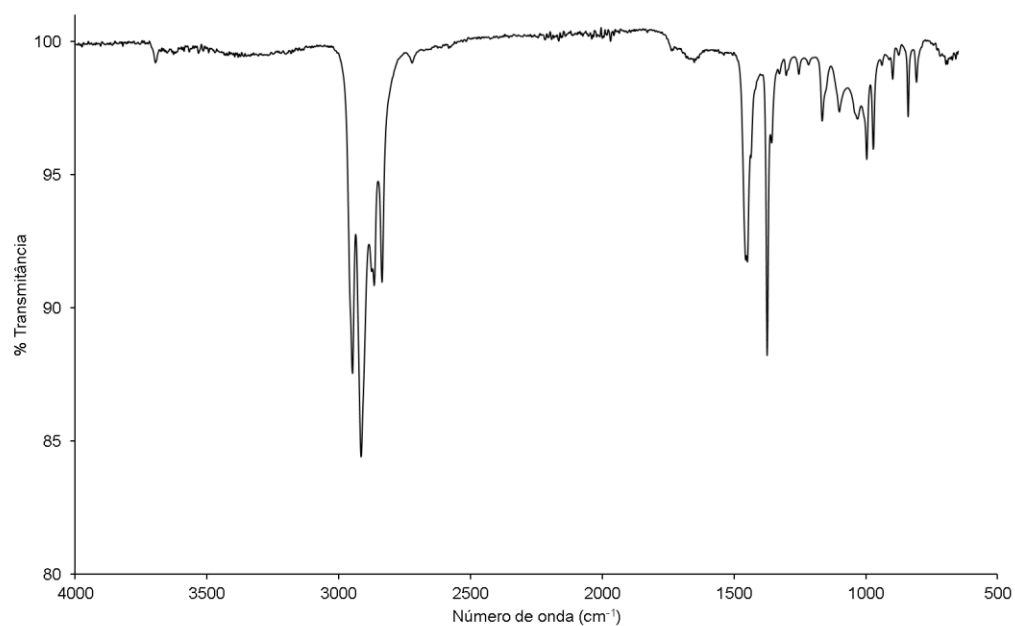


Figura 84: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento branco.

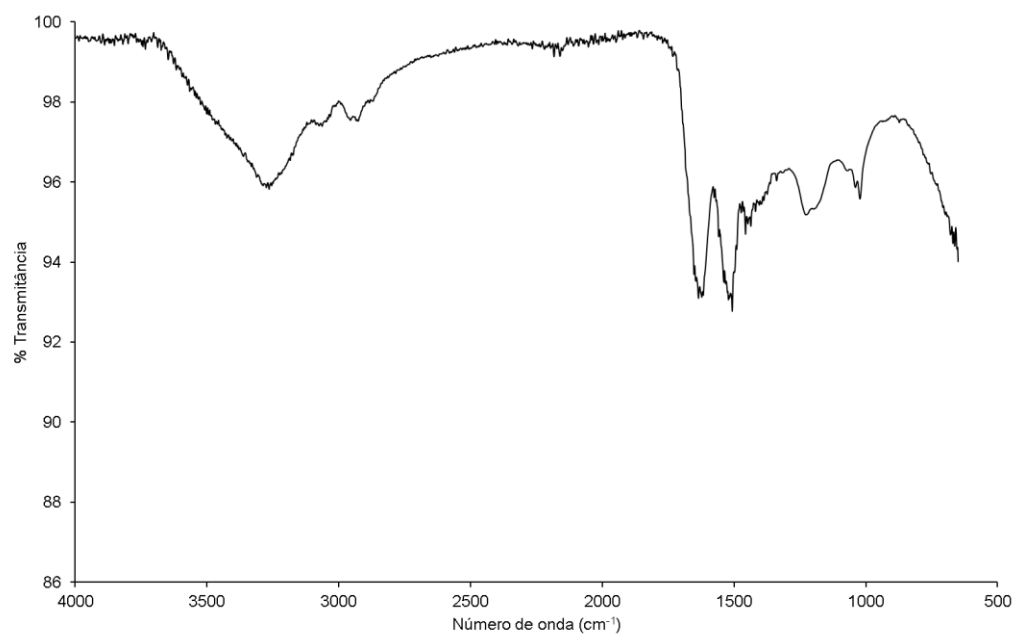


Figura 85: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra fibra filamento branco.

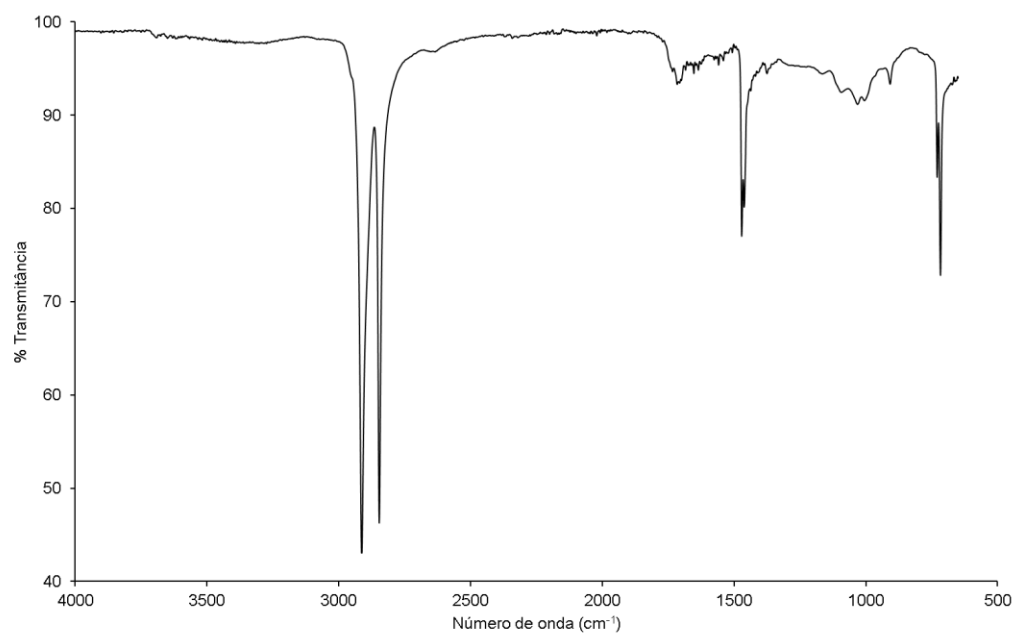


Figura 86: Espectro de infravermelho do polímero polietileno (PE) com amostragem ATR para a amostra grânulo.

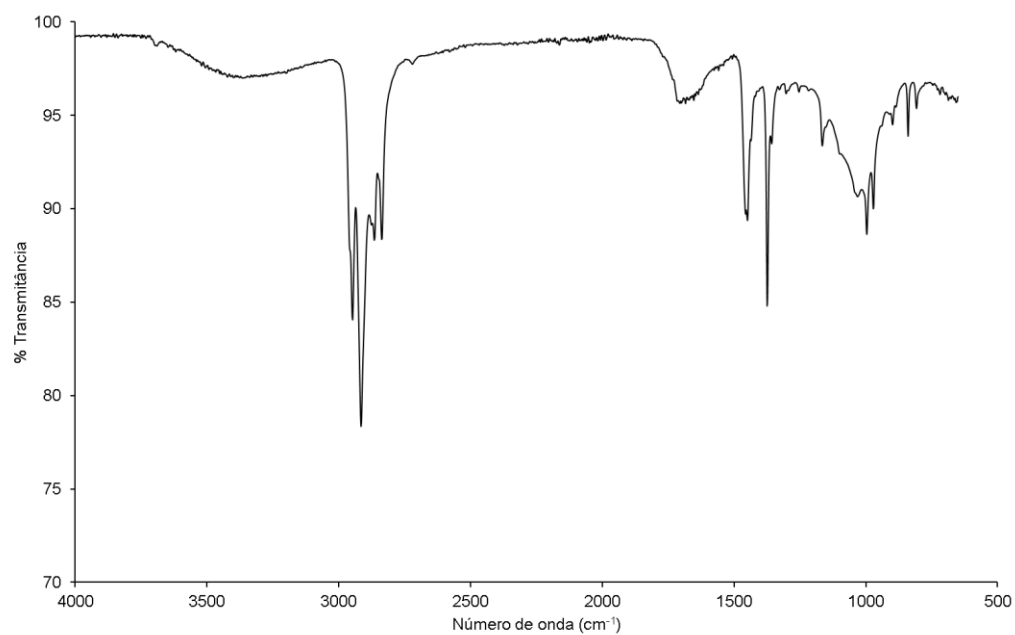


Figura 87: Espectro de infravermelho do polímero polipropileno (PP) com amostragem ATR para a amostra grânulo.

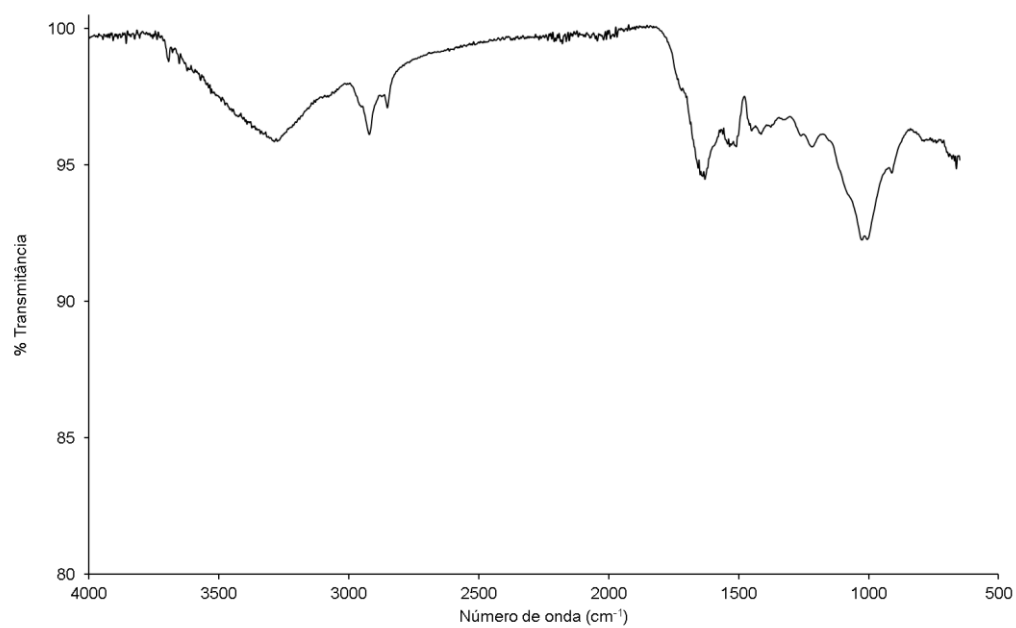


Figura 88: Espectro de infravermelho do polímero poliuretano (PU) com amostragem ATR para a amostra grânulo.

11. Anexo

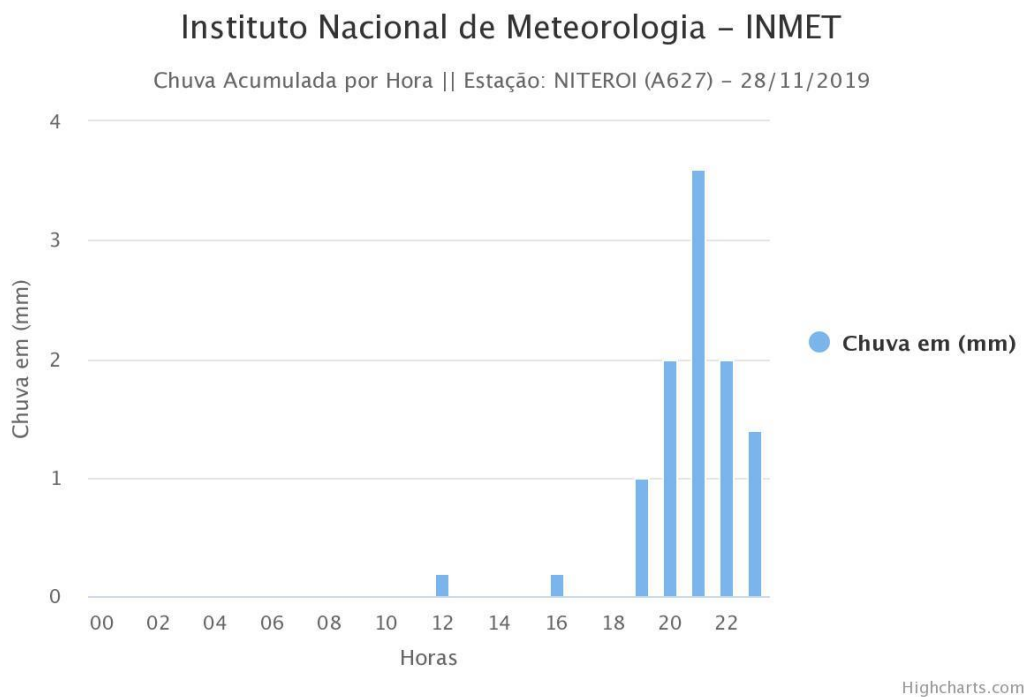


Figura 89: Chuva acumulada na campanha 1 - Niterói no dia anterior (Fonte: INMET).

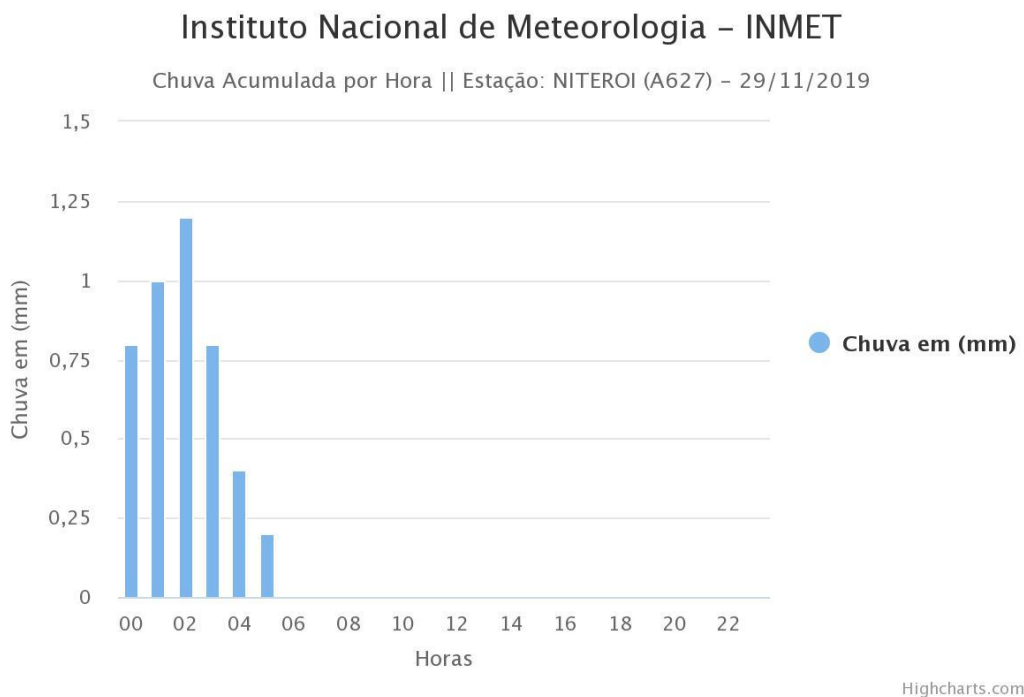


Figura 90: Chuva acumulada na campanha 1 - Niterói (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: RIO DE JANEIRO – FORTE DE COPACABANA (A652) –
28/11/2019

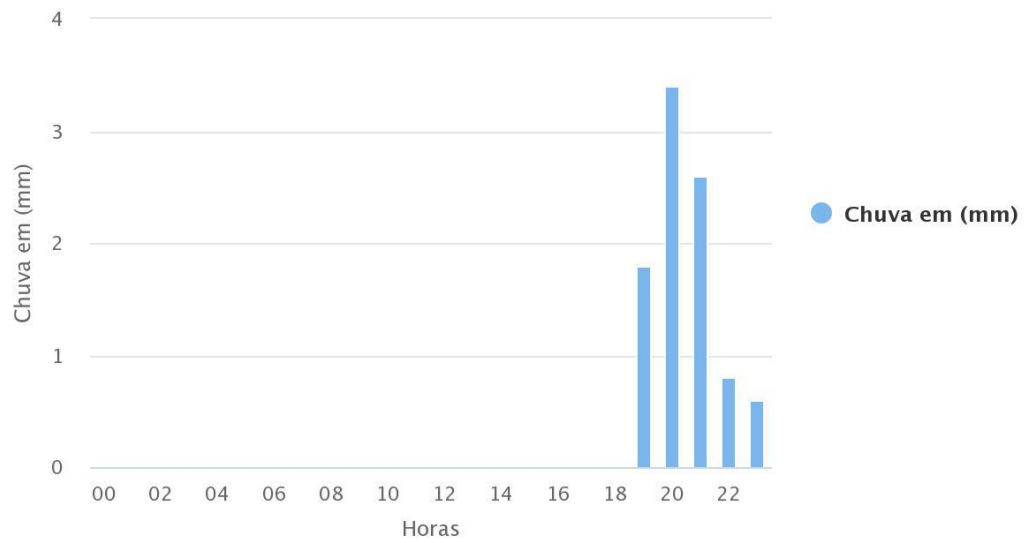


Figura 91: Chuva acumulada na campanha 1 - Rio de Janeiro, no dia anterior. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: RIO DE JANEIRO – FORTE DE COPACABANA (A652) –
29/11/2019

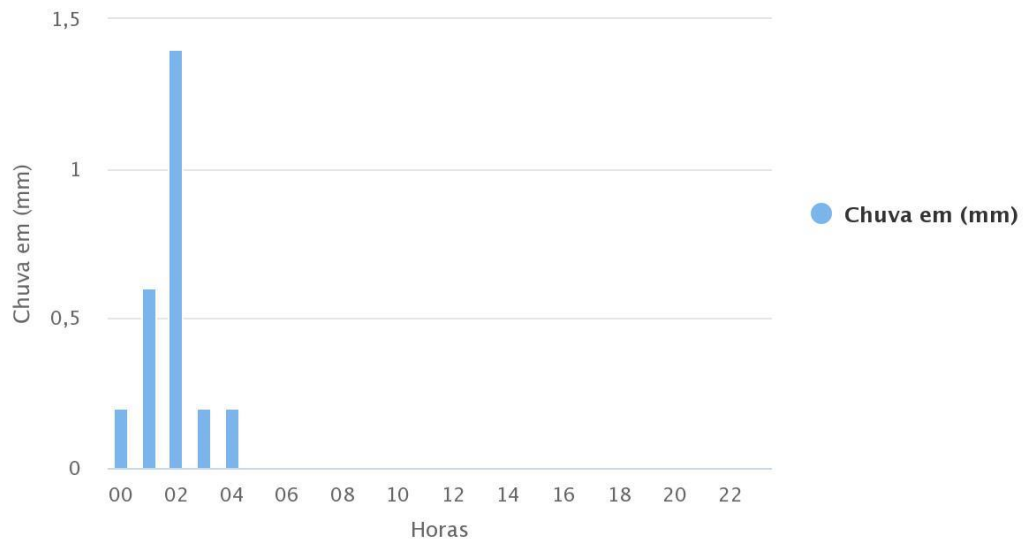


Figura 92: Chuva acumulada na campanha 1 - Rio de Janeiro. (Fonte: INMET).

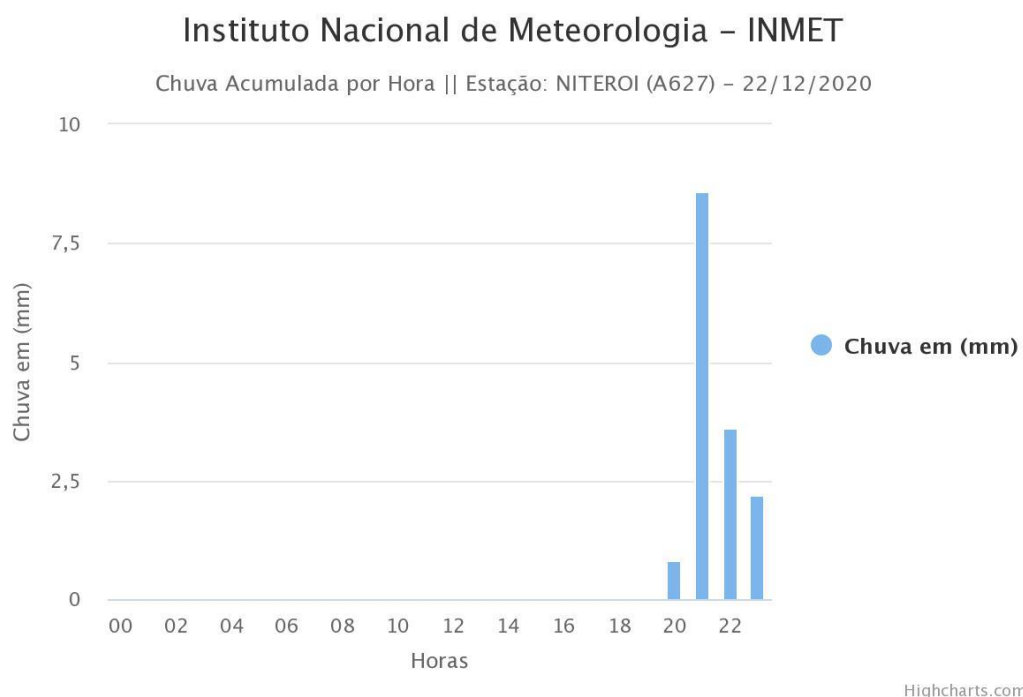


Figura 93: Chuva acumulada na campanha 2 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).

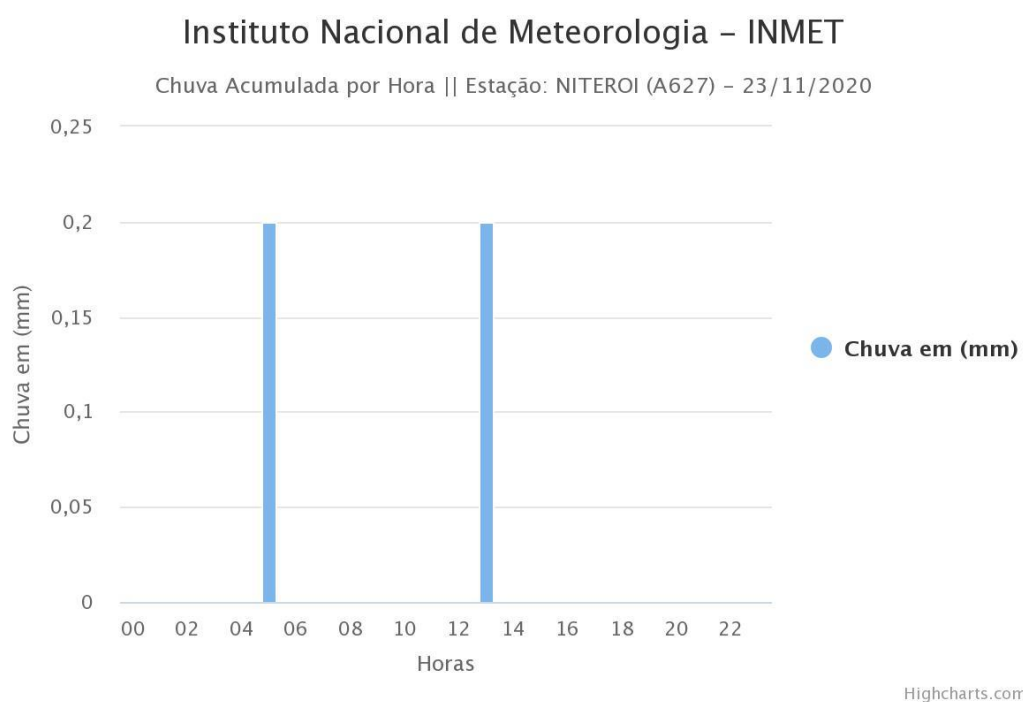


Figura 94: Chuva acumulada na campanha 2 - Niterói. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: NITEROI (A627) – 11/01/2021



Figura 95: Chuva acumulada na campanha 3 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: NITEROI (A627) – 12/01/2021



Figura 96: Chuva acumulada na campanha 3 - Niterói. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: NITEROI (A627) – 27/01/2021

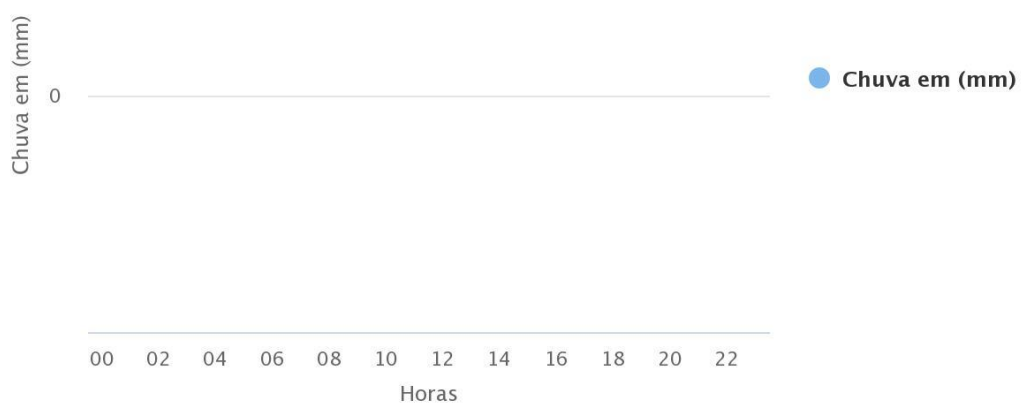


Figura 97: Chuva acumulada na campanha 4 - Niterói, no dia anterior. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: NITEROI (A627) – 28/01/2021



Figura 98: Chuva acumulada na campanha 4 - Niterói. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: RIO DE JANEIRO – FORTE DE COPACABANA (A652) –
27/01/2021



Figura 99: Chuva acumulada na campanha 4 - Rio de Janeiro, no dia anterior. (Fonte: INMET).

Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Chuva Acumulada por Hora || Estação: RIO DE JANEIRO – FORTE DE COPACABANA (A652) –
28/01/2021



Figura 100: Chuva acumulada na campanha 4 - Rio de Janeiro. (Fonte: INMET).

Tabela 38: Dados de maré da campanha 1 (Fonte: Marinha do Brasil).

	1ª maré	2ª maré	3ª maré	4ª maré
Horário:	03:58	11:15	15:44	23:13
Elevação:	1,2 m	0,5 m	1,1 m	0,2 m
Coeficiente de maré:	75 (Alto)			

Tabela 39: Dados de maré da campanha 2 (Fonte: Marinha do Brasil).

	1ª maré	2ª maré	3ª maré	4ª maré
Horário:	05:04	12:07	17:45	20:50
Elevação:	0,3 m	0,9 m	0,6 m	0,9 m
Coeficiente de maré:	45 (Baixo)			

Tabela 40: Dados de maré da campanha 3 (Fonte: Marinha do Brasil).

	1ª maré	2ª maré	3ª maré	4ª maré
Horário:	02:38	09:43	13:48	21:41
Elevação:	1,2 m	0,3 m	1,0 m	0,0 m
Coeficiente de maré:	87 (Alto)			

Tabela 41: Dados de maré da campanha 4 (Fonte: Marinha do Brasil).

	1ª maré	2ª maré	3ª maré	4ª maré
Horário:	02:53	10:07	14:42	22:11
Elevação:	1,3 m	0,3 m	1,2 m	0,0 m
Coeficiente de maré:	84 (Alto)			