



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA ELENA NOLASCO BANEGAS

**OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DE
MICROPLÁSTICOS NA COSTA DA CIDADE DE FORTALEZA (CEARÁ, BRASIL)**

FORTALEZA

2021

MARIA ELENA NOLASCO BANEGAS

OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DE
MICROPLÁSTICOS NA COSTA DA CIDADE DE FORTALEZA (CEARÁ, BRASIL)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B16o Banegas, Maria Elena Nolasco.
Ocorrência e caracterização morfológica e química de microplásticos na costa da cidade de Fortaleza (Ceará, Brasil) / Maria Elena Nolasco Banegas. – 2021.
100 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.
1. Microplásticos. 2. Ambientes marinhos. 3. Caracterização morfológica. 4. Caracterização química. I. Título.

CDD 540

MARIA ELENA NOLASCO BANEGAS

OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DE
MICROPLÁSTICOS NA COSTA DA CIDADE DE FORTALEZA (CEARÁ, BRASIL)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Tatiane Garcia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Dios.

A mis padres Luis Alonso y Iris Yaneth.

A mis abuelos Agapito, Maria y Catalina.

A mis hermanos Junior, Reyna y Kenia.

A mi gran amor Delio.

AGRADECIMENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por prestarme salud y permitirme realizar un sueño más en esta carrera llamada vida a pesar de las dificultades. Agradezco a Dios por haberme dado a los mejores padres que en esta vida puedo tener Luis Alonso Nolasco e Iris Yaneth Banegas Santos, a ellos todo mi amor, respeto y admiración, les agradezco todo el apoyo y el haberme criado en un hogar lleno de amor, enseñanzas y aprendizajes donde nunca me faltó nada. Gracias a ellos me siento orgullosa de la persona que soy ahora. A mi hermano Junior Alonso, a mi hermana gemela Reyna Isabel y a mi hermana Kenia Janeth por el apoyo incondicional que siempre me han mostrado, por darme palabras de aliento cuando las necesito, por compartir conmigo risas, llantos y enojos, por siempre estar pendientes de mí a pesar de la distancia y enseñarme el amor incondicional de hermanos, no los cambiaría por nada. A mis sobrinos Daniel Alonso y Ángel Isaac por enseñarme el don de la paciencia jaja y Mateo, aunque no lo conozco todavía. A toda mi familia, abuelos, tíos, primos, etc. Por tenerme siempre en sus oraciones, por alegrarse por mis éxitos, por todo el amor y palabras de apoyo que me dan.

A mi gran amor, Delio Ramon Almendarez Benítez por el apoyo incondicional que me ha mostrado en nuestro andar juntos, aun cuando la distancia es difícil nunca ha soltado mi mano, ha demostrado ser mi alma gemela y la persona que me entiende a la perfección. Ha moldeado mi carácter haciéndome una mejor persona, más fuerte y decidida. A él gracias infinitas por todos esos “buenos días”, “buenas noches” y las invitaciones a comer cada día de pago jaja. A Dios gracias por su vida y por ponerlo en mi camino.

A mis grandes amigos Erick, Vicente, Nestor, Aldo, Eduardo, Tata, Ronald, Kevin, Eli, Greyci, Alba, Scarleth, Waleska, por su amistad y disfrutar conmigo el deporte para despejar la mente. A mis otros grandes amigos Alberto, Junior, Edilberto, Sofia, Adela, Isaac, Marta, Jefrin, Arístides por su compañía y amistad en la universidad. En fin, gracias a todos ellos y aquellos que han dejado una huella en mi corazón y me han ayudado a ser la persona que soy ahora. A mis nuevos amigos que conocí en Brasil Farah, Octavio y Gina. Comenzando con Farah Essguí (también hondureña) que me ha sabido entender, nos hemos desvelado juntas estudiando, ella sus dientes y yo mis moléculas. Juntas hemos reído, llorado, sufrido, disfrutado, cocinado, en fin, tantas cosas. Además, es mi compañera de tomar café todas las tardes (aunque sin pan dulce, porque aquí no hay semitas jaja), en fin, hemos vivido muchas experiencias inolvidables en este país desconocido para ambas, hemos sido el apoyo incondicional la una de la otra y eso me ha ayudado a sobrellevar la nostalgia de estar lejos de

mi familia. ¡Gracias! A Octavio García, dedicadísimo tico de nacimiento, panameño de formación y hondureño por el amor a nuestra comida jaja. Agradezco a él por todos los consejos y risas que compartió conmigo, tomar café fuertísimo por las tardes (hecho por él) y mi alumno en aprender a hacer tortillas. Le agradezco por esa amistad verdadera que me hizo el caminar más llevadero aquí en Brasil. A Gina López, por su amistad incondicional y sincera. Por muchas más investigaciones en las que nos apoyemos mutuamente.

A todos los profesores que aportaron a mi formación profesional y a veces también personal. Tanto profesores del departamento de química de la Universidad Nacional Autónoma de Honduras en el Valle de Sula como a los profesores del departamento de química de la Universidade Federal do Ceará. Un agradecimiento especial hasta el cielo a la profesora Erika Alvarado que me motivó a estudiar la química y no me arrepiento. A mi tutor, Profesor Dr. Rivelino Martins Cavalcante, por la bienvenida, orientación de mi trabajo de investigación y por el conocimiento transmitido. A Viviane Agostinho por la colaboración. A la Profesora Sandra De Aguiar Soares por las valiosas contribuciones realizadas a mi trabajo de investigación y a todos los colegas del laboratorio LACOr y Labomar por su ayuda. A todos los profesores de la banca examinadora de la disertación por la valiosa colaboración y sugerencias. También a mis colegas de maestría por haberme ayudado, principalmente a Jane Kelly y Robson Moreira que me explicaban las cosas que no entendía. También, agradezco al convenio OEA-PAEC-GCUB que me permitió participar en la obtención de esta beca para realizar mis estudios de maestría.

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

RESUMO

Os microplásticos (MPs) são partículas de polímeros sintéticos de 1 µm até 5 mm de tamanho, que apresentam diferentes composições e estruturas químicas. Eles são considerados poluentes de preocupação global porque estão presentes nos principais ambientes marinhos do planeta. O objetivo deste trabalho é avaliar a ocorrência de microplásticos em amostras de água oceânica da costa da cidade de Fortaleza (CE), fazendo uma identificação visual através de um microscópio estereoscópico, além de uma identificação química das partículas por espectroscopia de infravermelho e Raman, além de calorimetria exploratória diferencial. As amostras de água foram coletadas com um amostrador de tipo Neuston, com malha de 100 µm de tamanho. Em seguida, foram secas em estufa a 90 °C e, para a oxidação da matéria orgânica presente, adicionou-se peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 35 %. Após a adição de uma solução de cloreto de sódio e um repouso mínimo de 24 h, ocorreu a separação dos MPs por diferença de densidade. O material foi filtrado em uma rede de náilon, com malha de 65 µm e, depois de seco à temperatura ambiente, foi caracterizado visualmente no microscópio. Depois, realizou-se a caracterização química no espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman. Confirmou-se a presença de MPs com morfologias variadas, em forma de fragmentos, fibras, espuma e lâminas em 9 cores diferentes, sendo as fibras verdes, transparentes e azuis e fragmentos azuis os mais abundantes. Os tamanhos variaram de 4 µm a 5 mm. Mediante comparação dos espectros FTIR e Raman com polímeros de referência foi constatada a presença de resina de poliuretano (PU) e alquídica, polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), blenda EPDM-Poliamida (EPDM-PA), blenda poliamida-celulose, borracha termoplástica e fibras de poliéster. Dessa forma, PE, PP, PA e PS entram no ambiente marinho principalmente por detritos de embalagens de alimentos, as fibras de poliéster através de esgoto doméstico contaminado com fibras de lavagens de roupas, resina alquídica e de PU através do desgaste de revestimento de superfícies de embarcações, marcações rodoviárias e edifícios, e as partículas de borracha termoplástica por desgaste dos pneus dos automóveis. Portanto, é possível inferir que as fontes principais de entrada de MPs no ambiente marinho da costa de Fortaleza são atividades antrópicas como recreação, navegação/pesca e domésticas, porém, ainda são necessárias pesquisas mais exaustivas para estabelecer medidas de contenção efetivas contra a contaminação por MPs.

Palavras-chave: microplásticos; ambientes marinhos; caracterização morfológica; caracterização química.

ABSTRACT

Microplastics (MPs) are particles and fibers of synthetic polymers from 1 μm to 5 mm in size that have different compositions and chemical structures. MPs are pollutants of global concern because they are present in the main marine environments on Earth. This work aims to evaluate the occurrence and characterize morphologically and chemically of MPs in ocean waters samples from the coast of Fortaleza city (CE) by visual identification through a stereoscopic microscope and chemical identification of the particles by infrared and Raman spectroscopy in addition to differential scanning calorimetry. The water samples were collected with a Neuston sampler, with 100 μm mesh size. Then, they were dried in an oven at 90° C and 35 % hydrogen peroxide (H_2O_2) was added to oxidize the present organic matter. After the addition of a sodium chloride solution and a minimum rest of 24 hours, the separation of the MPs took place by density difference. The material was filtered through a nylon mesh with 65 μm of size and, after drying at room temperature, it was morphologically characterized by stereoscopic microscope. After that, chemical characterization was performed by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The presence of MPs with varied morphologies was confirmed, in the form of fragments, fibers, foam and lamina in 9 different colors, with green, transparent and blue fibers and blue fragments being the most abundant. The sizes ranged from 4 μm to 5 mm. By comparing the FTIR and Raman spectra with reference polymers from the Wiley's KnowItAll Software database, the presence of polyurethane (PU) and alkyd resin, polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), blends of EPDM-polyamide (EPDM-PA), polyamide-cellulose blend, thermoplastic rubber and polyester fibers was confirmed. Thus, it concludes that PE, PP, PA e PS enter the marine environment mainly through food packaging waste, polyester fibers through domestic sewage polluted with fibers from washing clothes, PU resin and alkyd resin through the wear of surface coating of vessels, road markings and buildings, as well as thermoplastic rubber particles because of wear on car tires. Therefore, it is possible to infer that the main sources of MPs input in the marine environment of the Fortaleza coast is the anthropic activities such as recreation, navigation/fishing and domestic activities. However, more exhaustive research is still needed to establish effective containment measures against contamination by MPs.

Keywords: microplastics; marine environments; morphological characterization; chemical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão geral do processo de degradação de plásticos maiores em microplásticos..	22
Figura 2 - Fatores que afetam a distribuição dos MPs no ambiente marinho	23
Figura 3 - Poluentes orgânicos que podem ser sorvidos ou dessorvidos pelos MPs.....	25
Figura 4 - Fatores que afetam a sorção de poluentes orgânicos em MPs.....	26
Figura 5 - Mapa mostrando a área de estudo e os transectos de arrasto A1 até A5 realizados na amostragem de água oceânica da costa da cidade de Fortaleza.....	32
Figura 6 - Rede amarrada de forma lateral ao barco Argo Equatorial.....	33
Figura 7 - Rede tipo Neuston utilizada.....	33
Figura 8 - Coletor com tamanho de malha de 100 µm	34
Figura 9 - Visão geral da metodologia utilizada no pré-tratamento e extração de MPs das amostras de água para posterior análise.....	36
Figura 10 - Microscópio estereoscópico utilizado para separar MPs à esquerda e tubo eppendorf com partículas de MPs à direita.....	38
Figura 11 - Classificação de partículas de acordo com sua forma A e A1) Fibras na cor azul, B) Fragmento amarelo, C) Fragmento preto, D) Fragmentos verde escuro e azul, E) Fragmento branco, F) Lâmina amarela, G) Espuma de isopor	39
Figura 12 - Fibra azul desgastada e com marcas de cisalhamento	42
Figura 13 - Pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo a amostra de MP	46
Figura 14 - Espectros FTIR obtidos da análise das pastilhas KBr-MP das amostras de água..	47
Figura 15 - Espectros Raman obtidos da análise de 6 pastilhas KBr-MP e 3 partículas individuais encontradas nas amostras de água da costa da cidade de Fortaleza....	48
Figura 16 - Curvas de DSC das amostras P1, P2, P5 e P7	50
Figura 17 - Reação de esterificação simplificada de ácidos graxos, polióis e poliácidos para produzir a resina alquílica.....	54
Figura 18 - Espectros da amostra P1 A) FTIR, B) Raman e C) DSC.....	57
Figura 19 - Unidade de repetição da estrutura do PE e PP.....	58
Figura 20 - Estrutura química da ftalocianina de cobre	60
Figura 21 - Espectros da amostra P2 e P10, A) FTIR, B) Raman e C) DSC.....	61
Figura 22 - Espectro Raman da amostra P2 identificada como Ftalocianina de cobre mascarando os principais picos do PE (faixas marcadas em preto) e os espectros Raman de referência do pigmento e do PE.....	62
Figura 23 - Espectro Raman da amostra P14	63

Figura 24 - Comparação estrutural básica de um copolímero TPE e uma mistura de TPE	64
Figura 25 - Estrutura química da borracha EPDM do tipo Etilideno Norborneno (ENB)	65
Figura 26 - Espectro FTIR da amostra P3	66
Figura 27 - Planos ligados por hidrogênio em PA6	67
Figura 28 - Estrutura da celulose ilustrando duas unidades de repetição	68
Figura 29 - Espectro FTIR composto da amostra P8 sugerindo uma blenda PA- Celulose	69
Figura 30 - Espectro FTIR e curva do DSC da amostra P5	70
Figura 31 - Morfologia de fase de poliuretano, poliéster e poliamida TPE	73
Figura 32 - Estrutura química do pigmento amarelo 74 (PY74)	74
Figura 33 - Espectros A) FTIR e B) Raman da amostra P4	75
Figura 34 - Unidade de repetição de poli-isopreno	78
Figura 35 - Espectros das amostras P6, P7 e P11 onde A) FTIR, B) Raman e C) DSC	79
Figura 36 - Estrutura de repetição linear do Poliestireno	81
Figura 37 - Espectros FTIR e Raman da amostra P9	82
Figura 38 - Unidade de repetição do PET	83
Figura 39 - Espectros Raman das amostras P12 e P13	83
Figura 40 - Barco "Argo Equatorial" utilizado para amostragem de água	100

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma e tamanho da partícula ...	40
Gráfico 2 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma e a cor da partícula	41
Gráfico 3 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma da partícula e o tipo de polímero encontrado	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados obtidos da coleta de amostras de água da costa da cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil	34
Tabela 2 - Principais regiões espectrais características para o FTIR que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns.....	47
Tabela 3 - Principais regiões espectrais características para o Raman que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns.....	48
Tabela 4 - Comparação da caracterização visual dos MPs com a caracterização química realizada mediante as análises espectroscópicas	51
Tabela 5 - Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA	Bisfenol A
CCD	Dispositivo de Carregamento Acoplado
DDTs	Diclorobifenil Tricloroetano
DOM	Matéria Orgânica Dissolvida
EPDM	Etileno-Propileno Dieno Monômero
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
HCH	Hexaclorociclohexano
KBr	Brometo de potássio
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
MPs	Microplásticos
NOAA	National Oceanographic and Atmospheric Administration
PA	Poliamida
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PBDEs	Éteres Difenílicos Polibromados
PCBs	Bifenilos Policlorados
PET	Poli (etileno de tereftalato)
PE	Polietileno
PM	Peso Molecular
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Cloreto de polivinil
TPE	Elastômero termoplástico
TPO	Elastômero olefínico
TPR	Borracha termoplástica
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

cm^{-1}	Número de onda
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
pKa	Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
L	Litros
km/h	Quilômetros por hora
μm	Micrômetros
mm	Milímetros
mL	Mililitros
m^3	Metros cúbicos
nm	Nanômetros
%	Porcentagem
pH	Potencial Hidrogeniônico
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_f	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Primeiros estudos e classificação dos microplásticos de acordo com as fontes	20
1.2	Processo de degradação dos plásticos	20
1.3	Distribuição dos microplásticos no ambiente marinho	22
1.4	Microplásticos como fonte de poluição química	23
1.5	Fatores que afetam a sorção de poluentes orgânicos em MPs	26
1.6	Efeitos da interação MPs-poluentes na biota marinha	29
2	OBJETIVOS	30
2.1	Objetivo Geral	30
2.2	Objetivos Específicos	30
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1	Área de estudo	31
3.2	Amostragem	33
3.3	Análise das amostras	34
3.4	Equipamentos	36
3.4.1	<i>Microscópio Estereoscópico Leica S8 APO</i>	36
3.4.2	<i>Espectroscópio LabRaman da Horiba</i>	37
3.4.3	<i>Espectroscópio de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	37
3.4.4	<i>Calorímetro DSC-50</i>	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Caracterização morfológica dos MPs	38
4.1.1	<i>Classificação de partículas de acordo com sua forma</i>	38
4.1.3	<i>Cor das partículas microplásticas</i>	41
4.2	Caracterização dos polímeros presentes nos MPs	43
4.2.1	<i>Caracterização visual do polímero por microscopia estereoscópica</i>	43
4.2.2	<i>Caracterização química do polímero por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	45
4.2.2.1	<i>Espectros FTIR obtidos da análise de MPs</i>	46
4.2.2.2	<i>Espectros Raman obtidos da análise de MPs</i>	47
4.2.2.3	<i>Curvas calorimétricas dos MPs obtidas mediante o DSC</i>	49
4.2.2.4	<i>Caracterização química por amostra</i>	50

4.2.2.4.1	Amostra P1 caracterizada por FTIR, Raman e DSC	53
4.2.2.4.2	Amostra P2 caracterizada por FTIR, Raman e DSC e P10 por FTIR	58
4.2.2.4.3	Amostra P14 caracterizada por espectroscopia Raman	62
4.2.2.4.4	Amostra P3 caracterizada por FTIR	64
4.2.2.4.5	Amostra P8 caracterizada por FTIR	67
4.2.2.4.6	Amostra P5 caracterizada por FTIR e DSC.....	69
4.2.2.4.7	Amostra P4 caracterizada por FTIR e Raman	71
4.2.2.4.8	Amostras P6, P7 e P11 caracterizadas por FTIR, Raman e DSC	76
4.2.2.4.9	Amostra P9 caracterizada por FTIR e Raman	80
4.2.2.4.10	Amostras P12 e P13 caracterizadas por espectroscopia Raman.....	82
4.3	Outras considerações e sugestões	84
5	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS.....	89
	ANEXO A – BARCO UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM	100
	ANEXO B – REAGENTES UTILIZADOS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de plástico virgem aumentou 200 vezes desde 1950 e cresce a um índice de 4% ao ano desde 2000 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017) devido a seu baixo custo e versatilidade comparados a outros materiais como vidro ou metal (WIT et al., 2019). Para o ano 2018, a produção de plástico alcançou aproximadamente 360 milhões de toneladas (PLASTICSEUROPE, 2019) das quais pelo menos 75% já virou lixo (KAZA et al., 2018). Segundo dados do Banco Mundial, em 2018, O Brasil se tornou o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo com 11,3 milhões de toneladas por ano, das quais apenas o 1,28 % é reciclado corretamente (KAZA et al., 2018; WIT et al., 2019). Portanto, se a demanda mundial de plástico não mudar, para o ano 2030, espera-se que a poluição plástica seja o dobro no planeta, especialmente nos oceanos (WIT et al., 2019). Na atualidade, a poluição plástica é uma das maiores preocupações e ameaças para o meio ambiente, sendo considerada uma nova forma de contaminante emergente pela National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA) dos Estados Unidos, devido aos riscos múltiplos que eles apresentam para o meio ambiente (AVIO; GORBI; REGOLI, 2017).

Ademais, demonstrou-se que a poluição plástica contribui com 6% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) anuais a nível mundial devido à alta produção e incineração de resíduos plásticos que favorecem as mudanças climáticas (WIT et al., 2019). Nesse contexto, a má gestão de resíduos e o contínuo incremento das atividades antrópicas são as principais causas para que muitos plásticos sejam descartados indiscriminadamente no ambiente (WIT et al., 2019) e devido a fatores como o intemperismo, radiação ultravioleta, forças mecânicas e microbianas sejam degradados até microplásticos (GEWERT; PLASSMANN; MACLEOD, 2015). O termo microplástico foi usado pela primeira vez por Thompson et al. (2004) para descrever detritos plásticos microscópicos na região de 20 µm, porém, anos mais tarde a faixa de tamanhos desses microplásticos foi estendida para detritos plásticos menores que 5 mm (ARTHUR; BAKER; BAMFORD, 2009). Nesse contexto, os microplásticos (MPs) são partículas e fibras de polímeros sintéticos de 1 µm até 5 mm de tamanho que apresentam diferentes composições e estruturas químicas virando um desafio analítico (KÄPPLER et al., 2016). Atualmente, os MPs são consideradas poluentes de preocupação global porque estão presentes nos principais ambientes marinhos do planeta como nas colunas de água e nos sedimentos das profundidades do mar (AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017; COPPOCK et

al., 2017).

No ambiente marinho, os MPs são uma fonte de contaminação química devido a sua capacidade de sorver e transportar poluentes químicos na sua superfície e de conter aditivos químicos na sua estrutura que podem ser desorvidos e ser prejudiciais para a vida marinha (COPPOCK et al., 2017; TEUTEN et al., 2009). Devido a seu pequeno tamanho, muitas espécies marinhas confundem os MPs com alimento (GUO; WANG, 2019; SILVA et al., 2018), podendo transferir poluentes nocivos para os organismos por vias como inalação, absorção dérmica e ingestão (TEUTEN et al., 2009). Além disso, a biodegradação de poluentes químicos é inibida quando se encontram sorvidos por plásticos aumentando assim sua persistência ambiental (TEUTEN et al., 2009). Isto tem gerado um maior interesse dos pesquisadores ao redor do mundo em oferecer soluções que permitam parar a poluição plástica (KÄPPLER et al., 2016).

O estudo sobre a poluição microplástica em ecossistemas aquáticos tem aumentado no Brasil, desde 2015, principalmente com ênfase na biota, plâncton e sedimentos de ambientes marinhos (CASTRO; SILVA; ARAÚJO, 2018). Com base no exposto, há a necessidade de mais estudos sobre MPs que permitam ampliar o entendimento sobre a caracterização morfológica e química dos MPs, suas possíveis fontes, tendências e abundâncias, bem como os efeitos nos organismos, a transferência trófica nas teias alimentares aquáticas e a padronização de metodologias para otimizar os resultados de estudos realizados no Brasil e no mundo (CASTRO; SILVA; ARAÚJO, 2018). Portanto, é considerado de muita importância conhecer a abundância dos MPs no ambiente marinho para compreender qual a disponibilidade e os riscos que representam para a saúde e os processos ecológicos da vida marinha (COPPOCK et al., 2017). Em vista disso, este estudo objetiva avaliar a ocorrência e caracterizar morfológica e quimicamente os MPs em amostras de água oceânica coletadas na costa da cidade de Fortaleza, Nordeste do Brasil, para evidenciar informações sobre as possíveis fontes e destinos desses MPs e oferecer soluções de remediação efetivas contra a poluição plástica.

Nesse contexto, no caso de blendas ou misturas plásticas, a determinação confiável da composição química é bastante difícil de conseguir mediante o uso de uma única técnica, em vista disso, o uso de técnicas adicionais são necessárias para uma interpretação adequada (ROZMAN et al., 2021). Dessa forma, para a caracterização química, as partículas

serão analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman para comparar se ambos os instrumentos são consistentes em correspondências espectrais para os mesmos tipos de polímero, uma vez que ambas as técnicas são complementares. A seleção de ambas as técnicas espectroscópicas se baseou no fato de serem técnicas não destrutivas, precisarem de mínima preparação e pouca quantidade de amostra, serem convenientes para análise de amostras ambientais, além de serem mais econômicas e mais respeitosas ao meio ambiente (KÄPPLER et al., 2016; SILVA et al., 2018). Conforme Schwaferts *et al* (2019), estas técnicas permitem identificar inequivocamente o polímero. Nesse sentido, o Raman gera um espectro vibracional a partir da mudança de energia das moléculas do composto e apresenta uma resolução de até 1 μm , permitindo analisar partículas menores. O FTIR dá um espectro de absorbância específico chamado de impressão digital que fornece a identificação da amostra com uma resolução de até 10 μm (KÄPPLER et al., 2016; SCHWAFERTS et al., 2019). A identificação de uma amostra desconhecida é feita a partir da análise da posição e intensidade dos picos de absorção presentes no espectro, comparados com espectros de referência.

Ademais, será realizada uma análise térmica mediante calorimetria exploratória diferencial (DSC). O DSC é uma técnica termoanalítica baseada na entalpia de fusão de polímeros conhecidos e é considerado um método padrão para testes de qualidade na produção e processamento industrial de polímeros (BITTER; LACKNER, 2021), uma vez que os materiais poliméricos presentes nos plásticos diferem em suas propriedades de estabilidade térmica (MAJEWSKY et al., 2016). Uma das grandes vantagens desta técnica consiste na pequena quantidade de amostra (1 a 20 mg) necessária para realizar as medições (MAJEWSKY et al., 2016).

1.1 Primeiros estudos e classificação dos microplásticos de acordo com as fontes

Os primeiros indícios da poluição microplástica foram registrados nos anos 70 após diferentes pesquisadores encontrarem esférulas brancas de poliestireno (PS) e partículas de isopor com tamanho menor de 2 mm de diâmetro nas águas superficiais da costa da nova Inglaterra, noroeste do oceano Atlântico e em um estuário do Reino Unido (CARPENTER et al., 1972; COLTON JUNIOR; BURNS; KNAPP, 1974). Dessa forma, em estudos mais recentes, de acordo com Käßpler et al. (2016), esses MPs apresentam diferentes composições e estruturas químicas (alifáticas, aromáticas, etc.) além de grupos funcionais distintos e são classificados, de acordo com a fonte, em MPs primários e secundários. Os MPs primários são aqueles produzidos com propósitos industriais e domésticos que se encontram principalmente em produtos como roupas sintéticas, produtos de limpeza facial, creme dental, agentes de lavagem ou pellet de resinas (ANGER et al., 2018; AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017). Também o seu uso foi reportado em tecnologias de jateamento de ar (ALOMAR; ESTARELLAS; DEUDERO, 2016). Quanto aos MPs secundários, são produtos da degradação (fragmentação e decomposição) das estruturas poliméricas de plásticos maiores e dependem de propriedades como o tamanho e densidade do polímero envolvido (COLE et al., 2011). Os MPs primários e secundários entram no ambiente marinho principalmente através de esgotos (domésticos e industriais), estações de tratamento de águas residuais, ventos, correntes de tempestades (ANGER et al., 2018; AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017) e por escoamento, de portos e aterros sanitários de reciclagem marítima (COLE et al., 2011). Devido ao seu tamanho, podem passar com facilidade pelas estações de tratamento de águas residuais, inclusive aquelas que usam filtros, entrando assim nos corpos de água (ENGLER, 2012).

1.2 Processo de degradação dos plásticos

Os materiais plásticos podem sofrer degradação, e de acordo com Canevarolo Jr, (2006, p. 122),

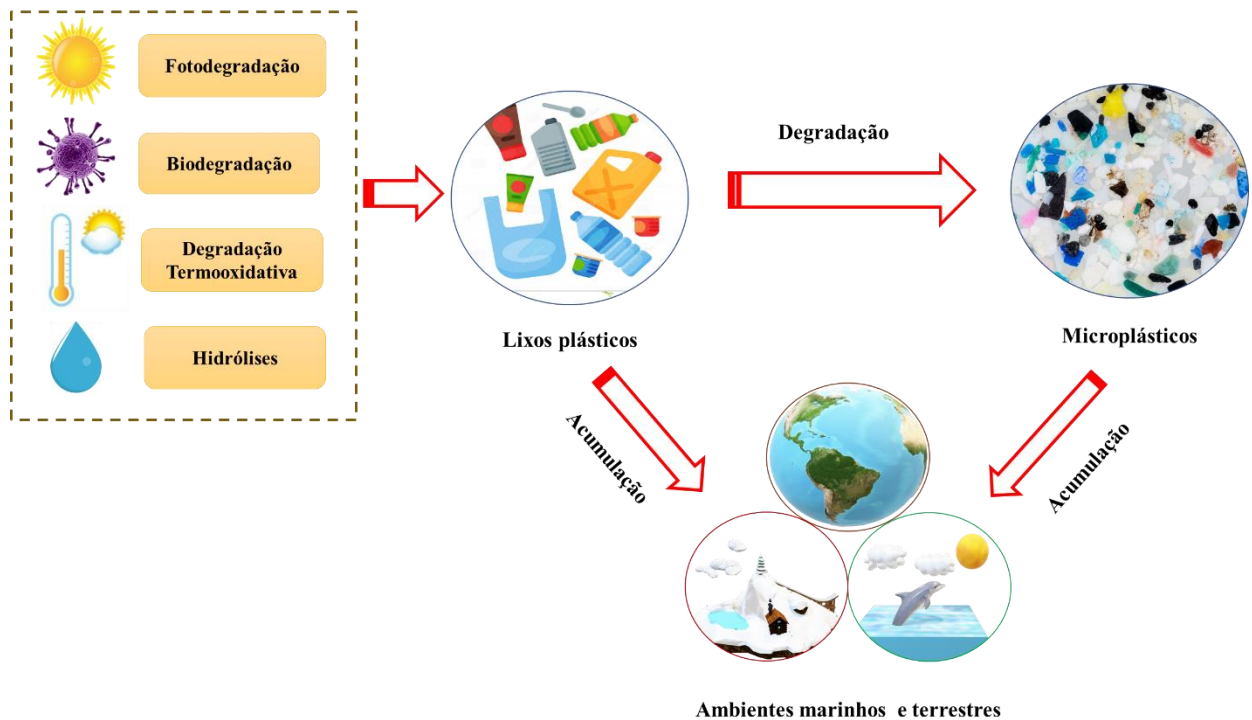
Degradação é o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com consequente mudança da estrutura química e redução da massa molar. Isso é uma alteração química e normalmente implica em mudanças das propriedades físico-químicas (CANEVAROLO JR, 2006, p. 122).

Segundo Andrady (2011), a degradação permite a formação de grupos funcionais

oxigenados e a diminuição do alto peso molecular do polímero e com o passar do tempo, o material é debilitado se tornando quebradiço o suficiente para se transformar em fragmentos. Os plásticos maiores são degradados em MPs por mecanismos de degradação ambientais como a fotodegradação (ação de luz), biodegradação (microrganismos), degradação termo oxidativa (quebra oxidativa lenta a temperaturas moderadas) e a hidrólises (reação com água), sendo a fotodegradação a mais importante já que provoca a clivagem das cadeias poliméricas (ANDRADY, 2011). O processo consiste na absorção da radiação ultravioleta (UV) por parte das estruturas insaturadas ou aditivos presentes nos plásticos para formar radicais poliméricos que permitem a adição de oxigênio e abstração de hidrogênio (GEWERT; PLASSMANN; MACLEOD, 2015). Em vista disto, polímeros comuns como polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP) e náilon sofrem principalmente fotodegradação devida à radiação ultravioleta (UV), e às vezes também ocorre a termo oxidação sem requerer radiação UV (ANDRADY, 2011; COLE et al., 2011). Os outros mecanismos de degradação são relativamente mais lentos que a fotodegradação. A hidrólise, por exemplo, não é significativa na água do mar e a biodegradação é muito lenta, mesmo nos sedimentos bentônicos. Enquanto que a autocatálise depende da alta disponibilidade de oxigênio (ANDRADY, 2011).

A presença de aditivos e estabilizadores afeta a taxa de degradação dos plásticos, sendo que os antioxidantes retardam a oxidação dos plásticos e os estabilizadores evitam sua exposição a altas temperaturas e à radiação UV (ARVANITOYANNIS; BOSNEA, 2004). Por outro lado, os estabilizadores metálicos e retardadores de chama aceleram a degradação do plástico pois ajudam a produzir espécies reativas do oxigênio e aprimoram a absorção da radiação UV, respectivamente (HAHLADAKIS et al., 2018). Na Figura 1, observa-se, de forma geral, o processo de formação de MPs a partir da degradação dos plásticos maiores acumulados em ambientes marinhos e terrestres.

Figura 1 - Visão geral do processo de degradação de plásticos maiores em microplásticos



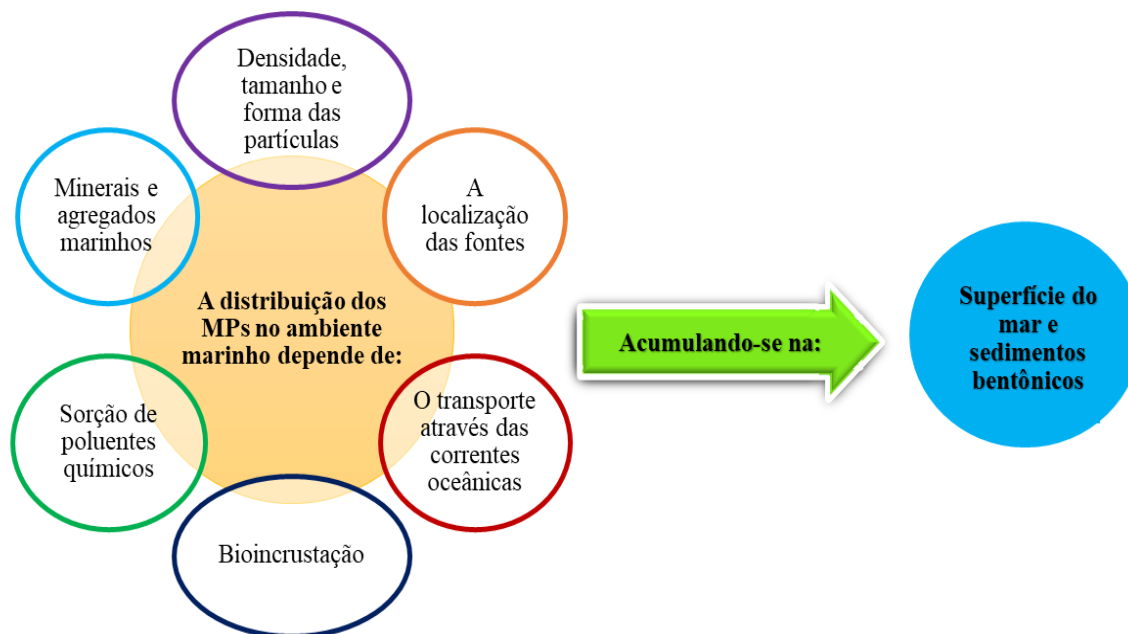
Fonte: elaboração própria com imagens obtidas dos sites Dreamstime.com e site bomdia.ch e da base de dados de Microsoft Power Point 2019

1.3 Distribuição dos microplásticos no ambiente marinho

Os MPs se distribuem amplamente no ambiente marinho dependendo da densidade, do tamanho e forma das partículas, da localização das fontes e do transporte através das correntes e ondas oceânicas (KUKULKA et al., 2012). O destino e o transporte dos MPs são regidos por processos hidrodinâmicos e geofísicos (AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017; CARVALHO; BAPTISTA NETO, 2016). MPs que são mais densos que a água do mar afundam e se acumulam no sedimento, e os menos densos flutuam na superfície do mar (ALOMAR; ESTARELLAS; DEUDERO, 2016). Quando os MPs sorvem poluentes químicos da superfície do mar, tornam-se negativamente flutuantes e podem se depositar no sedimento, atuando como meio de transporte de poluentes (TEUTEN et al., 2009). Os MPs também podem afundar por bioincrustação, de forma que quanto maior a bioincrustação, maior será a densidade do MP, o que faz com que consigam chegar até o fundo do mar (ANDRADY, 2011). A adsorção de poluentes químicos, minerais e agregados marinhos

também facilitam o afundamento dos MPs tornando-os biodisponíveis para a fauna bentônica (COPPOCK et al., 2017). Na Figura 2 estão listados, de forma resumida, os fatores dos quais depende a distribuição dos MPs no ambiente marinho.

Figura 2 - Fatores que afetam a distribuição dos MPs no ambiente marinho



Fonte: elaboração própria com conteúdo adaptado de (ALOMAR; ESTARELLAS; DEUDERO, 2016; ANDRADY, 2011; COPPOCK et al., 2017; KUKULKA et al., 2012; TEUTEN et al., 2009)

Além disso, os sedimentos bentônicos têm sido identificados como potenciais acumuladores de MPs - incluindo os polímeros flutuantes (COPPOCK et al., 2017) - e metais pesados como cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), prata (Ag), ferro (Fe), e manganês (Mn), os quais podem ser sorvidos pelos MPs (AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017; HOLMES; TURNER; THOMPSON, 2012).

1.4 Microplásticos como fonte de poluição química

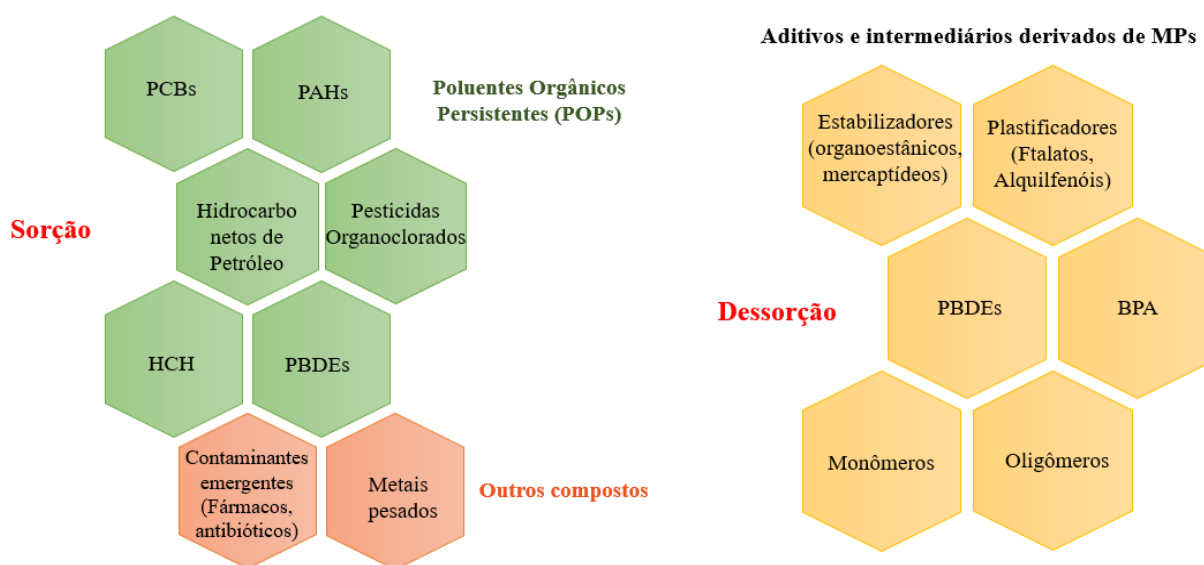
Os MPs também são uma fonte de contaminação química devido a sua capacidade de sorver e transportar poluentes químicos em sua superfície, porém a capacidade de sorção depende do tipo de plástico (TEUTEN et al., 2009). Ademais, os aditivos químicos que são utilizados no processo de fabricação do plástico podem ser desorvidos e causar prejuízo à vida marinha (COPPOCK et al., 2017; TEUTEN et al., 2009). Muitas espécies marinhas

como zooplâncton, peixes, tartarugas, mexilhões, corais, ostras e até aves marinhas confundem os MPs com alimento devido ao seu pequeno tamanho (GUO; WANG, 2019; SILVA et al., 2018). Assim, a transferência de poluentes nocivos para os organismos a partir de MPs ocorre por vias como a inalação, absorção dérmica e ingestão, sendo esta última a predominante (TEUTEN et al., 2009). Além disso, a biodegradação de poluentes químicos é inibida quando estes se encontram sorvidos por plásticos, aumentando assim sua persistência ambiental (TEUTEN et al., 2009).

O processo de sorção envolve a absorção e adsorção, que são processos diferentes, mas que podem acontecer simultaneamente (TOURINHO et al., 2019). A absorção é uma interação composto-sorvente através de forças relativamente fracas de van-der-Waals, onde as moléculas penetram e são incorporadas no sorvente da matriz. Já a adsorção ocorre por meio de diferentes forças de interação, desde van-der-Waals até iônicas, estéricas ou covalentes. Neste processo, as moléculas permanecem na interface da superfície sólida e o fluido (FRED-AHMADU et al., 2020; MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020; ZICCARDI et al., 2016). Rodrigues et al (2019) explica que a ocorrência da absorção ou adsorção depende das concentrações ambientais dos compostos orgânicos. Assim, as baixas concentrações desses compostos favorecem a adsorção devido às fortes interações com a superfície da fase sólida. Em contrapartida, altas concentrações favorecem o processo de absorção por conta de uma maior disponibilidade de compostos orgânicos.

Os poluentes orgânicos sorvidos por MPs podem ser hidrofóbicos (afinidade com a superfície hidrofóbica dos MPs e aditivos), monômeros e oligômeros, constituintes das estruturas moleculares desses MPs (TEUTEN et al., 2009). São exemplos de compostos altamente hidrofóbicos os poluentes orgânicos persistentes (POPs), incluindo as bifenilas policloradas (PCBs), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos de petróleo, pesticidas organoclorados, o hexaclorociclohexano (HCH), o diclorobifenil tricloroetano (DDTs), os éteres difenílicos polibromados (PBDEs), alquilfenóis e o Bisfenol A (BPA) como também metais pesados (HÜFFER; HOFMANN, 2016; MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020; TEUTEN et al., 2009). Na Figura 3 é possível conferir quais poluentes orgânicos podem ser sorvidos pelos MPs e quais compostos orgânicos fazem parte dos MPs durante os processos de produção, sendo dessorvidos por eles.

Figura 3 - Poluentes orgânicos que podem ser sorvidos ou desorvidos pelos MPs



Fonte: elaboração própria com conteúdo adaptado de (HÜFFER; HOFMANN, 2016; MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020; TEUTEN et al., 2009)

Os aditivos são compostos químicos (orgânicos ou inorgânicos) agregados aos plásticos para melhorar as propriedades dos polímeros. Os aditivos inorgânicos podem ser liberados em condições de pH ácido e altas temperaturas. Já a liberação dos aditivos orgânicos é favorecida somente pelas altas temperaturas (LIU et al., 2020). O envelhecimento ou intemperismo dos MPs permitem a liberação de aditivos tóxicos, como ftalatos e alquilfenóis - usados como plastificantes e estabilizadores - para o ambiente marinho (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

Além disso, o intemperismo faz com que oligômeros com menor massa molecular e baixos pontos de ebulição sejam liberados dos MPs para o ambiente devido à cisão da cadeia polimérica, produzida pelo clima (LIU et al., 2020). Esses produtos químicos (oligômeros) são facilmente convertidos em estado gasoso e introduzidos através das chuvas nos ambientes marinhos e terrestres (AL-MALACK; SHEIKHELDIN, 2001). Outros aditivos como compostos organotínicos e mercaptídeos são adicionados como estabilizadores, sendo os mercaptídeos compostos tóxicos que desregulam as funções endócrinas e imunológicas humanas (TEUTEN et al., 2009). O bisfenol A (BPA), que é utilizado na construção de plásticos de policarbonato como ajustador de polimerização, é considerado um disruptor endócrino (TEUTEN et al., 2009). Por outro lado, éteres difenílicos polibromados (PBDEs)

são utilizados como retardantes de chama, encontrados diretamente nos plásticos ou sorvidos por eles da água do mar e têm se demonstrado como compostos tóxicos que deterioram as funções endócrinas e imunológicas (TEUTEN et al., 2009).

1.5 Fatores que afetam a sorção de poluentes orgânicos em MPs

Os processos de sorção estão fundamentalmente relacionados às propriedades físico-químicas do sorbato e do sorvente como também às propriedades do meio. Portanto, os mecanismos de sorção entre um poluente orgânico e os MPs dependem das interações entre eles, que podem ser de um ou de vários tipos de uma vez (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Na Figura 4 são resumidos os fatores mais importantes para a compreensão das interações poluente-plástico.

Figura 4 - Fatores que afetam a sorção de poluentes orgânicos em MPs



Fonte: adaptado de (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020)

Propriedades inerentes aos polímeros, como área e carga superficial, arranjo da cadeia molecular ou caráter ácido-base, influenciam os processos de sorção e o tipo de poluente orgânico que é sorvido na superfície do MP (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Uma das características mais importantes que afetam esses processos é o grau de cristalinidade do polímero, que está relacionado ao arranjo da cadeia molecular (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Assim, os polímeros são constituídos por uma região cristalina que apresenta segmentos moleculares com uma estrutura regular e uma

região amorfa, com cadeias empacotadas aleatoriamente. Por esse motivo, os polímeros são chamados de semicristalinos, já que apresentam uma mistura das regiões cristalina e amorfa por causa do tamanho e complexidade das cadeias poliméricas (TOURINHO et al., 2019). Diante disso, para que aconteça a absorção de poluentes químicos na região cristalina do polímero, uma grande quantidade de energia é requerida, diferentemente das regiões amorfas, as quais permitem que os poluentes químicos se difundam mais facilmente através do polímero, porque apresentam uma maior extensão de volume livre devido à maior distância entre as cadeias poliméricas (TOURINHO et al., 2019).

Outra característica importante relacionada apenas à região amorfa do polímero é a temperatura de transição vítrea (T_g), já que em temperaturas abaixo de T_g , os segmentos amorfos do polímero estão no estado vítreo e acima de T_g esses segmentos estão em um estado de amolecimento (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Portanto, esse fator condiciona a absorção de poluentes orgânicos pelo polímero, aumentando no estado amolecido - onde há maior difusividade por conta de sua maior flexibilidade, mobilidade e volume livre - e diminuindo no estado vítreo por ser mais condensado e apresentar maiores forças coesivas. Exemplos de polímeros que exibem o estado amolecido são PE e PP; e polímeros que exibem estados vítreos são PS, poli (etileno de tereftalato) (PET) e cloreto de polivinil (PVC) (BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2012). Também é importante salientar que as características estruturais de cada polímero influenciam as capacidades de sorção de poluentes orgânicos (TEUTEN et al., 2009).

A respeito da importância do tamanho dos MPs, tem-se que a capacidade de sorção de poluentes é inversamente proporcional ao tamanho do MP, ou seja, o tamanho reduzido das partículas aumenta a área de superfície em relação ao volume, o que permite a pré-concentração de poluentes orgânicos (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). No entanto, o tamanho do material afeta principalmente a adsorção e não a absorção, pois esse último não depende da disponibilidade de locais de sorção na superfície. Ademais, é importante considerar se outros fatores como características do polímero e interações hidrofóbicas estiverem presentes (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

Se tratando do envelhecimento dos MPs, sabe-se que MPs envelhecidos ou intemperizados são aqueles expostos a processos de degradação que causam alterações químicas nos MPs (LIU et al., 2020; WANG et al., 2020). Esses processos promovem a

oxidação da superfície do polímero, permitindo a interação com novos compostos orgânicos hidrofílicos, sugerindo que o intemperismo cria novos grupos funcionais oxigenados, diminuindo a hidrofobicidade e, portanto, aumentando a hidrofiliabilidade e polaridade dos MPs (ANDRADY, 2011; HÜFFER; WENIGER; HOFMANN, 2018; LIU et al., 2020). Desse modo, o envelhecimento fragmenta os detritos plásticos, aumentando a área superficial específica e a cristalinidade do polímero com o passar do tempo e os biofilmes anexados melhoram a capacidade de sorção de poluentes por MPs (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

As propriedades químicas dos poluentes sorvidos são outro fator a considerar no processo de sorção, entre eles a hidrofobicidade e massa molecular dos poluentes orgânicos que, juntamente com as características dos polímeros, são os aspectos mais importantes para explicar as capacidades de sorção pelos MPs (HÜFFER; HOFMANN, 2016). Outras propriedades químicas como o pKa e a geometria tridimensional dos poluentes orgânicos podem afetar significativamente a capacidade de sorção dos MPs. Nesse caso, o pKa pode determinar quais poluentes orgânicos são mais suscetíveis à absorção pelos MPs e se esses poluentes podem ser liberados após mudanças significativas do pH do meio. Quanto à geometria tridimensional das moléculas de hidrofobicidades semelhantes, as moléculas planares têm coeficientes de sorção mais altos do que as não planares devido à maior adsorção superficial mostrada pelas moléculas planares (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Esse fato pode ser explicado porque poluentes químicos planares podem se aproximar mais da superfície do MP do que as moléculas não planares mais volumosas. Os HPAs e os PCBs são bons exemplos de poluentes orgânicos planares (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

As interações poluente-plástico também são reguladas pelas condições ambientais do meio. Fatores ambientais como força iônica, salinidade ou presença de matéria orgânica dissolvida (DOM) nos ambientes aquáticos influenciam a capacidade de sorção e dessorção de poluentes químicos nos MPs (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Sendo assim, a força iônica depende da extensão das interações eletrostáticas envolvidas e o aumento da salinidade neutraliza as cargas da superfície dos MPs e aumenta o estado de agregação deles. E por último, a presença de DOM compete com outros compostos por sítios de adsorção na superfície dos MPs (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020), uma vez que muda a polaridade e as cargas dos MPs - devido à alta presença de grupos funcionais oxigenados - e interage com poluentes orgânicos e hidrofílicos através de ligações de hidrogênio e

complexação (ZHANG et al., 2018).

1.6 Efeitos da interação MPs-poluentes na biota marinha

Os MPs podem produzir efeitos negativos em animais e humanos. Esses efeitos em animais incluem a redução da energia disponível necessária para os processos reprodutivos e de crescimento devido à ingestão (SUSSARELLU et al., 2016), diminuição da imunidade e mobilidade, malformações e câncer (ALOMAR; ESTARELLAS; DEUDERO, 2016; GESAMP, 2016). Outro efeito é a entrada de compostos de baixo massa molecular ($PM < 1000$) dentro das células dos organismos, que interagem com outras moléculas biologicamente importantes perturbando o sistema endócrino (TEUTEN et al., 2009), além de causar inflamação, estresse hepático, bloqueio do trato digestivo e dano intestinal, podendo levar à morte de organismos (AUTA; EMENIKE; FAUZIAH, 2017; GUO; WANG, 2019). Além do mais, os MPs são uma fonte importante de bioacumulação e biomagnificação de poluentes, incluindo contaminantes emergentes, como retardantes de chama e produtos farmacêuticos. Portanto, atuam como vetor para aumentar a biodisponibilidade dos POPs, os quais podem ser bioacumulados pela biota através da respiração ou dieta, processo conhecido como biomagnificação (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020), além de serem transferidos ao longo da cadeia alimentar por predação (ALOMAR; ESTARELLAS; DEUDERO, 2016; GUO; WANG, 2019).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a ocorrência e caracterizar morfológica e quimicamente os microplásticos (MPs) em amostras de água oceânica coletada na costa da cidade de Fortaleza, (Ceará, Brasil).

2.2 Objetivos Específicos

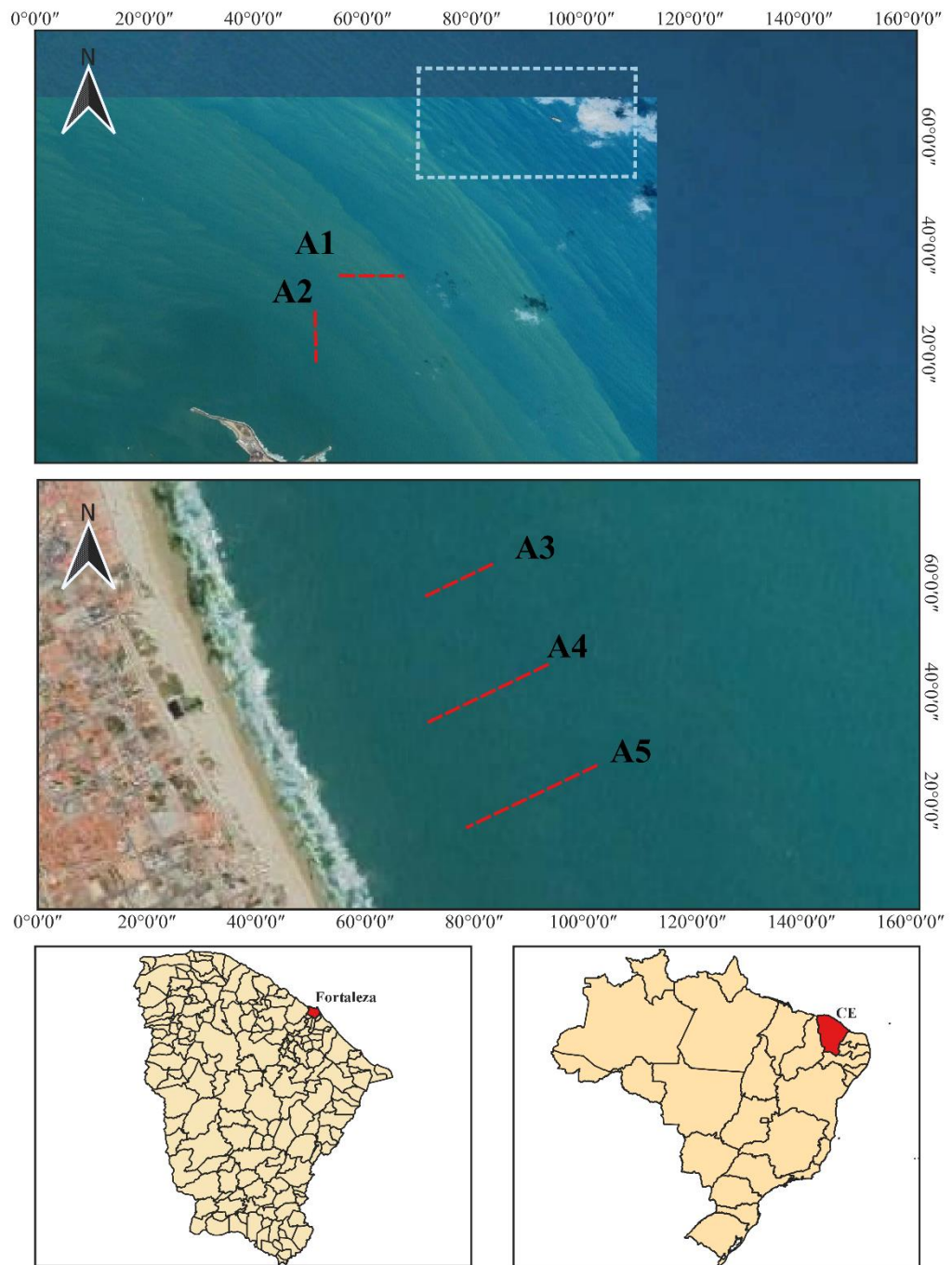
- Analisar visualmente os MPs coletados.
- Caracterizar morfológicamente os MPs coletados.
- Caracterizar quimicamente o polímero presente nos MPs.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Área de estudo

A área de estudo foi a costa da cidade de Fortaleza, capital do estado do Ceará. A cidade está localizada no nordeste brasileiro ao longo da costa atlântica e se caracteriza por ter um clima tropical. De fevereiro a julho acontece o período chuvoso e de agosto a dezembro o período seco (CAVALCANTE et al., 2020). A cidade é densamente povoada e muitas atividades antropogênicas são realizadas na região, como atividades portuárias (Porto de Mucuripe), de pesca, turísticas e industriais (CAVALCANTE et al., 2010). A região metropolitana de Fortaleza é uma das mais desenvolvidas do Brasil, e segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) conta com uma população estimada de 2.686,612 de habitantes em 2020 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2020).

Figura 5 - Mapa mostrando a área de estudo e os transectos de arrasto A1 até A5 realizados na amostragem de água oceânica da costa da cidade de Fortaleza



<p>Legenda</p>		<p>Projeção Universal Transversa Mercator Mediano Sistema de Coordenadas UTM Datum Sirgas 2000 - Fuso 24S</p>	<p>Perfis de Arrasto</p>
<p>--- Transectos - Arrasto --- Parque Marinho</p>			
<p>0 5 10 km</p>		<p>Elaborado por BANEGAS, M. E. N.</p>	

Fonte: dados da pesquisa

3.2 Amostragem

As amostras de água foram coletadas em cinco transectos (Tabela 1), a bordo do barco Argo Equatorial, do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR/UFC), utilizando um amostrador de tipo Neuston, a uma velocidade do barco de 5 km/h e acoplado a um fluxômetro. Os percursos de arrasto da amostragem de água são mostrados no mapa da Figura 5. O amostrador tem uma boca retangular de aço inoxidável de 60 x 24 cm, uma malha de tela de poliamida na cor branca com 2 metros de largura, e um coletor com tamanho de malha de 100 μm . O amostrador Neuston foi amarrado na lateral do barco utilizando um suporte como mostrado nas Figuras 6 e 7. Ainda no barco, ao final da coleta, a amostra coletada foi transferida (Figura 8) para um recipiente de aço inoxidável previamente identificado com capacidade para 1 Litro.

Figura 7 - Rede tipo Neuston utilizada para a coleta de amostras de água



Figura 6 - Rede amarrada de forma lateral ao barco Argo Equatorial



Fonte: dados da pesquisa

Figura 8 - Coletor com tamanho de malha de 100 μm 

Fonte: dados da pesquisa

Cinco amostras foram coletadas e o volume total de água superficial filtrada foi de 8.251,26 m³. A distância de arrasto foi calculada com o tempo de arraste vezes a velocidade do barco. As informações completas estão detalhadas na tabela 1. O volume de água filtrada foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$V = A * R * C$$

Onde: V = volume de água filtrada (m³)

A = área da boca da rede (m²)

R = número de rotações do fluxômetro (Final - Inicial)

C = constante de calibração (m/rotações) = 0,3

Tabela 1 - Dados obtidos da coleta de amostras de água da costa da cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil

Transecto	Data	Tempo de arraste*	Distância de arrasto (Km)	Sentido da coleta	Volume filtrado (m ³)
A1	30/07/19	22 min	1,83	Perpendicular à costa	2.282,90
A2	31/07/19	28 min	2,33	Paralelo à costa	2.169,09
A3	19/02/20	8 min	0,70	Perpendicular à costa	596,29
A4	03/03/20	15 min	1,25	Perpendicular à costa	1.591,32
A5	03/03/20	15 min	1,30	Perpendicular à costa	1.611,66
TOTAL					8.251,26

*As variações de tempo são devidas a diferentes fatores imprevistos como a ruptura do suporte usado para amarrar o amostrador ao barco.

3.3 Análise das amostras

Para extrair as partículas de MPs da matriz, optou-se por uma metodologia baseada na separação por densidade, uma vez que muitos plásticos flutuam em soluções salinas concentradas. Essa escolha foi feita principalmente devido ao fato de ser uma técnica que não gera produtos secundários indesejados, sendo mais respeitosa ao meio ambiente. Além disso, é relativamente rápida, fácil, econômica e, ademais, adapta-se satisfatoriamente às análises de amostras ambientais.

Transferiu-se todo o conteúdo do pote de aço inoxidável para um béquer de vidro de 1 Litro devidamente identificado. Fizeram-se lavagens com água destilada até a transferência de todo o resíduo, utilizando o menor volume de água possível. Cobriu-se o béquer com papel alumínio e colocou-se a amostra na estufa a 90 °C até evaporar toda a água. O tempo variou (em torno de 48 h) conforme a quantidade de água utilizada na lavagem. Após secagem, foram adicionados 20 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a uma concentração de 35 % para a digestão da matéria orgânica e, em seguida, o sistema foi aquecido em uma chapa de forma a não borbulhar e sem exceder os 75 °C. Caso ainda restassem resíduos visíveis de matéria orgânica, eram adicionados mais 20 mL de H₂O₂, repetindo o mesmo procedimento para todas as demais amostras, até a digestão completa da matéria orgânica. Em seguida, foram adicionados 6 gramas de cloreto de sódio (NaCl) para cada 20 mL de amostra contida no béquer, a fim de aumentar a concentração da solução aquosa em aproximadamente 5 mol/L. Agitou-se a solução com um bastão de vidro até a dissolução de todo o cloreto. Sempre que necessário, o sistema foi aquecido a 75 °C, com o auxílio de uma chapa.

Transferiu-se o conteúdo do béquer para um funil simples de vidro, adaptado com um tubo de silicone na haste e com estrangulamento na saída do tubo feita com pinças de Mohr (Figura 9). Fizeram-se várias lavagens do béquer com água Milli-Q para assegurar a transferência de todo o conteúdo. Então, cobriu-se o funil com papel alumínio e aguardou-se a flutuação (mínimo 24 horas). Após o tempo de flutuação, aos poucos os sólidos sedimentados no funil foram drenados e descartados, enquanto o sobrenadante foi filtrado em uma malha de poliamida de 65 µm adaptada a um tubo de alumínio e posteriormente, foi este coberto com papel alumínio para secagem da malha à temperatura ambiente. Finalmente, o filtrado foi levado ao microscópio estereoscópico para análise visual e separação das partículas de MPs.

As amostras foram processadas dentro de uma capela limpa e todo o equipamento foi lavado primeiro com detergente e água da torneira, depois duas vezes com água Milli-Q antes de cobrir com papel alumínio limpo. Um papel filtro de fibra de vidro umedecido, da marca Whatman, foi deixado aberto ao ar durante todo o trabalho no laboratório, e também foi analisado em busca de contaminação MP no ambiente de trabalho. As bancadas e o microscópio foram limpos antes de cada análise e foi tomado o cuidado de expor as amostras por períodos mínimos. Durante todas as análises foi utilizado um jaleco de algodão. A Figura 9 resume a metodologia para o pré-tratamento das amostras de água.

Figura 9 - Visão geral da metodologia utilizada no pré-tratamento e extração de MPs das amostras de água para posterior análise



Fonte: Elaborada pela autora. Procedimentos foram adaptados da metodologia de Masura, Baker, Foster, Arthur, & Herring (2015).

3.4 Equipamentos

3.4.1 Microscópio Estereoscópico Leica S8 APO

Para o reconhecimento visual e extração dos MPs foi utilizado um microscópio estereoscópico Greenough com óptica apocromática da marca Leica, modelo S8 APO acoplado a uma câmera digital colorida de alta resolução Leica EC3. O zoom aplicado mudou

de partícula a partícula.

3.4.2 Espectroscópio LabRaman da Horiba

Os espectros Raman das partículas foram obtidos mediante o espectrômetro LabRaman da marca Horiba, equipado com um dispositivo de carregamento acoplado (CCD) como detector, resfriado com nitrogênio líquido e com uma resolução experimental de 2 cm^{-1} . Utilizou-se um laser com um comprimento de onda de 785 nm e uma lente com um aumento de 10 x ou 50 x para obter os espectros na região da grade ou de interesse desde 100 - 3600 cm^{-1} . Cada amostra foi analisada com um tempo de exposição de 30s e com um número de 3 acumulações para cada região da grade.

3.4.3 Espectroscópio de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro modelo FTIR Prestige-21, marca SHIMADZU, Japão. Os espectros do infravermelho médio (MIR) de absorção foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , região espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} e 64 varreduras.

3.4.4 Calorímetro DSC-50

Para a análise térmica mediante Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, no inglês) foi utilizado o calorímetro DSC-50 da TA Instruments (USA). Uma quantidade de amostra de até 10 mg foi colocada em um cadinho fechado. Inicialmente, as amostras foram resfriadas até $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, partindo da temperatura ambiente de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, foram aquecidas até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. As rampas de resfriamento e de aquecimento foram conduzidas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização morfológica dos MPs

Os MPs foram isolados, contados, fotografados e caracterizados com o microscópio estereoscópico, com ajuda de uma braçadeira de relojoeiro de ponta fina reta, como observado na Figura 10. Foram identificadas visualmente um total de 619 partículas com suspeita de serem MPs. Além disso, foram encontrados visualmente seis polímeros diferentes, devido a sua textura e aparência “sintética”, a saber: náilon, PP, PE, PVC, isopor e borracha de pneu. Alguns outros polímeros precisam ainda passar por identificação química para confirmar sua identidade. As partículas com suspeitas de serem do mesmo material e com características iguais foram agrupadas em pequenos tubos eppendorf limpos para acumular a maior quantidade possível para as análises no FTIR, conforme a Figura 10. Os tubos foram identificados como P1 a P14.

Figura 10 - Microscópio estereoscópico utilizado para separar MPs à esquerda e tubo eppendorf com partículas de MPs à direita



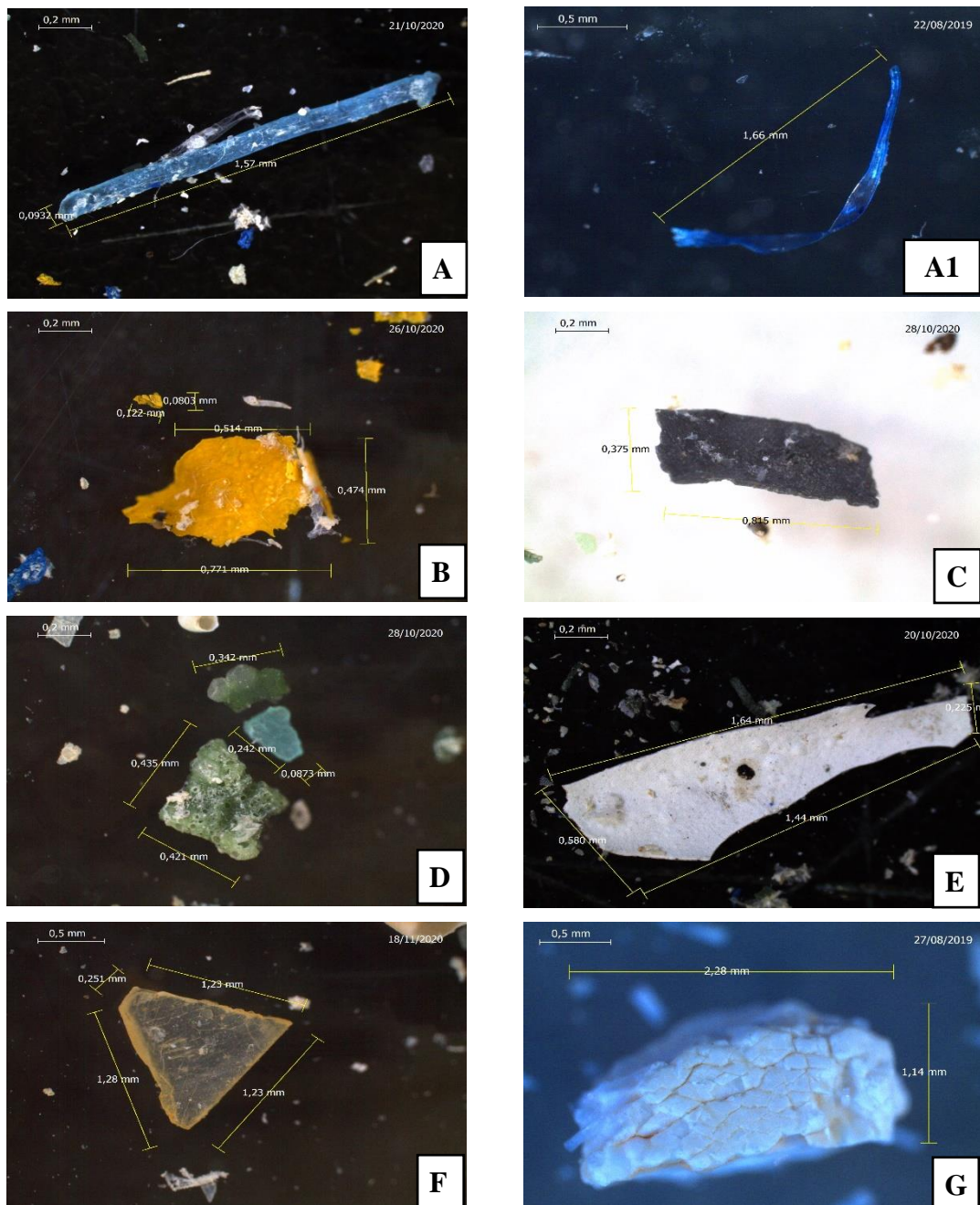
Fonte: dados de pesquisa

4.1.1 Classificação de partículas de acordo com sua forma

As partículas de MP foram classificadas de acordo com sua forma, segundo as

categorias propostas por Anger et al (2018) e Silva et al (2018), a qual é composta por fibras ou linhas, fragmentos, filmes, espuma, pellet e lâminas. Conforme o trabalho de Anger et al. (2018), as fibras são consideradas partículas finas e longas, os fragmentos não tem forma definida, os filmes e lâminas são um tipo de fragmento, mas os filmes são transparentes e as lâminas são planas. Além disso, a espuma é uma partícula que tem bolhas de gás e os pellets são partículas redondas. A figura 11 evidencia as partículas de MPs encontradas e o polímero suspeito. Além disso, não se encontraram partículas em forma de filmes nem de pellet.

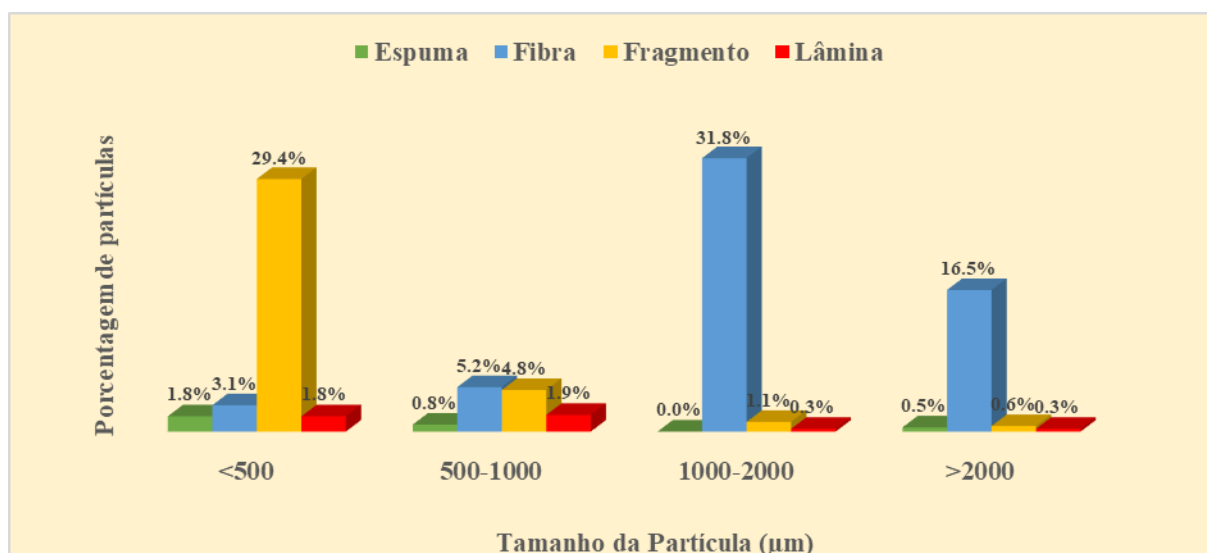
Figura 11 - Classificação de partículas de acordo com sua forma A e A1) Fibras na cor azul, B) Fragmento amarelo, C) Fragmento preto, D) Fragmentos verde escuro e azul, E) Fragmento branco, F) Lâmina amarela, G) Espuma de isopor



4.1.2 Tamanho das partículas microplásticas

As partículas plásticas encontradas apresentaram uma faixa de tamanhos entre 4 μm até 5 mm, cobrindo quase a totalidade da faixa dos MPs (1 μm - 5 mm). Porém, é importante salientar que também foram encontradas pelo menos 4 partículas plásticas com tamanhos maiores que 5 mm (entre 9 - 15 mm) as quais são consideradas mesoplástico. No Gráfico 1, observa-se a distribuição dos MPs de acordo com a forma e tamanho da partícula em micrômetros. Assim, 36% das partículas apresentaram tamanhos menores que 500 μm , sendo 29,4% de fragmentos, 3,1% de fibras, além de espuma e lâminas 1,8% cada. A partícula de menor tamanho tem 4 μm que corresponde a espuma de isopor na cor branca. A faixa de tamanho compreendida entre 500 - 1000 μm apresentou a menor porcentagem de partículas com 12,8% dos quais 5,2% são fibras, 4,8% de fragmentos, seguido de lâminas com 1,9% e, por último, espuma com apenas 0,8%. A faixa entre 1000 - 2000 μm atinge 33,3% onde a maior porcentagem são fibras com 31,8% seguido de 1,1% de fragmentos e 0,3% de lâminas. As partículas de maior tamanho > 2.000 μm são 16,5% de fibras, 0,6% fragmentos, 0,5% espuma e 0,3% de lâminas somando um total de 17,9%. Uma fibra transparente de 5 mm com suspeita de ser PP é a partícula de maior tamanho.

Gráfico 1 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma e tamanho da partícula



Fonte: dados da pesquisa

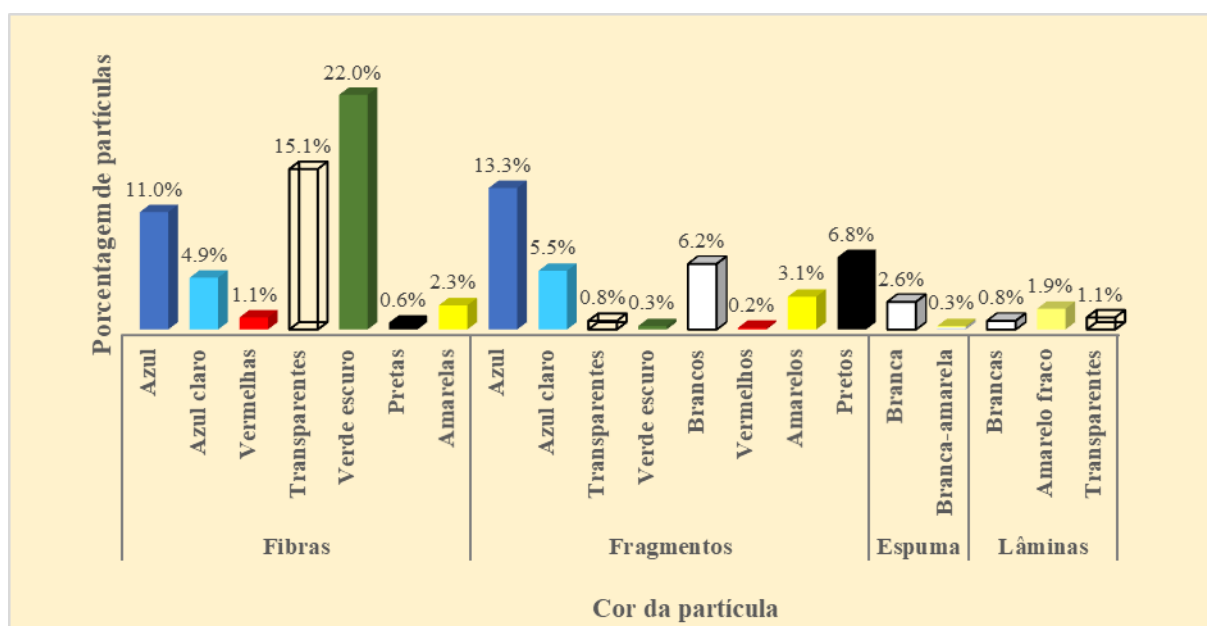
Determinar o tamanho dos MPs é muito importante uma vez que quanto menor o tamanho da partícula, maior é a área superficial disponível, aumentando assim a capacidade

de sorção dos poluentes orgânicos do ambiente. Além disso, partículas menores podem representar um risco mais alto para o ambiente marinho devido ao seu potencial de pré-concentrar poluentes (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020). Também é importante salientar que as partículas plásticas tendem a se agregar no ambiente, provocando uma redução da área de superfície disponível para o processo de sorção química (MENÉNDEZ-PEDRIZA; JAUMOT, 2020).

4.1.3 Cor das partículas microplásticas

Observaram-se partículas com nove (9) cores diferentes, a saber: azul, azul claro, vermelho, transparente, verde escuro, preto, amarelo, branco, branco-amarelo e amarelo claro, como é possível conferir no Gráfico 2. As partículas mais abundantes são as fibras na cor verde escuro, com 22%, seguidas das fibras transparentes, com 15,1%. A cor azul apresentou quantidades semelhantes de fibras e fragmentos sendo 11% e 13,3% respectivamente. No caso da cor azul claro, 4,9% foram de fibras e 5,5% de fragmentos. Outras porcentagens importantes constituem os fragmentos brancos e pretos, com 6,2% e 6,8% respectivamente. As outras partículas, menos abundantes, podem ser conferidas também no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma e a cor da partícula

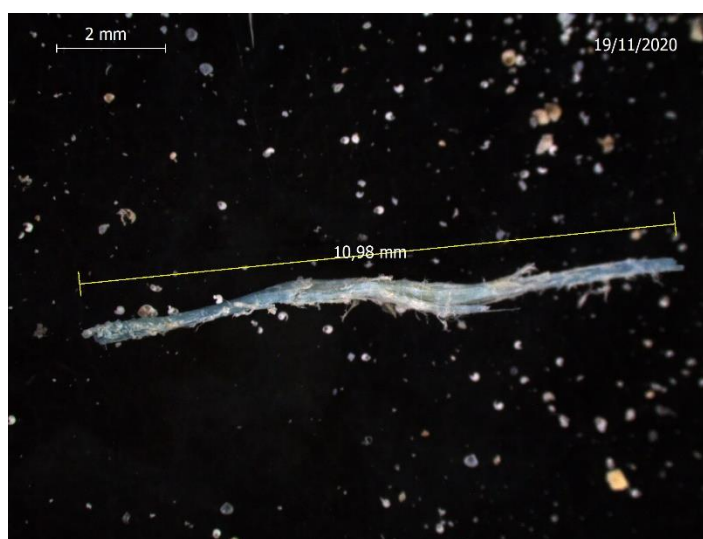


Fonte: dados da pesquisa

Com a exposição dos MPs a intempérie, a cor da superfície muda (de branco a

amarelo ou preto) e, portanto, é um indicativo do tempo de residência dos MPs no ambiente (TEUTEN et al., 2009). A mudança da cor é atribuída à geração de produtos cromóforos a partir da oxidação de aditivos fenólicos a compostos como quinona ou da oxidação dos próprios MPs (SONG et al., 2017). Como visto na Figura 12, embora a partícula seja maior que 5 mm, apresenta uma diminuição na intensidade da cor e visíveis marcas de cisalhamento, especulando-se que existe uma liberação do pigmento da cor na água e talvez até outros aditivos presentes nos plásticos. Seria interessante desenvolver pesquisas adicionais para desvelar melhores informações. No entanto, a grande maioria das partículas apresentou o que parece ser suas cores originais, assim sendo, a princípio, pode-se inferir que o tempo de residência dos MPs no ambiente marinho é relativamente recente. Porém, pesquisas adicionais sobre mudanças relacionadas ao intemperismo e à bioincrustação em amostras envelhecidas de MPs serão uma prioridade para descobrir aspectos da origem, transporte e destino desses MPs no meio ambiente (ROSS et al., 2021).

Figura 12 - Fibra azul desgastada e com marcas de cisalhamento



Fonte: dados de pesquisa

Em comparação com resultados de estudos realizados no Brasil, vários estudos realizados em diferentes tipos de amostras, relataram as diferentes características morfológicas (formas, tamanhos e cores) exibidas pelos MPs encontrados; e, muitas delas, coincidem com os nossos resultados. Nesse contexto, em arraias do oceano Atlântico Ocidental, foram encontradas 82% de fibras, sendo azul a cor predominante e poli (etileno de Tereftalato) (PET) o polímero mais frequente (PEGADO et al., 2021). Ademais, encontraram-

se no conteúdo estomacal de peixes fibras e fragmentos nas cores pretos, azuis e transparentes feitos de poliamida e poliuretano na costa sudeste-sul (NETO et al., 2020). Já na água doce do Lago Guaíba em Porto Alegre, evidenciaram-se fragmentos com tamanhos desde 100 a 250 μm , e PP e PE como os polímeros mais abundantes e altamente oxidados identificados mediante análises de espectroscopia de infravermelho, indicando longa residência dessas partículas na água (BERTOLDI et al., 2021). Além disso, na Lagoa dos Patos, foi encontrado PE de baixa e alta densidade, além de politetrafluoretileno (PFTE) (SILVA; DE SOUSA, 2021), nos ecossistemas costeiros de Tamandaré, fibras de náilon no mar e altas concentrações de PP e PE em estuários, indicando um gradiente decrescente em direção ao oceano a partir de fontes terrestres (LINS-SILVA et al., 2021). Também na areia de praia do litoral brasileiro, confirmou-se a presença de MPs, sendo 85% de fragmentos, 49,3% de itens brancos e o polímero PE (MAYNARD et al., 2021).

Em estudos realizados na cidade de Fortaleza, foram encontradas fibras azuis de poliéster bem como fibras transparentes no conteúdo estomacal de peixes coletados na praia Meireles (DANTAS et al., 2020). Em águas subsuperficiais do Atlântico equatorial ocidental abrangendo a costa da cidade de Fortaleza, foram encontradas partículas de isopor, plástico duro e macio, tinta e vidro/acrílico sendo as fibras e filamentos os mais abundantes (GARCIA et al., 2020). Como as morfologias e tipologias dos MPs encontrados foram variadas e apresentaram semelhanças independentemente do ecossistema costeiro ou biota que foi estudado no Brasil, isto pode significar que as fontes de entradas desses detritos plásticos no ambiente marinho são as mesmas e que os sistemas de água podem ser uma fonte primária de acumulação desses MPs favorecendo a ingestão pelos organismos. De acordo com Hidalgo-Ruz et al. (2012) existe uma falta de uniformidade entre estudos e é preciso examinar sistematicamente as áreas de acumulação de MPs para conhecer melhor a sua distribuição no ambiente.

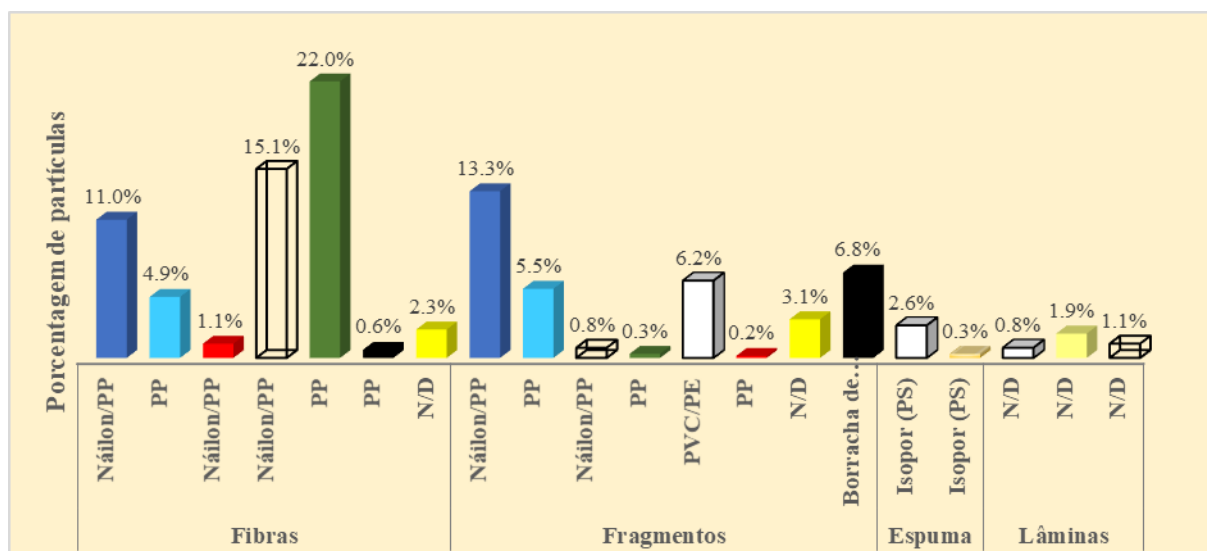
4.2 Caracterização dos polímeros presentes nos MPs

4.2.1 Caracterização visual do polímero por microscopia estereoscópica

Os MPs encontrados foram separados e contabilizados de acordo com o tipo de polímero suspeito presente, embora houvesse partículas não identificadas. Assim, o microscópio possibilitou a identificação visual de partículas pela sua textura e aparência

“sintética”. Foram identificadas partículas com suspeita de ser náilon, que é um polímero sintético do grupo das poliamidas (PA), partículas de espuma de isopor, que é um termoplástico de monômeros de poliestireno (PS), e de borracha de pneu, que é um polímero elastômero sintético de isopreno, além de PE, PP e PVC. Dito isto, as fibras verde-escuras com suspeita de serem PP foram as mais abundantes com uma porcentagem de 22 %. As fibras compostas de náilon e PP somam 27,23 %, sendo que 15,1 % são fibras transparentes, 11 % fibras azuis e 1,1 % fibras vermelhas. A contribuição de fragmentos de náilon e PP somam um total de 14,1 %, sendo 13,3 % na cor azul e 0,8 % transparentes. Fibras de PP, em azul claro, representam 4,9 % e fragmentos de PP da mesma cor 5,5 %. Também foram encontrados fragmentos brancos de PVC e PE, somando 6,2 % e fragmentos pretos de borracha de pneu com 6,8 %. O isopor supõe o 2,9 % enquanto que as partículas não identificadas representam 9,24 %, distribuídas em fibras, fragmentos e lâminas. No Gráfico 3 é possível conferir mais detalhes e outras porcentagens menores.

Gráfico 3 - Distribuição de microplásticos de acordo com a forma da partícula e o tipo de polímero encontrado



Fonte: dados da pesquisa

É importante ressaltar que foi necessário realizar a identificação química por grupos funcionais presentes no polímero utilizando outras técnicas para confirmar a identidade do polímero, uma vez que a identificação visual realizada ao olho nu com o microscópio não é suficiente para identificar o tipo de polímero da partícula devido às dificuldades de se trabalhar com partículas microscópicas.

Segundo Cavalcante et al (2020), a costa da cidade de Fortaleza recebe lixo marinho de diferentes atividades antrópicas, principalmente de atividades de recreação, navegação/pesca, domésticas e atividades industriais/portuárias. Ademais, recebe material sólido transportado através da água de sistemas fluviais urbanos. Com isto, é favorecida a entrada de detritos plásticos na água da costa, sendo transportados e dispersos por longas distâncias pelos ventos e correntes oceânicas da superfície, e se degradando e acumulando de modo que ficam disponíveis para a fauna marinha (CAVALCANTE et al., 2020). Dessa forma, as partículas de náilon, isopor, PE e PP identificadas visualmente nesse estudo seriam advindas de atividades de pesca realizadas na zona, uma vez que a atividade pesqueira na área é elevada. Também o PP e PE estão presentes em detritos de embalagens de alimentos e bens de consumo. Ademais, no estudo realizado por Garcia et al. (2020) foi relatado que densidades maiores de MPs foram encontradas em proximidades de locais altamente urbanizados, como a região metropolitana de Fortaleza, grandes áreas de pesca e estuários tropicais.

4.2.2 Caracterização química do polímero por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o processamento e identificação, todos os espectros obtidos foram normalizados, corrigida a linha de base e em alguns espectros Raman foi realizado um “smoothing” ou suavizado mediante o software Wiley’s KnowItAll + IR & Raman Libraries. Além do mais, para as análises por FTIR foram preparadas 11 pastilhas de Brometo de potássio (KBr) contendo a amostra de MP conforme a Figura 13, as quais se conservaram em um dessecador para posterior análise Raman.

Figura 13 - Pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo a amostra de MP

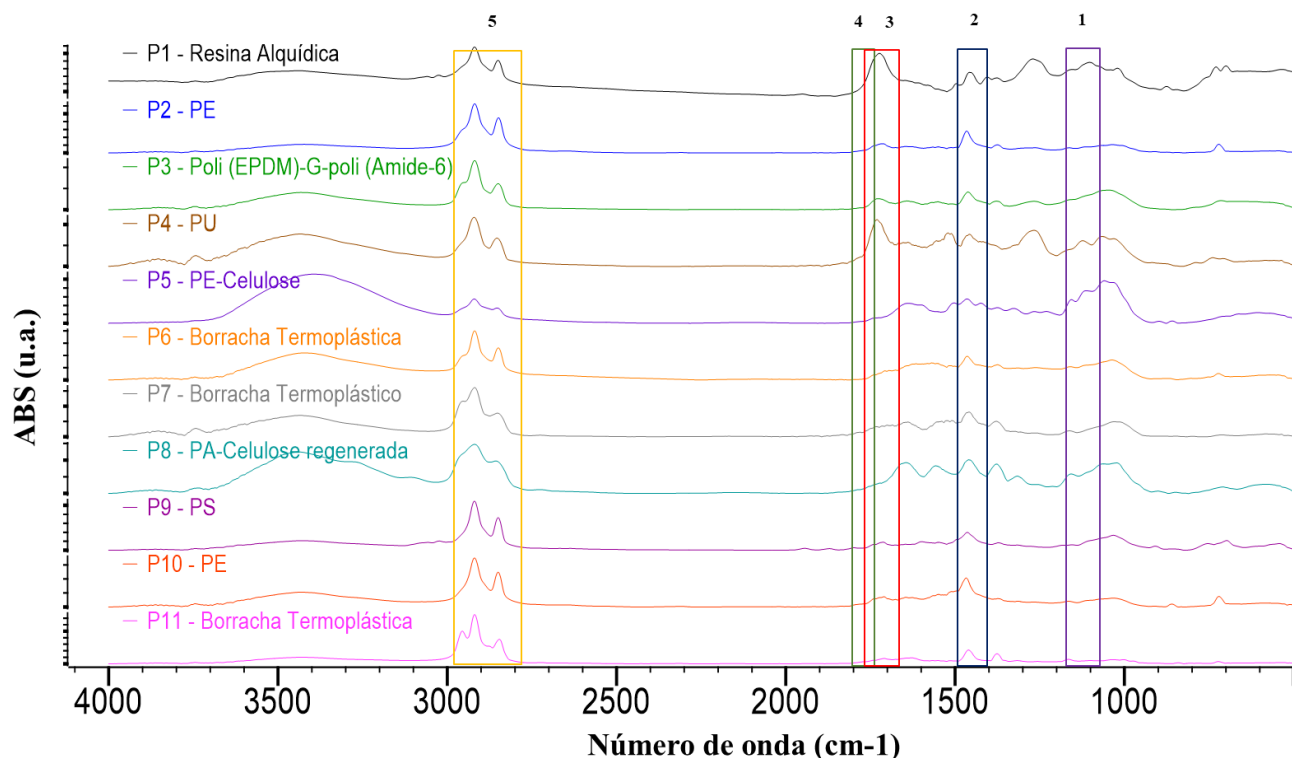


Fonte: dados de pesquisa

4.2.2.1 Espectros FTIR obtidos da análise de MPs

Na Figura 14, encontram-se listados os espectros de absorção do infravermelho médio das amostras obtidas mediante o FTIR, nos quais todas as amostras foram confirmadas como MPs quando comparadas com espectros de referência da biblioteca de polímeros da Wiley's KnowItAll Software with IR & Raman Spectral e analisadas as bandas espectrais características. Na mesma figura também se encontram marcadas as principais regiões espectrais (de 1 até 5) que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns (KÄPPLER et al., 2016). Mais detalhes na Tabela 2.

Figura 14 - Espectros FTIR obtidos da análise das pastilhas KBr-MP das amostras de água



Fonte: dados de pesquisa

Tabela 2 - Principais regiões espectrais características para o FTIR que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns

Faixa	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	1174 – 1087	Vibração de alongamento CF ₂
2	1480 – 1400	Vibração de flexão CH ₂
3	1760 – 1670	Vibração de alongamento C=O
4	1800 – 1740	Vibração de alongamento C=O
5	2980 – 2780	Vibração de alongamento dos grupos CH/CH ₂ /CH ₃

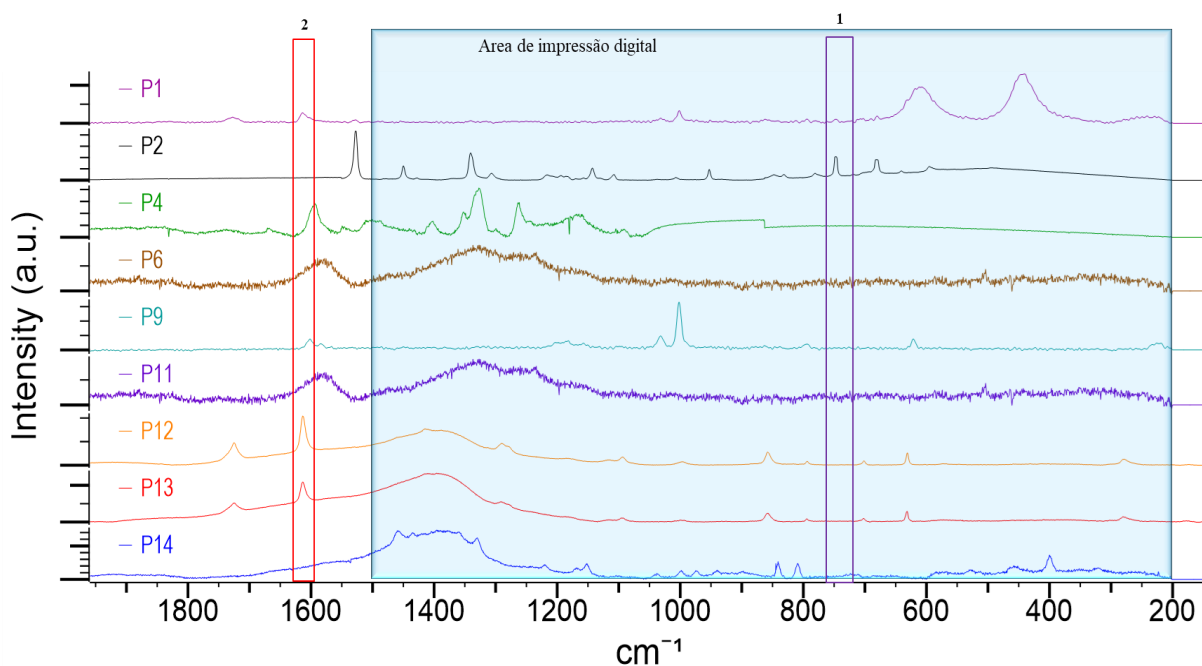
Fonte: adaptado de (KÄPPLER et al., 2016)

4.2.2.2 Espectros Raman obtidos da análise de MPs

A identificação dos MPs mediante microespectroscopia Raman é possível devido à comparação de várias posições de bandas espectrais que resultam de estados vibracionais excitados do composto. Na Figura 15, encontram-se listados os espectros Raman obtidos da análise das pastilhas de KBr com MP (P1, P2, P4, P6, P9 e P11) mais 3 partículas individuais (P12, P13 e P14, devido a pouca quantidade de amostra, não foi possível preparar pastilha de KBr). As amostras foram secas a 110 °C por duas horas na estufa antes da análise e também

foi feita a leitura de um branco de KBr puro para descartar a possível interferência da umidade e do KBr nos espectros respectivamente. Os espectros foram comparados com espectros de referência da biblioteca de polímeros da Wiley's KnowItAll Software with IR & Raman Spectral e analisadas as bandas espectrais características. Na mesma figura (15) também se encontram marcadas as principais regiões espectrais (de 1 até 3) que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns (KÄPPLER et al., 2016). No caso do Raman, também foi acrescentada uma região espectral, a qual, segundo Anger et al (2018), representa a área de impressão digital do polímero (200–1500 cm^{-1}). A Tabela 3 apresenta mais detalhes.

Figura 15 - Espectros Raman obtidos da análise de 6 pastilhas KBr-MP e 3 partículas individuais encontradas nas amostras de água da costa da cidade de Fortaleza



Fonte: dados de pesquisa

Tabela 3 - Principais regiões espectrais características para o Raman que permitem identificar diferentes materiais plásticos comuns

Faixa	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1	759 – 709	Vibração de alongamento simétrico de CF_2
2	1640 – 1580	Vibração de flexão aromática
Azul	1500 – 200	Área de impressão digital

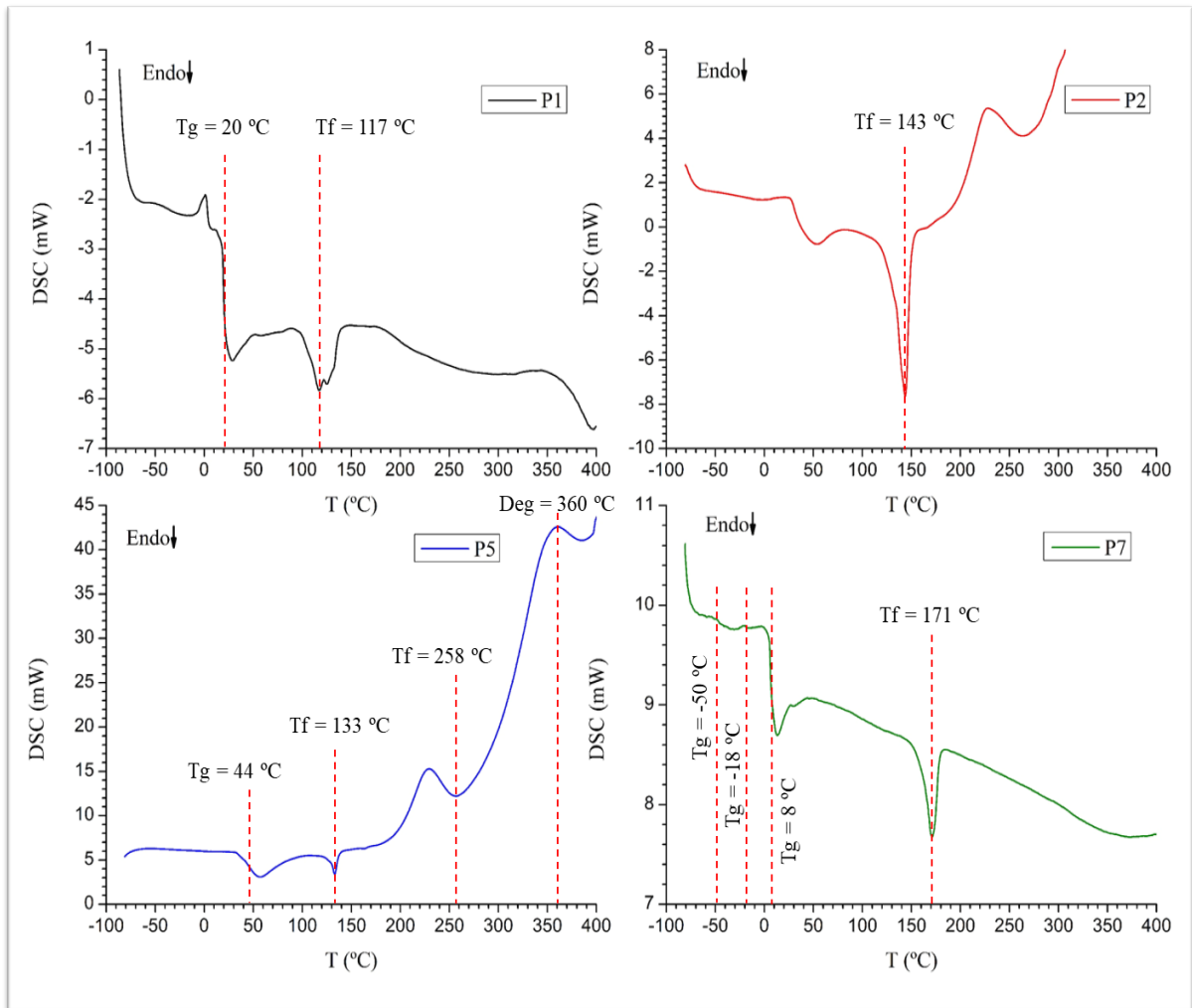
Fonte: adaptado de (KÄPPLER et al., 2016; ANGER et al., 2018)

4.2.2.3 *Curvas calorimétricas dos MPs obtidas mediante o DSC*

As análises no DSC foram realizadas para complementar as análises espectroscópicas. Assim, o DSC permitiu medir de forma fácil e rápida a temperatura de transição vítrea e/ou do ponto de fusão dos materiais poliméricos presentes nas partículas microplásticas para complementar a sua identificação. Entretanto, só foi possível analisar 4 amostras por DSC devido à pouca quantidade de material disponível nas outras amostras. Na Figura 16, são mostradas as curvas de análises térmica obtidas através do DSC, as quais parecem indicar a presença de mistura de polímeros (com exceção da amostra P2) em concordância com as análises espectroscópicas.

O fato de medir MPs em amostras ambientais mediante o DSC, apresenta três desafios principais: primeiro, a matéria orgânica presente pode produzir uma variedade de sinais que se sobrepõem aos picos de fusão do polímero (GUO et al., 2016). Segundo, os pontos de fusão individuais dos polímeros podem se sobrepor, e terceiro, as concentrações de massa dos MPs podem estar abaixo dos limites de detecção das medições do DSC (BITTER; LACKNER, 2021). Ademais, o uso do DSC na análise de MPs em amostras ambientais é relativamente novo (MAJEWSKY et al., 2016) e parece estar limitado a determinação de polímeros semicristalinos (BITTER; LACKNER, 2021). É importante mencionar que as amostras ambientais podem conter o mesmo polímero proveniente de produtos diferentes, o que implica graus de cristalinidade diferentes e por conseguinte, resultam em diferentes entalpias de fusão específicas (BITTER; LACKNER, 2021). Além disso, a análise térmica é sensível à idade do material, tamanho de partícula, aditivos e impurezas (ROZMAN et al., 2021) por isso foi utilizada como uma técnica complementar às técnicas espectroscópicas.

Figura 16 - Curvas de DSC das amostras P1, P2, P5 e P7


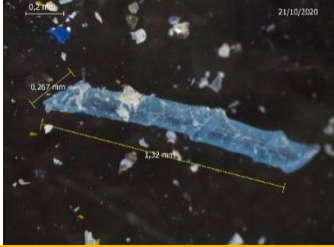












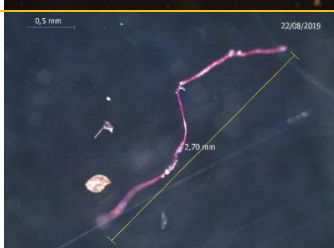
Fonte: dados da pesquisa


4.2.2.4 Caracterização química por amostra.

As partículas de origem antropogênica encontradas nas amostras de água da área de estudo são classificadas, de acordo com a literatura, em grandes grupos de polímeros segundo as propriedades e características apresentadas pelo material. Assim, esses grupos são: resinas alquídicas, termoplásticos olefínicos (TPO), elastômeros termoplásticos (TPE), borracha termoplástica (TPR), termoplásticos, polímeros de celulose regenerada e fibras têxteis. Na Tabela 4, a seguir, é possível resumir e comparar os resultados da caracterização visual com as análises espectroscópicas realizadas nas amostras.

Tabela 4 - Comparação da caracterização visual dos MPs com a caracterização química realizada mediante as análises espectroscópicas

Amostra	Morfologia	ID Visual	ID FTIR	ID Raman	DSC
P1		PVC	Resina alquídica	Resina alquídica + TiO ₂	Resina alquídica + LDPE
P2		PP	PE	PE + Ftalocianina de cobre	HDPE
P3		PS	Poli (EPDM)-G-poli (Amide-6)	Fluorescência	---
P4		N/D	Resina de PU	Pigmento amarelo 74	---
P5		N/D	Biocompósito PE-Celulose	Fluorescência	HDPE + Celulose + PA
P6		Borracha de pneu	Blenda - Borracha termoplástica	Negro de fumo	---

P7		N/D	Blenda- Borracha termoplástica	Fluorescência	Borracha termoplástica + PP
P8		N/D	Biocompósito PA-celulose regenerada	Fluorescência	---
P9		PS	Poliestireno	Poliestireno	---
P10		N/D	PE	Fluorescência	---
P11		Borracha de pneu	Blenda - Borracha termoplástica	Negro de fumo	---
P12		Náilon	Sem espectro	Poliéster	---
P13		Náilon	Sem espectro	Poliéster	---

P14		N/D	Sem espectro	PP	---
-----	---	-----	--------------	----	-----

Fonte: Dados da pesquisa

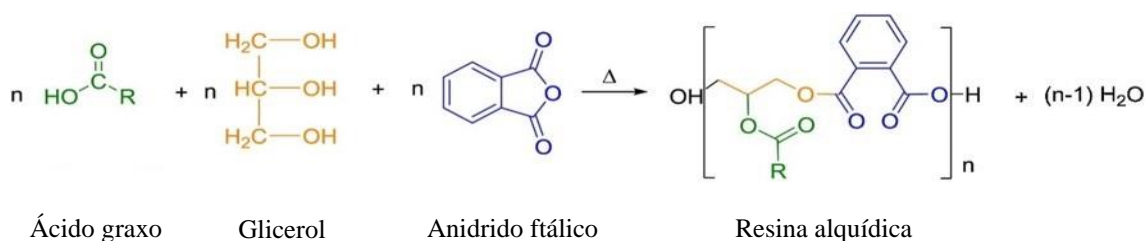
Assim, nem todas as partículas identificadas visualmente coincidiram com as análises de identificação química devido à grande diversidade de materiais semelhantes em textura e aparência que existem, e às dificuldades de se trabalhar com partículas microscópicas. Isso vem reforçar a necessidade de se fazer análises de identificação diferentes e complementares para obter inúmeras informações verídicas que permitam identificar com clareza o material. Abaixo se encontram informações mais específicas para cada material encontrado.

4.2.2.4.1 Amostra P1 caracterizada por FTIR, Raman e DSC

Primeiramente, as partículas da amostra P1, que visualmente pareciam fragmentos brancos de PVC, foram indicadas como possíveis fragmentos de uma resina alquídica à base de ácido ftálico, após as análises FTIR e Raman. As resinas alquídicas são polímeros sintéticos de poliéster usados amplamente na fabricação de tintas orgânicas, vernizes e lacas (utilizados principalmente para o revestimento de superfícies) e algumas aplicações de moldagem, produzidos em grande escala comercial (BILLMEYER JR, 1984; NOSAL et al., 2016). O nome alquídico deriva do álcool (polióis) e monômeros de ácidos polibásicos usados para produzir um polímero de poliéster que posteriormente é modificado pela adição de ácidos graxos (derivados de óleos minerais e vegetais), mediante polimerização por condensação (BILLMEYER JR, 1984; PLOEGER; SCALARONE; CHIANTORE, 2008). Desse modo, a Figura 17 mostra a reação de esterificação simplificada de ácidos graxos, polióis e poliácidos para produzir a resina alquídica. As resinas alquídicas são mais usadas do que outros ligantes devido ao seu baixo custo de processamento, matéria prima barata e fácil fabricação, além da sua dissolução em solventes mais baratos (IBRAHIM et al., 2014). Os sistemas de revestimentos fabricados com resinas alquídicas são muito utilizados para proteger os metais contra a corrosão, formando uma barreira entre o substrato e os íons

agressivos (DEYAB et al., 2017). As resinas alquídicas possuem alta resistência, durabilidade, compatibilidade, adesão e retenção de brilho, porém apresentam secagem relativamente lenta quando comparadas a outras resinas sintéticas, é por isso que sofrem modificações com estireno para acelerar o processo de secagem (SWANN, 1953) e ademais, essa adição de PS proporciona repelência à água ao composto (FOTI et al., 2021).

Figura 17 - Reação de esterificação simplificada de ácidos graxos, polióis e poliácidos para produzir a resina alquídica



Fonte: adaptado de (CHARDON et al., 2021)

Em relação às análises espectroscópicas, o FTIR apresenta eficiência na discriminação de tintas com base em diferentes tipos de resina, mas não entre resinas preparadas com constituintes semelhantes misturados em diferentes proporções, o que dificulta a identificação de muitos compostos alquídicos por FTIR (BELL et al., 2005). Não obstante, em combinação com a espectroscopia Raman, foi possível identificar as principais bandas que permitiram inferir que se trata de uma resina alquídica a base de ácido ftálico, modificada com poliestireno. Porém, a identidade de cada um dos componentes é desconhecida. Ver espectros da figura 18. A identificação do estireno é suportada pela presença das bandas 3059 e 3026 cm^{-1} (vibrações de alongamento =C-H do anel aromático) (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017), em 1952 cm^{-1} (anéis aromáticos), as bandas em 1458 cm^{-1} (alongamento C=C do anel aromático), banda em 1375 cm^{-1} (vibrações de flexão simétrica no plano das ligações C-H (-CH₂-)), as bandas em 1153 e 1020 cm^{-1} (vibrações de flexão no plano do =C-H), em 876 cm^{-1} (flexão fora do plano do =C-H) e as bandas em 700 e 538 cm^{-1} (flexão fora do plano do anel aromático) (CHÉRCOLES ASENSIO et al., 2009). Além disso, a banda de alongamento C-O-C apareceu intensamente em 1271 cm^{-1} , e a banda intensa do alongamento da carbonila (C=O) em 1724 cm^{-1} , ambas bandas são características do grupo éster e a banda em 729 cm^{-1} representa a vibração de flexão C-H do anel aromático do grupo de ftalatos (ONG et al., 2015). Além disso, as duas bandas em 2920 e 2849 cm^{-1} são devidas ao alongamento simétrico e assimétrico dos grupos -CH₂

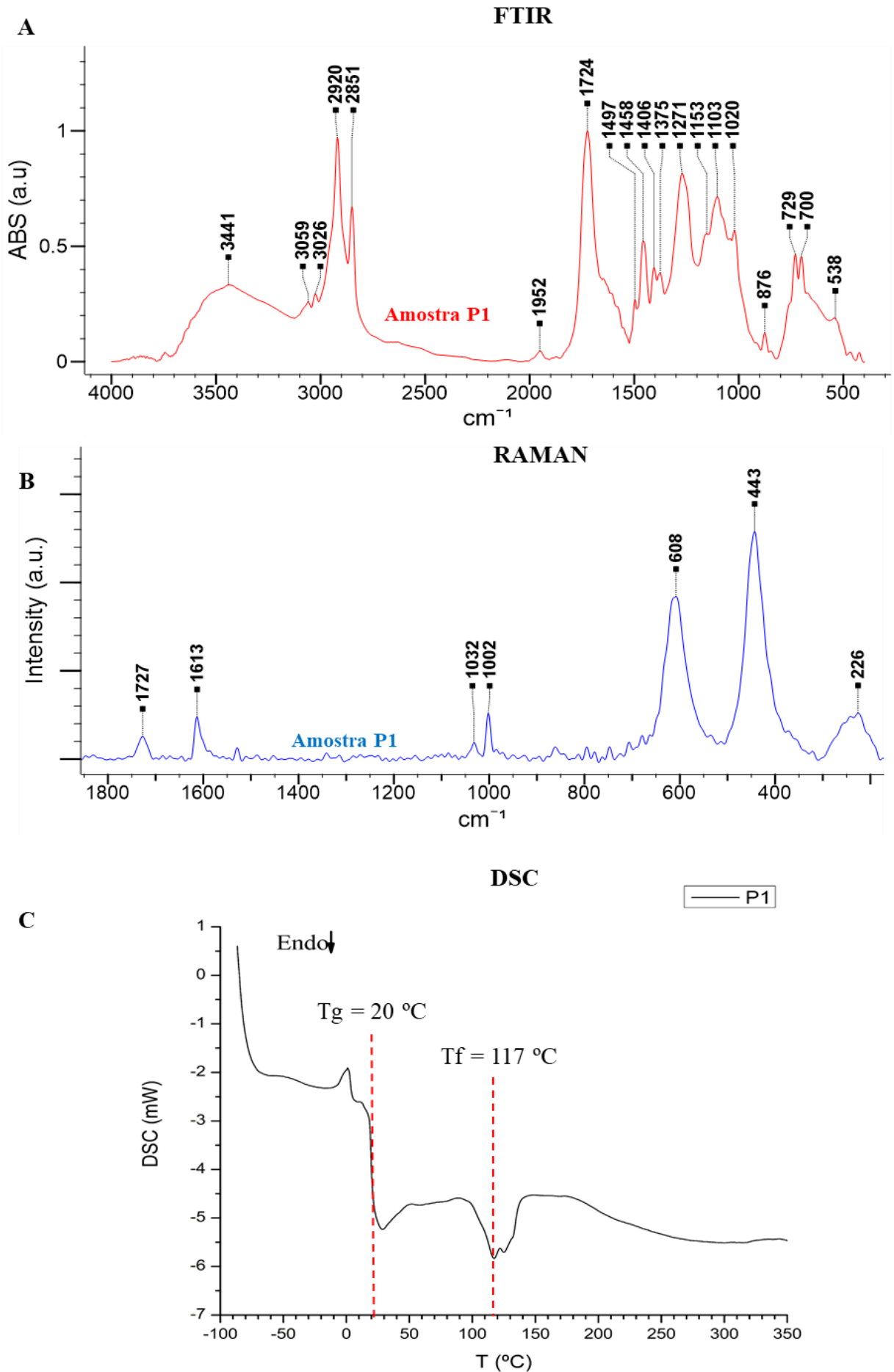
(CHÉRCOLES ASENSIO et al., 2009). Por último, as bandas em 1103 e 1020 cm^{-1} também podem ser atribuídas à presença de sílica uma vez que pode ser adicionada como extensor de cadeia em muitos compostos de resinas (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017; PASSAUER, 2021).

Ademais, em concordância com as atribuições realizadas mediante FTIR, o espectro Raman permitiu identificar as bandas principais do grupo éster e do poliestireno além das bandas características do dióxido de titânio (TiO_2) presentes na composição da resina alquídica. O dióxido de titânio é adicionado a vários polímeros como material de enchimento, pigmento e bloqueador de UV e foi claramente identificado no espectro Raman devido a suas três bandas características intensas em 608, 443 e 226 cm^{-1} (KÄPPLER et al., 2016; LENZ et al., 2015). Também, nas medições Raman, as bandas atribuídas a resina alquídica estão bem estabelecidas, para o caso, o ftalato exibe uma banda pouco intensa em 1032 cm^{-1} devida ao anel benzênico orto-substituído, o estireno possui uma banda media intensa em 1002 cm^{-1} , os ésteres formados pela condensação dos componentes ácido e álcool exibiram uma banda referente a C=O em 1727 cm^{-1} e a banda em 1613 cm^{-1} é devida à vibração de flexão aromática do grupo fenilo (BELL et al., 2005). Além disso, nota-se que a intensidade das bandas devidas aos ácidos graxos na faixa de 1300 e 1460 cm^{-1} e aos alongamentos O-H e C-H entre 3500 e 2800 cm^{-1} dos grupos da resina foi reduzida ou até poderia ter sido mascarada pela alta fluorescência do material inorgânico (TiO_2) presente na amostra, que supera as bandas mais fracas da resina alquídica (ONG et al., 2015).

Nesse contexto, a curva calorimétrica da amostra exibiu uma temperatura de transição vítrea (T_g) bem acentuada (quase parecendo um pico endotérmico) em aproximadamente 20 °C o que, de acordo com outros estudos, poderia ser considerada a T_g de uma resina alquídica curada que contem ácido ricinoléico na sua composição (JOVIČIĆ et al., 2020). Dessa forma, no DSC também foi observada uma característica representativa de resina alquídica evidenciando concordância com as análises espectroscópicas. Entretanto, é importante ressaltar que os processos de degradação de materiais curados são complexos e sua estabilidade térmica também aumenta com o grau de ramificação dos grupos alquídicos, além do tempo de cura, aumentando a T_g (JOVIČIĆ et al., 2020). Não obstante, é valido mencionar que na curva calorimétrica também é possível observar um pico endotérmico com uma temperatura de fusão (T_f) em 117 °C, que poderia estar relacionada ao LDPE, que apresenta uma T_f menor do que o HDPE. Sendo que as análises espectroscópicas e até a térmica

concordam com a presença de uma resina alquídica. Não foi encontrada relação entre uma resina alquídica e o LDPE, portanto, assume-se que ele poderia ter sido aderido à partícula da resina que foi analisada, degradando-se e apresentando esse sinal.

Figura 18 - Espectros da amostra P1 A) FTIR, B) Raman e C) DSC

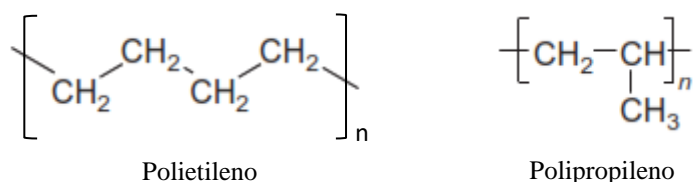


Nesse contexto, infere-se que uma das principais fontes de entrada desses materiais MPs na área de estudo são as partículas de revestimentos provenientes das embarcações utilizadas para atividades de navegação e pesca realizadas no local. Por conta do desgaste e abrasão da superfície no contato com a água, também se presume que a tinta usada nas marcações rodoviárias são desgastadas e se tornam parte do fluxo de MPs (SUNDT; SCHULZE; FRODE, 2014). Também não se descartam partículas com origens no desgaste dos revestimentos dos edifícios, locais e estruturas por perto, já que é uma zona urbanizada, podendo entrar na água do mar pelos ventos, escoamentos, correntes e tempestades.

4.2.2.4.2 Amostra P2 caracterizada por FTIR, Raman e DSC e P10 por FTIR

As análises espectroscópicas também sugeriram a possível presença de materiais poliméricos comuns, como o PE e PP, ambos considerados termoplásticos olefínicos. As fibras e fragmentos azuis da amostra P2, de textura rígida, inicialmente considerada como PP e fragmentos brancos da amostra P10 que não foram reconhecidos visualmente foram indicados como PE pelas análises mediante FTIR. Para a amostra P2 foi possível realizar FTIR, Raman e DSC enquanto a amostra P10 só foi possível o FTIR (ver Figura 20). Nesse contexto, o PE e PP são termoplásticos olefínicos, visto que podem ser derretidos quando aquecidos e endurecidos quando resfriados (ROSEVELT et al., 2013). Os termoplásticos em geral são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção e facilidade de processamento (CANEVAROLO JR, 2006). Na Figura 19 é possível ver a unidade de repetição da estrutura do PE e PP.

Figura 19 - Unidade de repetição da estrutura do PE e PP



Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

Na Figura 21, no espectro FTIR das amostras P2 e P10 é possível conferir os principais picos de absorção que permitiram identificar a amostra como PE quando comparado com o espectro de referência da biblioteca Wiley's KnowItAll bem como de

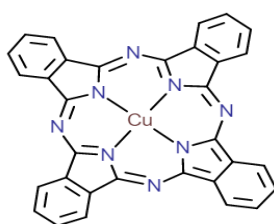
outros estudos mencionados. As bandas em 2920 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} são devidas às vibrações do alongamento da ligação C-H, a banda em 1468 cm^{-1} representa a vibração de flexão da ligação C-H₂ e a banda em 721 cm^{-1} representa a deformação angular do C-H₂ (CHÉRCOLES ASENSIO et al., 2009; JUNG et al., 2018). Além disso, a banda característica em 1374 cm^{-1} (mais representativa para a amostra P2 posto que na amostra P10 é bem fraca, quase imperceptível) permitiu diferenciar o PE de baixa densidade (LDPE) do polietileno de alta densidade (HDPE) uma vez que representa a vibração de flexão do grupo metil, mais abundante em LDPE altamente ramificado (JUNG et al., 2018). Com isto, tudo parece indicar que a amostra P2 é um LDPE e a amostra P10 seria um HDPE, porém, a presença das bandas em 3423 , 1711 e 1643 cm^{-1} indicaram a presença dos grupos hidroxila (O-H), carbonila (C=O) e ligações C=C respectivamente, que poderiam estar relacionados a processos de degradação do material (FORMELA et al., 2016). O grupo O-H também pode aparecer devido à presença de água do meio, durante a medida, uma vez que o FTIR sofre interferência por parte dela. A banda da carbonila poderia estar relacionada com a oxidação dos MPs devido à alta disponibilidade de oxigênio ao qual estariam expostos por causa do intemperismo ambiental (WANG et al., 2017). As bandas em 1165 e 1032 cm^{-1} poderiam estar associadas ao alongamento C-O que apareceria devido ao processo de degradação (FORMELA et al., 2016) bem como a presença de compostos à base de silício, amplamente usado como aditivo na fabricação de materiais poliméricos (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017). Observou-se também que o espectro da amostra P10 apresenta uma banda em 860 cm^{-1} que não se observou na amostra P2, isto poderia indicar a presença de uma deformação C-H fora do plano com duplas ligações carbono-carbono, sugerindo uma degradação aparente ou então trata-se de um tipo de PE reticulado (PAIVA JÚNIOR; MELO, 2017).

Ademais, os processos de degradação poderiam provocar mudanças na banda “característica” do LDPE 1374 cm^{-1} podendo aparecer também no HDPE dificultando a identificação entre os tipos de PE. No entanto, a curva calorimétrica da amostra P2 evidenciou uma maior predominância pelo HDPE uma vez que se observou um pico endotérmico com uma T_f em 143 °C característica do HDPE, que poderia ter sido deslocada dos valores médios (aprox. 130 °C) (MAJEWSKY et al., 2016) devido aos processos de degradação que podem influenciar os comprimentos da cadeia do PE, as distribuições de peso molecular ou degradar as fases amorfas resultando em cristalinidades elevadas (LIU et al., 2020). Ademais, a T_f depende da densidade do material sendo que, quanto maior densidade maior a temperatura de fusão (GARY et al., [s.d.]). No DSC, o HDPE pode ser diferenciado do LDPE e vice-versa

uma vez que o HDPE apresenta temperaturas de fusão mais elevadas do que o LDPE devido a seu maior grau de ramificação (MAJEWSKY et al., 2016).

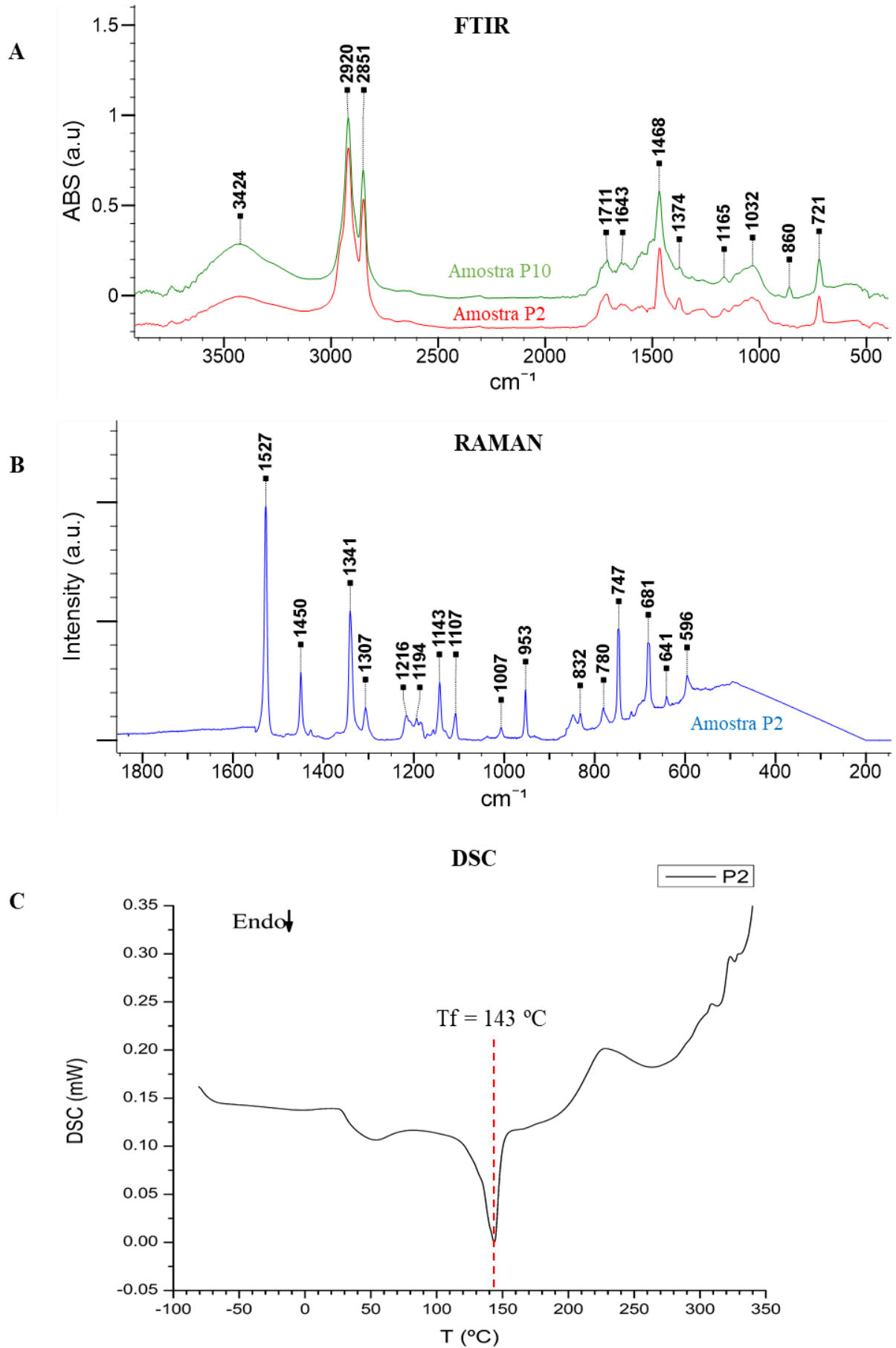
Na análise Raman da amostra P2 (Figura 21), identificou-se o pigmento azul de ftalocianina de cobre (CuPc) também conhecido como o pigmento blue 15 (PB15). O CuPc é um pigmento orgânico sintético policíclico utilizado amplamente na indústria de revestimentos e produção de tintas para arte devido as suas características cromáticas e de estabilidade. Este composto exibe 3 modificações polimórficas diferentes: alfa (PB15:1), beta (PB15:3 e PB15:4) e épsilon (PB15:6) (ANGHELONE; JEMBRIH-SIMBÜRGER; SCHREINER, 2015). De acordo com Scherrer et al. 2009, observa-se pelas características e intensidades das bandas que se trata da CuPc, com uma modificação polimórfica beta (PB15:3). Na Figura 20 é possível observar a estrutura química da CuPc, a qual apresenta quatro unidades de 2-Benzopirrol (também conhecido como isoindol) delimitados por átomos de nitrogênio formando um composto de coordenação com o íon do metal cobre configurado em forma de anel (ANGHELONE; JEMBRIH-SIMBÜRGER; SCHREINER, 2015). O intervalo espectral de 100 até 1800 cm^{-1} é o mais importante para identificar pigmentos orgânicos (ROPRET; CENTENO; BUKOVEC, 2008; SCHERRER et al., 2009). Dessa forma, no espectro Raman da CuPc, as bandas espectrais entre 100 e 1000 cm^{-1} são devidas às vibrações do macrociclo, a banda em 953 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão aromática do benzeno, a banda em 1107 cm^{-1} é devida à vibração de flexão C-H pré-ressonante no grupo isoindol, as bandas em 1143 e 1341 cm^{-1} são devidas as vibrações de flexão e do alongamento C-C do grupo pirrol respectivamente, e as bandas entre 1350 e 1550 são características para ftalocianinas com diferentes íons metálicos, neste caso, com cobre (ANGHELONE; JEMBRIH-SIMBÜRGER; SCHREINER, 2015). É importante salientar que no espectro Raman da amostra P2 não foi possível conferir os picos na faixa entre 200 até 500 cm^{-1} devido à saturação do detector (CCD) nessa região espectral.

Figura 20 - Estrutura química da ftalocianina de cobre



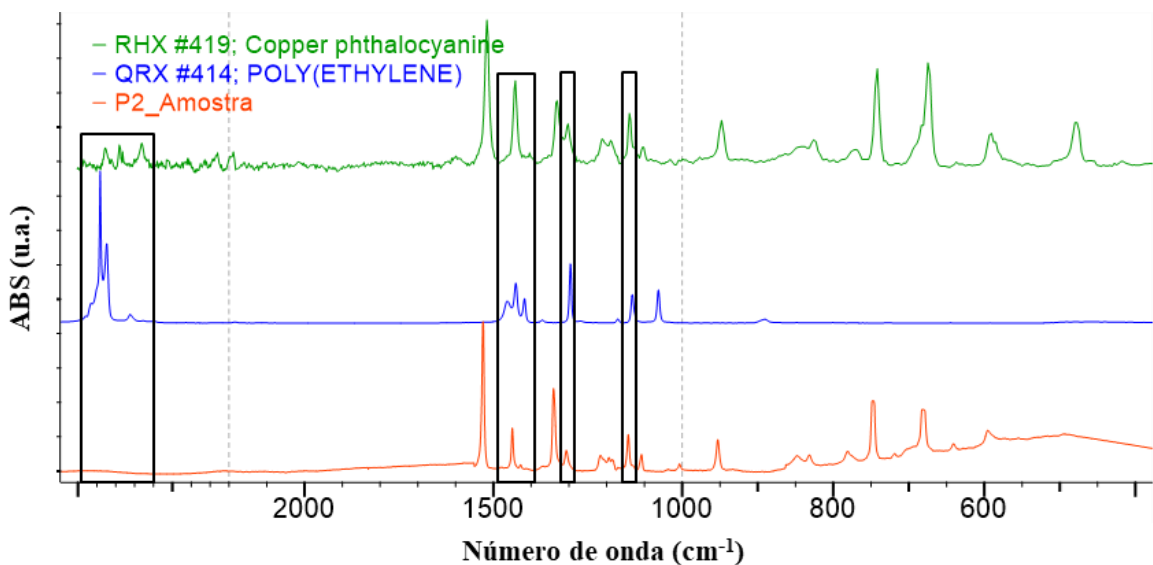
Fonte: (SCHERRER et al., 2009)

Figura 21 - Espectros da amostra P2 e P10, A) FTIR, B) Raman e C) DSC



A presença de aditivos, como os pigmentos, mascara a identidade do polímero, dificultando assim sua identificação e levando a conclusões equivocadas. Isto representa um problema comum, principalmente com pigmentos de cores escuras como o azul e o preto. A comparação dos espectros Raman da amostra P2 com espectros de referência é mostrada na Figura 22. É possível conferir que as bandas do espectro do pigmento CuPc mascaram ou se sobrepõem às principais bandas do PE (faixa marcada em preto), motivo pelo qual não foi identificado pelo Raman como tal. Porém, é possível confirmar com as informações obtidas de ambas as técnicas (FTIR e Raman) que o espectro da amostra P2 é um espectro combinado de PE + CuPc (KARAMI et al., 2017). Assim, medidas como aumentar a longitude de onda do feixe ou medir várias vezes mudando o ponto de contato do feixe com a amostra podem ajudar a resolver o problema. Ainda, acrescenta-se a informação de que não foi possível obter um espectro Raman de boa qualidade para a amostra P10 por conta da alta fluorescência.

Figura 22 - Espectro Raman da amostra P2 identificada como Ftalocianina de cobre mascarando os principais picos do PE (faixas marcadas em preto) e os espectros Raman de referência do pigmento e do PE



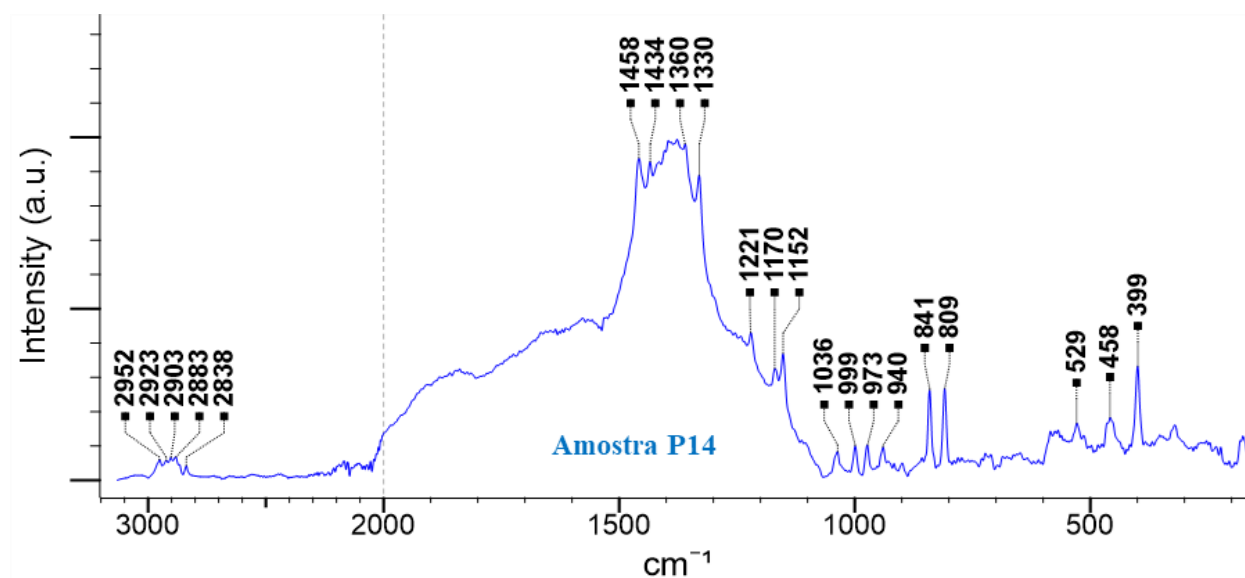
Fonte: dados de pesquisa

4.2.2.4.3 Amostra P14 caracterizada por espectroscopia Raman

Na análise Raman, a fibra azul da amostra P14 foi identificada como PP. Já a análise no FTIR dessa fibra não pode ser realizada por conta da quantidade insuficiente de amostra. No espectro Raman da Figura 23 são observadas as principais bandas que

permitiram identificar o PP, quando comparado com a base de dados de espectros Raman de MPs envelhecidos (DONG et al., 2020a) e espectros obtidos em outros estudos (LENZ et al., 2015; ZHAO et al., 2017). Porém, é importante acrescentar que o intervalo entre 2000 cm^{-1} e próximo de 1064 cm^{-1} do espectro da amostra P14 apresentou alta fluorescência, o que quase mascarou a identidade dos picos presentes nessa região. Sendo assim, a banda em 809 cm^{-1} se deve ao alongamento C-C e à vibração de deformação C-H₂. A banda em 841 cm^{-1} está relacionada à deformação C-H₂; e a banda em 973 cm^{-1} é causada pelo alongamento C-C e à deformação C-H₃. Já a banda em 999 cm^{-1} se deve à deformação C-H₃; a banda em 1152 cm^{-1} é resultado do alongamento C-C e da flexão C-H. Em 1170 cm^{-1} , tem-se a banda resultante do alongamento C-C e da deformação C-H₃; e em 1221 cm^{-1} , a banda observada é atribuída ao alongamento C-C e à deformação C-H₂. As bandas em 1434 e 1458 cm^{-1} se devem à flexão C-H₂ (NIELSEN; BATCHELDER; PYRZ, 2002; SNYDER; SCHACHTSCHNEIDER, 1964). Já as bandas em 809 e 841 cm^{-1} são específicas do PP em razão das cadeias helicoidais (ZHAO et al., 2017). Por fim, o intervalo espectral entre 2780 e 2980 cm^{-1} apresenta as vibrações de alongamento dos grupos C-H₂ e C-H₃ (KÄPPLER et al., 2016).

Figura 23 - Espectro Raman da amostra P14



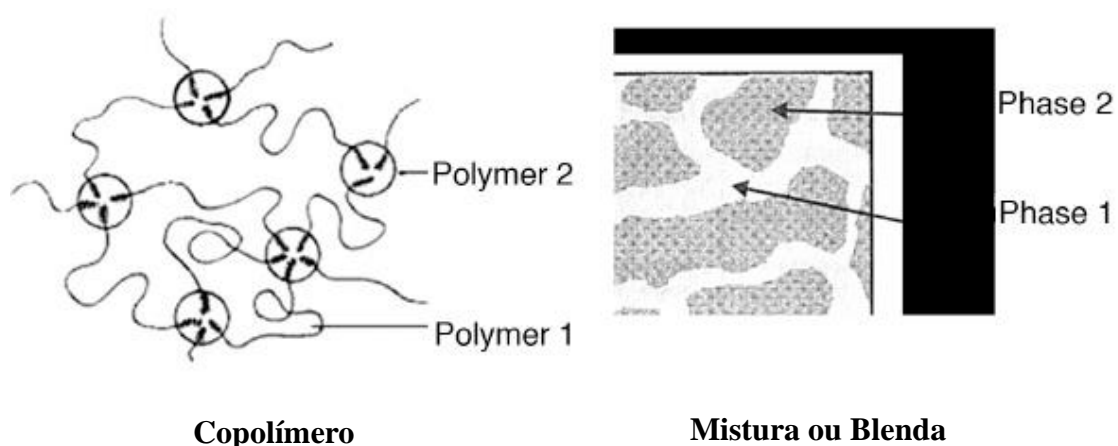
O LDPE (amostras P2 e P10) é amplamente utilizado na produção de embalagens de alimentos (a maior demanda), sacos reutilizáveis, bandejas, recipientes, filme agrícola, etc., e o HDPE é utilizado na fabricação de brinquedos, garrafas de leite, garrafas de xampu, cachimbos, utensílios domésticos, entre outros. No ano de 2018, segundo dados da PlasticEurope (2019), a demanda mundial de LDPE alcançou 17,5 %, a de HDPE 12,2 % e o

PP teve uma maior produção anual, com uma demanda de 19,3 %. De acordo com Billmeyer (1984), o PP é o plástico mais leve, com uma densidade de $0,90 \text{ g/cm}^3$, possui alta resistência à tração em temperaturas elevadas, além de rigidez e dureza, por conta da sua alta cristalinidade. A alta demanda do PP se deve ao fato deste polímero ser utilizado principalmente na produção de embalagens de alimentos (incluindo as embalagens de doces e salgadinhos), tampas com dobradiças, recipientes para micro-ondas, eletrodomésticos, cordas, cordames, correias, tubos, peças automotivas, entre outros (PLASTICSEUROPE, 2019). Esses plásticos são descartados rapidamente e isso leva a uma maior presença de PP em amostras ambientais. Em razão do PP ter uma densidade menor do que a densidade da água, sua presença na água superficial é muito alta, alcançando 74,3 %. (ROSEVELT et al., 2013).

4.2.2.4.4 Amostra P3 caracterizada por FTIR

Os elastômeros termoplásticos (TPE) abrangem um grupo especial de materiais poliméricos que sofrem um alto nível de deformação elástica sem reticulação e são divididos estruturalmente em duas categorias: copolímeros em bloco ou uma mistura física de polímeros, que exibem propriedades termoplásticas e elastoméricas simultâneas (BRYDSON, 2017). Conforme ilustrado na Figura 24, a seguir, é possível diferenciar as estruturas de um copolímero e de uma mistura de TPEs.

Figura 24 - Comparação estrutural básica de um copolímero TPE e uma mistura de TPE



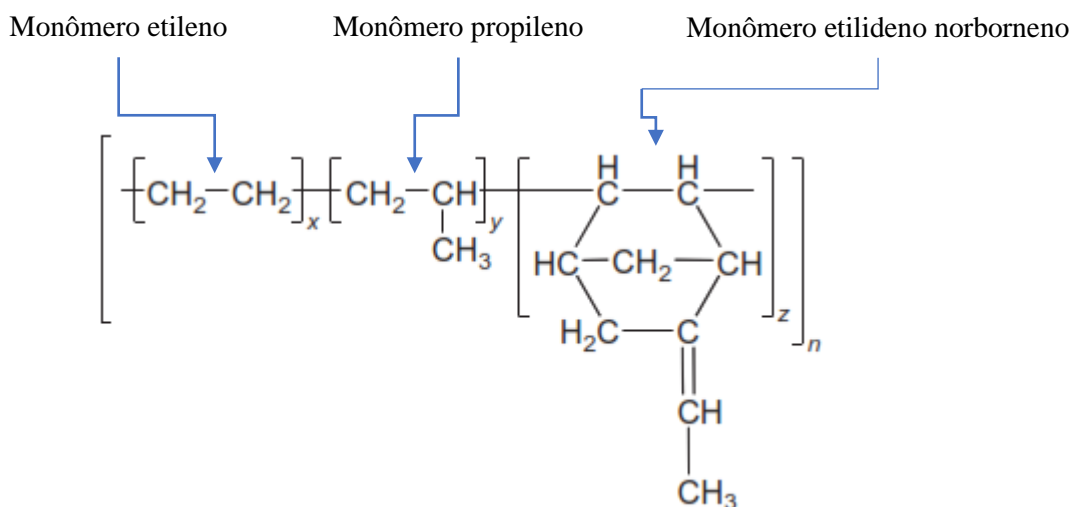
Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

Independentemente se é um copolímero em bloco ou uma mistura, ambos os sistemas possuem domínios cristalinos e amorfos, onde os domínios cristalinos (bloco rígido)

apresentam uma estrutura ordenada em blocos que conferem propriedades termoplásticas ao material; e os domínios amorfos (bloco macio) apresentam uma estrutura desordenada que confere um caráter elastomérico (BRYDSON, 2017).

As análises FTIR dos fragmentos brancos da amostra P3, sugeriram a presença de fragmentos de um TPE conhecido como Poli(EPDM)-G-poli(Amida-6), uma mistura de poliamida 6 (PA6) com um elastômero do monômero de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) (BRYDSON, 2017), quando comparado com a biblioteca da base de dados KnowItAll. A PA6, melhor conhecida pelo termo genérico “náilon”, é um polímero de aminoácidos designado pelo número 6, que se caracteriza por apresentar alta resistência à abrasão, elasticidade, tenacidade e estabilidade em altas temperaturas (BILLMEYER JR, 1984). Porém, nos últimos anos, para melhorar a resistência ao impacto e a ductilidade das poliamidas, tem sido estudada a adição de copolímeros de elastômeros compatíveis para dar propriedades elastoméricas ao material (BARRA et al., 2003). Dessa forma, o elastômero mais comumente usado é um terpolímero de EPDM (Figura 25). Esta é uma maneira relativamente simples de desenvolver materiais mais baratos e com um conjunto completo de propriedades desejadas. Nesse caso, a adição do segmento dieno facilita a vulcanização da borracha etileno-propileno (BRYDSON, 2017). Ademais, o desenvolvimento de novos elastômeros de poliolefinas permitiu que os TPEs substituíssem ainda mais a borracha natural e os plásticos flexíveis em mercados como veículos, adesivos, produtos de higiene pessoal e embalagens (BRYDSON, 2017).

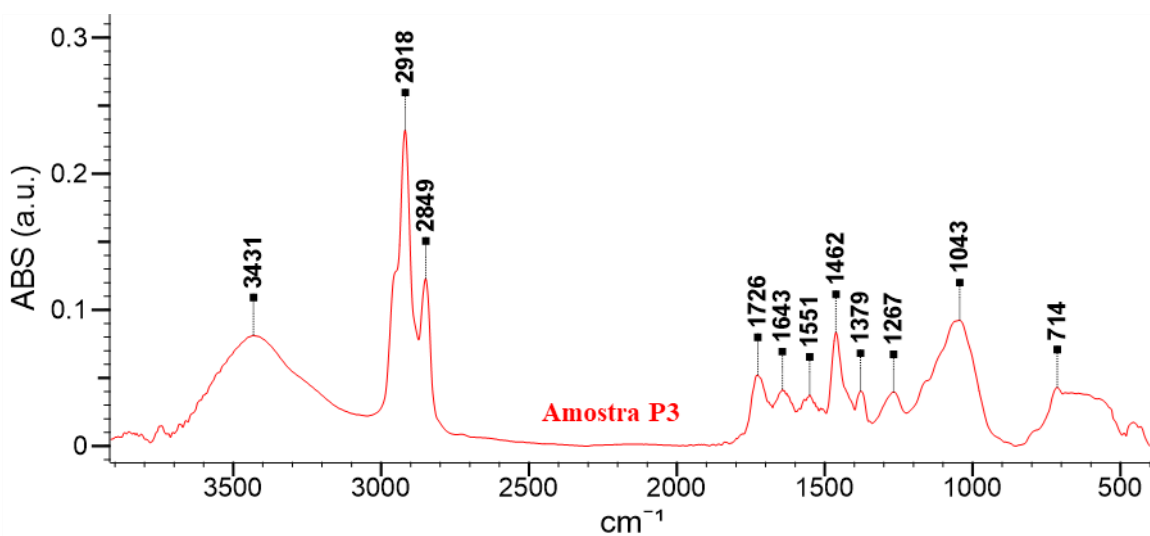
Figura 25 - Estrutura química da borracha EPDM do tipo Etilideno Norborneno (ENB)



Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

No espectro FTIR da Figura 26, é possível conferir as principais bandas apresentadas pelo composto misturado de náilon com a borracha de EPDM. As principais bandas atribuídas ao elastômero EPDM se encontram em 2918 e 2849 cm^{-1} e se devem às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{CH}_2$, respectivamente. Em 1462 e 1379 cm^{-1} são observadas as vibrações de flexão assimétrica e simétrica do grupo $-\text{CH}_3$; e na banda em 714 cm^{-1} se observa a deformação do grupo $-\text{CH}_2$ (SANTOS et al., 2012). As bandas que permitiram caracterizar o náilon foram: a banda em 1643 cm^{-1} , resultante da vibração de alongamento do grupo $\text{C}=\text{O}$ e as bandas em 1551 e 1267 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de flexão N-H e de alongamento C-N. Além disso, as duas bandas em 1462 e 1379 cm^{-1} , que foram atribuídas ao elastômero de EPDM, também poderiam ser resultantes das vibrações de flexão $-\text{CH}_2$ do náilon (JUNG et al., 2018). Ademais, as bandas em 1726 e 1043 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de alongamento das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$, poderiam também estar relacionadas à oxidação do polímero e sua intensidade pode variar dependendo do tempo de envelhecimento. Já a banda em 3431 cm^{-1} poderia ser atribuída à vibração de alongamento $-\text{OH}$ e poderia aparecer em razão da presença de água do meio de leitura ou também pela oxidação do polímero (SAMARTH; MAHANWAR, 2018).

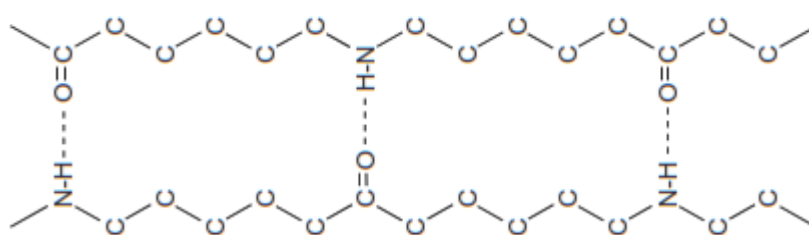
Figura 26 - Espectro FTIR da amostra P3



As PAs são um dos maiores termoplásticos de engenharia usados em aplicações automotivas, elétricas e eletrônicas, fibras e têxteis, filmes e revestimentos, maquinaria industrial, bens de consumo e eletrodomésticos e também embalagens de alimentos e produtos médicos e farmacêuticos, sendo o náilon alifático 6 e o náilon 66 os mais comuns

(BRYDSON, 2017). Muitas vezes, a baixa densidade e a capacidade de serem moldadas por injeção, conferem às PAs uma vantagem de custo em eletrodomésticos, rolamentos, engrenagens etc. (BILLMEYER JR, 1984). Outros usos especializados das fibras e filamentos de PAs incluem tufos de escovas, perucas, equipamentos esportivos, tranças e estofamento externo. As PAs fundidas são usadas para fabricar hélices de embarcações marítimas, caçambas transportadoras e engrenagens para uso na indústria têxtil e de fabricação de papel (BRYDSON, 2017). Na Figura 27 é possível ver a estrutura da PA6 com planos ligados por átomos de hidrogênio. Com tudo isto, as PAs têm encontrado aplicação cada vez maior em uma imensa diversidade de áreas e produtos, tornando possível que seus resíduos, seu descarte e suas partículas de desgaste estejam presentes em qualquer ecossistema terrestre e entrem cada vez mais facilmente, e por diferentes meios, no ambiente marinho.

Figura 27 - Planos ligados por hidrogênio em PA6



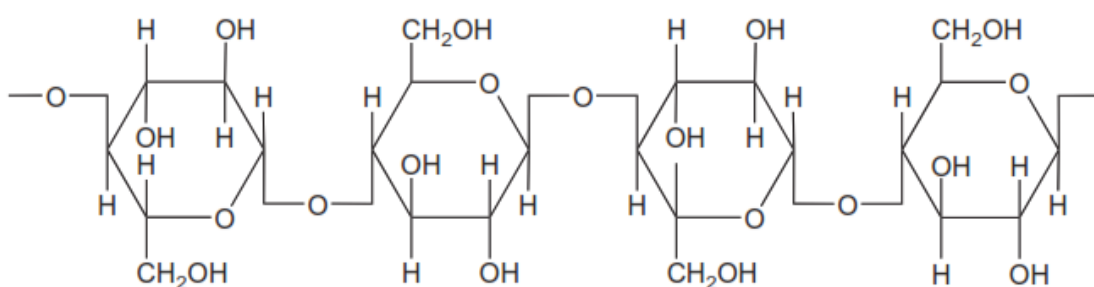
Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

4.2.2.4.5 Amostra P8 caracterizada por FTIR

Também é importante adicionar que a amostra P8 tem uma alta probabilidade de ser uma de blenda de PA, neste caso, com celulose. Sabe-se que a celulose é um polímero natural produzido por plantas, mas quando sofre modificações químicas, é conhecida como celulose regenerada e serve de matéria-prima para a fabricação de materiais plásticos sintéticos. A estrutura da celulose pode ser vista na Figura 28. Segundo Billmeyer (1984), a celulose regenerada é a celulose nativa que tem sido dissolvida por meio de reação química e precipitada novamente como celulose pura. As fibras vegetais, entre elas a celulose, apresentam potencial para o reforço de materiais poliméricos, dado que exibem boas propriedades mecânicas e térmicas, biodegradabilidade e alta tenacidade, além de serem de baixo custo - quando comparadas com outros materiais de reforço tradicionais, como fibras de vidro, talco, mica, etc. (SILVA, 2007) - e terem estudos relatando seu uso (PUGLIA;

BIAGIOTTI; KENNY, 2005)(BLEDZKI; GASSAN, 1999). Já a mistura da matriz termoplástica de PA reforçada com celulose pode ser considerada um biocompósito, uma vez que seria preparada a partir de uma fibra natural (celulose) em uma matriz de fonte renovável ou não, reciclável ou não (PA) (SANTOS, 2012). A produção de um material de PA misturado com celulose vem demonstrando que a produção de novos materiais poliméricos com propriedades novas está evoluindo e crescendo cada vez mais.

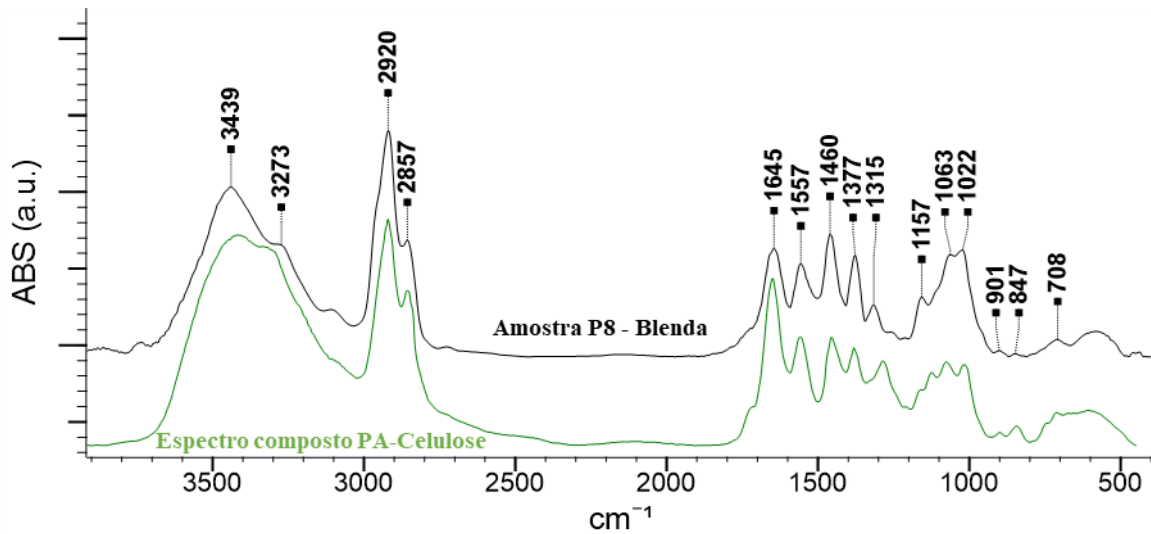
Figura 28 - Estrutura da celulose ilustrando duas unidades de repetição



Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

No espectro da amostra P8 da Figura 29, 8 bandas foram atribuídas a PA, sendo: as bandas em 3273, 2920 e 2857 cm^{-1} atribuídas às vibrações de alongamento N-H e C-H respectivamente; a banda em 1645 cm^{-1} relacionada ao alongamento C=O; a banda em 1557 cm^{-1} resultante do alongamento C-N e vibração de flexão N-H; as bandas em 1460 e 1377 cm^{-1} atribuídas às vibrações de flexão CH_2 ; e, por último, a banda em 708 cm^{-1} relacionada às vibrações de flexão N-H e C=O (JUNG et al., 2018). Além disso, a celulose consiste em unidades repetitivas de celobiose (Figura 22), que compreende dois anéis de glucopiranosose ligados por meio de uma ligação glicosídica, apresentando um grande número de grupos hidroxila (SCHRAMM, 2020). Nesse contexto, as bandas que permitiram caracterizar a celulose são observadas em: 3439 cm^{-1} , atribuída às vibrações de alongamento das ligações O-H; em 1315 cm^{-1} , relacionada à vibração de flexão C-H; e as bandas compreendidas entre 1157 e 901 cm^{-1} resultantes das vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações C-O-C e C-OH (SCHRAMM, 2020). No caso das bandas que aparecem na região entre 847 e 600 cm^{-1} , estas se devem à deformação fora do plano das ligações C-H (SILVA, 2007). Não foi possível obter um espectro Raman de boa qualidade para esta amostra em razão da alta fluorescência.

Figura 29 - Espectro FTIR composto da amostra P8 sugerindo uma blenda PA- Celulose

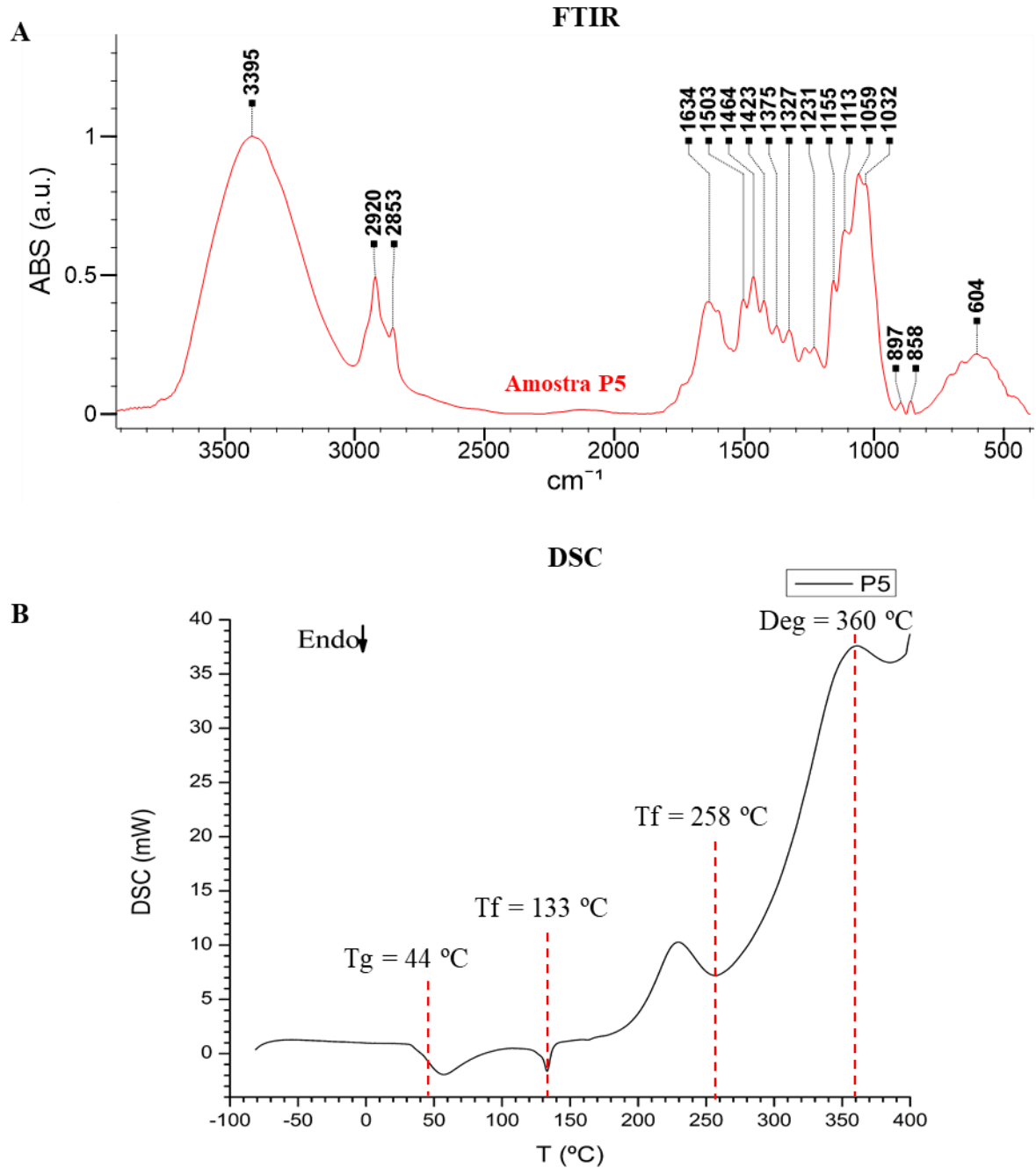


Fonte: elaboração própria com base nos dados da pesquisa e com espectros de referência da base de dados da biblioteca Wiley's KnowItAll.

4.2.2.4.6 Amostra P5 caracterizada por FTIR e DSC

Tanto as análises FTIR quanto a análise térmica da amostra P5 sugeriram a presença do HDPE e da celulose, provavelmente formando um compósito. O espectro FTIR da amostra foi comparado com um espectro de referência da base de dados Wiley's KnowItAll, sugerindo a presença de um material à base de PE e de um material celulósico utilizado como enchimento de reforço de materiais plásticos. Como já foi reportado em outros estudos, entre os termoplásticos mais usados como matriz para compósitos reforçados com fibras naturais, como a celulose, encontra-se o HDPE, que permite um aumento das propriedades mecânicas e estabilidade geométrica do PE, quando reforçado (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Para a obtenção de uma melhor adesão da matriz ao material de reforço, normalmente, são utilizados agentes de acoplamento, que podem ser compostos como isocianatos e silanos, que também ajudam a melhorar as propriedades mecânicas do biocompósito (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Assim, bandas desses compostos também podem surgir no espectro FTIR. O espectro e a curva calorimétrica obtidos da amostra P5 podem ser observados na Figura 30.

Figura 30 - Espectro FTIR e curva do DSC da amostra P5



Com base no espectro da Figura 30, é possível conferir as principais bandas que indicaram a presença do HDPE na amostra, sendo que: as bandas em 2920 e 2853 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico C-H do grupo CH_2 respectivamente; a banda em 1464 cm^{-1} está relacionada à vibração de flexão C-H₂; a banda pouco intensa em 1375 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de flexão C-H tanto do HDPE quanto da celulose; e uma pequena banda próxima a 710 cm^{-1} - que quase foi mascarada pelas bandas da celulose nessa região - se deve à deformação angular do grupo CH_2 (DÖNMEZ

ÇAVDAR et al., 2021). No caso das bandas da celulose, as principais atribuições são: a banda em 3395 cm^{-1} , causada pelas vibrações de alongamento das ligações O-H; as bandas em 1423 , 1375 e 1327 cm^{-1} , associadas às vibrações de flexão C-H. As bandas mais proeminentes, compreendidas entre 1155 e 897 cm^{-1} , estão relacionadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações C-O-C e C-OH (SCHRAMM, 2020) e a faixa compreendida entre 858 e 600 cm^{-1} resulta da deformação fora do plano das ligações C-H (SILVA, 2007).

A curva de análise térmica para a amostra P5 também apresentou certo grau de concordância com o espectro FTIR, mostrando uma mistura de polímeros, no caso, HDPE e celulose. Observou-se um pico com uma T_f em $133\text{ }^\circ\text{C}$, característica do HDPE e um pico exotérmico em torno de $360\text{ }^\circ\text{C}$, provavelmente devido à degradação oxidativa da celulose (SILVA, 2007; TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000). Neste caso, é possível que o pico exotérmico associado à degradação oxidativa tenha mascarado um pico endotérmico, relacionado à decomposição da celulose, ocorrendo ambos os eventos quase simultaneamente (SILVA, 2007). Contudo, na curva calorimétrica, também foram observadas uma T_g em torno de $44\text{ }^\circ\text{C}$ e uma T_f em torno de $258\text{ }^\circ\text{C}$, que são características de uma PA (MAJEWSKY et al., 2016). Em vista que algumas bandas características do HDPE coincidem ou são semelhantes a algumas bandas características da PA, estas poderiam ter sido confundidas. Uma outra possibilidade é de que HDPE, PA e celulose estariam misturados. Refazer a análise ou o uso de análises mais específicas poderiam ajudar na compreensão.

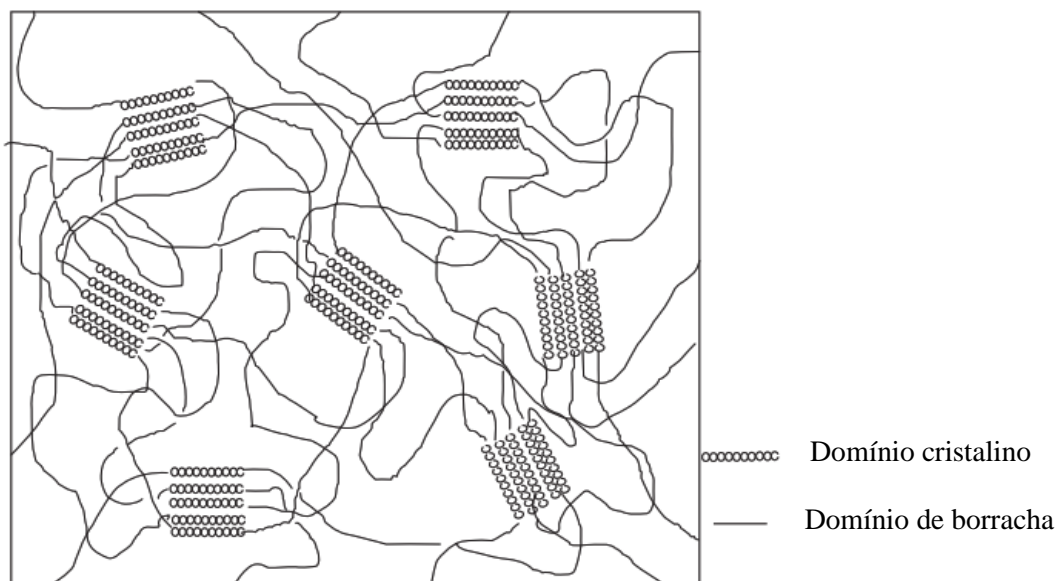
4.2.2.4.7 Amostra P4 caracterizada por FTIR e Raman

A amostra P4, de cor amarela, com aparência de partícula com desgaste de tinta ou revestimento, não foi identificada visualmente, porém, mediante a análise FTIR, tudo parece indicar que se trata de uma resina sintética à base de Poliuretano (PU). No entanto, as resinas à base de PU incluem vários sistemas e subgrupos com propriedades muito diferentes, dependendo da composição, podendo ser à base de solventes, à base de água como também à base de fluoropolímeros (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017). Tudo isso aumenta a complexidade da identificação do material. A composição dos PUs compreende dióis, diisocianatos e extensores de cadeia como possíveis precursores químicos e a síntese consiste de reações de (di ou poli) isocianato altamente reativos (grupo funcional $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)

com um (di ou poli) álcool (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017). O diisocianato de hexametileno (HDI) é um dos diisocianatos alifáticos monoméricos mais comuns usados em revestimentos de PU. Os polióis podem conter grupos éster, éter, amida e acrílicos na sua estrutura, influenciando também as bandas de absorção no FTIR (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; DEFYET; LANGENBACHER; RIVENC, 2017). Outros compostos que podem ser adicionados às resinas de PU são solventes como ésteres, cetonas e éteres, além de extensores de cadeia como baritas, carbonato de cálcio, talco, mica, sílica, bem como pigmentos inorgânicos ou orgânicos. Os revestimentos comerciais contêm aditivos como catalisadores, alisamento, nivelamento, espessamento e agentes antiespumantes (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017).

Os PUs são utilizados em diferentes produtos como fibras, espumas, elastômeros e revestimentos (BILLMEYER JR, 1984). Em vista disso, as fibras de poliuretanos altamente elásticas são usadas na fabricação de roupas básicas leves e maiôs (BILLMEYER JR, 1984). As espumas de uretano são flexíveis ou rígidas, dependendo da reticulação produzida e da natureza do polímero. Entre os principais usos das espumas flexíveis, estão as almofadas para móveis e automóveis. Já as espumas rígidas são valiosas para estruturas pré-fabricadas na indústria da construção, como isolantes térmicos, e para transmitir flutuabilidade a barcos (BILLMEYER JR, 1984). Ademais, os elastômeros de poliuretano são amplamente usados em aplicações que requerem excelente resistência à abrasão, ao cisalhamento, alta elasticidade e resistência ao óleo e graxa, como elevadores de calcanhar, pequenas rodas industriais, tubulação e revestimentos de cabos (BRYDSON, 2017). A morfologia de fase do PU e de outros TPEs é mostrada na Figura 31 abaixo.

Figura 31 - Morfologia de fase de poliuretano, poliéster e poliamida TPE



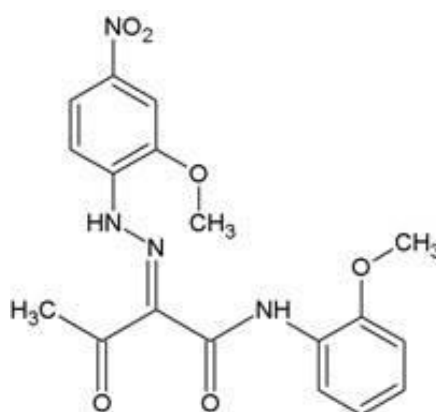
Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

No espectro FTIR da amostra P4 (Figura 33) foi possível reconhecer e atribuir algumas das bandas características da resina de PU, porém, devido ao fato de ser um material comercial de variada composição, algumas podem ter várias atribuições ou diferir em intensidades. Sendo assim, as bandas em 2920 e 2853 cm^{-1} evidenciaram a presença de HDI, uma vez que estão relacionadas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico C-H respectivamente do anel isocianurato; já a banda intensa em 1730 cm^{-1} se deve ao alongamento da carbonila (C=O), podendo ser dos grupos éster e/ou acrílico (mais provável o grupo acrilato, pela presença de outras bandas características), proveniente do polioli utilizado na fabricação da resina (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017). No caso da banda pouco intensa em 1639 cm^{-1} , esta pode ser atribuída ao alongamento da carbonila da ureia e à vibração de flexão NH_2 do uretano (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017; PASSAUER, 2021), enquanto que a banda de intensidade média em 1520 cm^{-1} pode ser considerada uma combinação de deformação N-H e alongamento C-N de amida secundária do grupo uretano. Já a banda da mesma intensidade, em 1458 cm^{-1} , é atribuída à vibração de flexão C-H e flexão de torção C-H₂ do monômero de HDI. Em 1267 cm^{-1} se observa tanto a vibração de alongamento acoplada C-N e C-O quanto a vibração de flexão CH₂ do grupo CH₂O, relacionadas aos grupos uretano e acrilato (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017; PASSAUER, 2021). A banda que aparece em 1123 cm^{-1} pode estar relacionada às vibrações de alongamento C-O e C-O-C do grupo acrilato; e a banda em 1065 cm^{-1} se deveria

aos alongamentos C-O, C-O-C e N-C-N dos grupos ureia e acrilato (PASSAUER, 2021), porém, esta banda também pode ser atribuída à presença de sílica cristalina, junto com as bandas em 1032 e 787 cm^{-1} . A última banda, em 739 cm^{-1} , estaria relacionada à vibração de alongamento C-N do esqueleto do isocianurato de HDI (DEFEYT; LANGENBACHER; RIVENC, 2017).

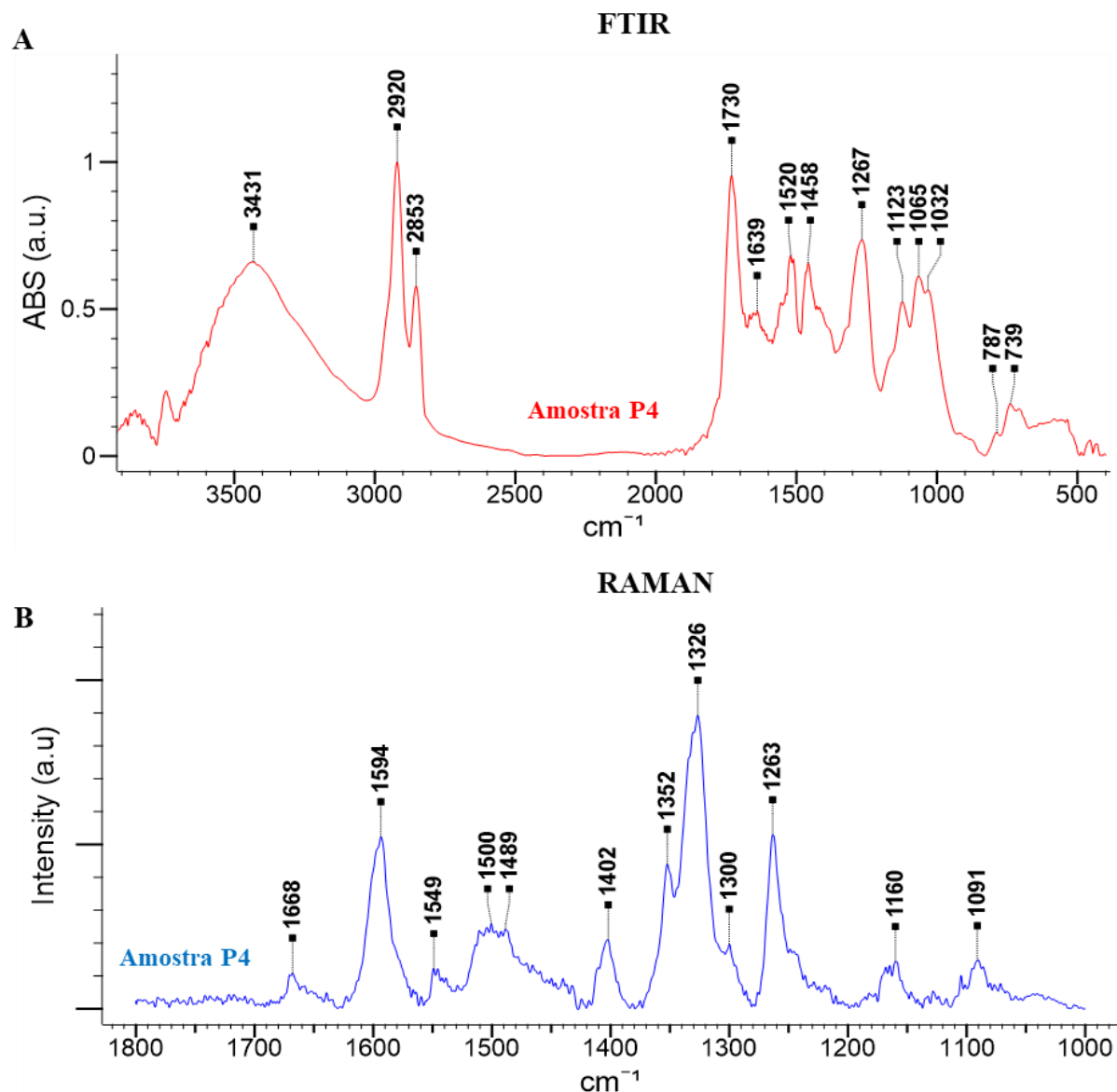
Durante a análise Raman da mesma amostra, aconteceu também o mascaramento do polímero devido à presença do pigmento, mesmo caso que foi relatado para o PE sendo mascarado pela CuPc. Segundo as características e intensidades dos picos na região entre 1000 e 1700 cm^{-1} , quando comparado com espectros de outro estudo, tudo parece indicar que se trata de um pigmento amarelo de monoazo do tipo arileto acetoacético, conhecido comercialmente como PY74 (SCHERRER et al., 2009), coincidindo com Defeyt et al. 2017, que observaram que entre os pigmentos orgânicos frequentemente encontrados nas formulações de tintas à base de PU, encontram-se os pigmentos amarelos de monoazo, entre outros. Também é importante adicionar que não foi possível observar os picos do pigmento na região espectral entre 1000 e 200 cm^{-1} , possivelmente por conta de que essa região apresenta picos de baixa intensidade e que, provavelmente, foram mascarados pela fluorescência da amostra. Na Figura 32, é possível ver a estrutura química do pigmento amarelo PY74.

Figura 32 - Estrutura química do pigmento amarelo 74 (PY74)



Fonte: (SCHERRER et al., 2009)

Figura 33 - Espectros A) FTIR e B) Raman da amostra P4



Nos últimos anos uma ampla gama de revestimentos à base de uretanos se tornou disponível no mercado e vernizes de poliuretano de alto módulo são usados em móveis e aplicações marítimas (BRYDSON, 2017). Estes revestimentos possuem excelentes propriedades de adesão a uma ampla variedade de materiais e são adequados para usos ao ar livre e usos marítimos, como acabamentos de madeira para barcos, dentre outras aplicações, devido à sua boa resistência às intempéries (BILLMEYER JR, 1984). Portanto, não é estranha a presença destes materiais no ambiente marinho, em razão do seu vasto uso em aplicações marítimas e em revestimentos de edifícios, bem como em residências próximas à área de estudo, onde esses revestimentos entram, da mesma forma que as resinas alquídicas

mencionadas anteriormente.

4.2.2.4.8 Amostras P6, P7 e P11 caracterizadas por FTIR, Raman e DSC

Outro grupo importante de polímeros encontrado foram os elastômeros termoplásticos de borracha (TPR). As amostras P6 e P11 foram identificadas visualmente como partículas de borracha de pneu e a P7 como partícula de borracha na cor branca. As análises por FTIR demonstraram que realmente existe uma predominância de bandas características de partículas de borracha nos espectros, indicando que provavelmente as amostras P6 e P11 sejam borrachas de pneu e que a amostra P7 poderia ser um tipo de composto borracha diferente (baseado nas características morfológicas obtidas). Porém, a composição exata destas amostras é desconhecida e análises adicionais seriam necessárias, já que, geralmente, estes compostos de borracha apresentam composições misturadas de polímeros e outros aditivos. Em geral, a composição exata da borracha é desconhecida mas, uma borracha típica de pneu inclui uma mistura de borracha natural (normalmente poliisopreno) e sintética (copolímero de estireno butadieno (SBR), polibutadieno), além de compostos de enchimento de reforço (negro de fumo, sílica e giz), amaciante (óleo ou resina), agentes de vulcanização (enxofre e óxido de zinco), entre outros aditivos, como conservantes, dessecantes e plastificantes (BAENSCH-BALTRUSCHAT et al., 2020; SCURACCHIO; WAKI; DA SILVA, 2007). O processo de vulcanização é comum nas borrachas, uma vez que transforma as suas propriedades plásticas, elimina sua sensibilidade ao calor e lhe concede um corpo elástico capaz de sofrer deformação mesmo em condições extremas de temperatura (DALL'ANTONIA et al., 2009)

Quando foram comparados os espectros obtidos com espectros de borracha obtidos em outros estudos (DALL'ANTONIA et al., 2009; KARABORK; PEHLIVAN; AKDEMIR, 2014; ROZMAN et al., 2021) foi possível conferir a presença das principais bandas que caracterizam os compostos de borracha. Nesse contexto, as bandas de absorvância na região entre 1500 e 800 cm^{-1} são atribuídas aos componentes elastoméricos, SiO_2 e negro de fumo, enquanto a região entre 800 e 400 cm^{-1} mostra as bandas das ligações de enxofre (COLOM et al., 2016). No espectro da Figura 35, são observadas as seguintes bandas: a banda em 2955 cm^{-1} , relacionada ao alongamento C-H do carbono olefínico; as bandas em 2920 e 2849 cm^{-1} , atribuídas à vibração de alongamento C-H; e as bandas em 1464 e 1375

cm^{-1} , associadas ao alongamento $-\text{CH}_2-$ e flexão simétrica $-\text{CH}_3$ respectivamente. Também pode aparecer uma banda em torno de 1548 cm^{-1} que pode ser atribuída ao alongamento $\text{C}=\text{C}$ (DALL'ANTONIA et al., 2009) ou à ligação $\text{C}-\text{S}$ em borrachas vulcanizadas (KARABORK; PEHLIVAN; AKDEMIR, 2014). A banda em 1259 cm^{-1} tem duas possíveis atribuições: a deformação angular fora do plano do grupo $-\text{CH}_2$ (DALL'ANTONIA et al., 2009) ou o alongamento $\text{C}-\text{O}$, em razão do grupo éster do estearato de zinco, formado durante a vulcanização (SANTOS et al., 2012). A banda em 1158 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação $\text{C}-\text{N}$ da tioamida, formada pela presença do acelerador de vulcanização monossulfeto de tetrametiluram (TMTM) (SANTOS et al., 2012). Já a banda ampla em 1038 cm^{-1} é atribuída ao alongamento $\text{C}-\text{C}$ do negro de fumo e a banda em 721 cm^{-1} resulta da deformação fora do plano do $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (COLOM et al., 2016).

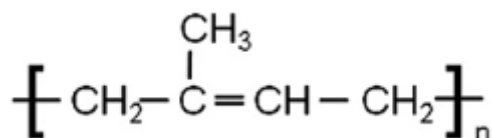
A respeito do espectro Raman (Figura 35), nas amostras P6 e P11 só foram identificadas duas bandas amplas em 1579 e 1336 cm^{-1} . Presume-se que estas se devem ao alongamento $\text{C}-\text{C}$ do negro de fumo presente na composição da borracha, mascarando a identidade do polímero, caso que já foi relatado por outros estudos (LENZ et al., 2015; MUNNO et al., 2020). O composto negro de fumo, identificado pelos espectros Raman das amostras P6 e P11, é adicionado em 22 - 40 % como enchimento de reforço e também para tornar o pneu resistente a UV (KOLE et al., 2017). Ademais, o negro de fumo é o único material barato que reforça todas as três propriedades importantes do pneu: resistência a tração, ao rasgo e à abrasão (BILLMEYER JR, 1984). Como foi dito, os aditivos podem mascarar o polímero e o negro de fumo não é uma exceção, uma vez que mascara a identidade do polímero da borracha devido ao alto teor (22 – 40 %) presente nos pneus, tornando-se um problema para a identificação de partículas de borracha de cor escura (MUNNO et al., 2020), e dificultando a aplicação de métodos espectroscópicos baseados em análises de partícula única (KOLE et al., 2017).

Como complemento dos resultados espectroscópicos, na análise DSC da amostra P7 foram encontradas T_g diferentes, sendo duas delas bem baixas, em aproximadamente -50 °C e -18 °C, e uma outra mais alta, em aproximadamente 8 °C, além de um pico endotérmico com uma T_f em 171 °C. Nesse contexto, e considerando que o FTIR sugere compostos de borracha, poderíamos atribuir a T_g em -50 °C a esses compostos. Já as T_g em -18 °C e 8 °C e T_f em 171 °C são características e estão relacionadas ao PP (BILLMEYER JR, 1984). Neste caso, o PP pode apresentar diferentes valores de T_g , dependendo do arranjo da cadeia

polimérica e, assim, a T_g em $-18\text{ }^\circ\text{C}$ estaria relacionada ao PP sindiotático e a T_g em $8\text{ }^\circ\text{C}$ ao PP isotático (BILLMEYER JR, 1984). Por conseguinte, a combinação destas análises sugere que o material polimérico que estaria presente na amostra P7 é uma borracha termoplástica do tipo EPM ou EPDM, já que há PP na composição e a T_g deste tipo de elastômero se encontra em uma faixa entre -30 a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, conforme a composição e a porcentagem de PP presente no material (SATALOFF; JOHNS; KOST, 1981). No entanto, não se descarta a presença de outro material de borracha, uma vez que a T_g em $-18\text{ }^\circ\text{C}$ também poderia ser atribuída ao polibutadieno, composto que também é utilizado na fabricação de borrachas termoplásticas. Além disso, a T_g em $-50\text{ }^\circ\text{C}$ também poderia ser por conta do SBR, que é compatível com outros elastômeros principais e pode ser usado em misturas (MORTON, 1987). Como já foi mencionado, as composições das borrachas são variadas podendo apresentar T_g em faixas bem amplas.

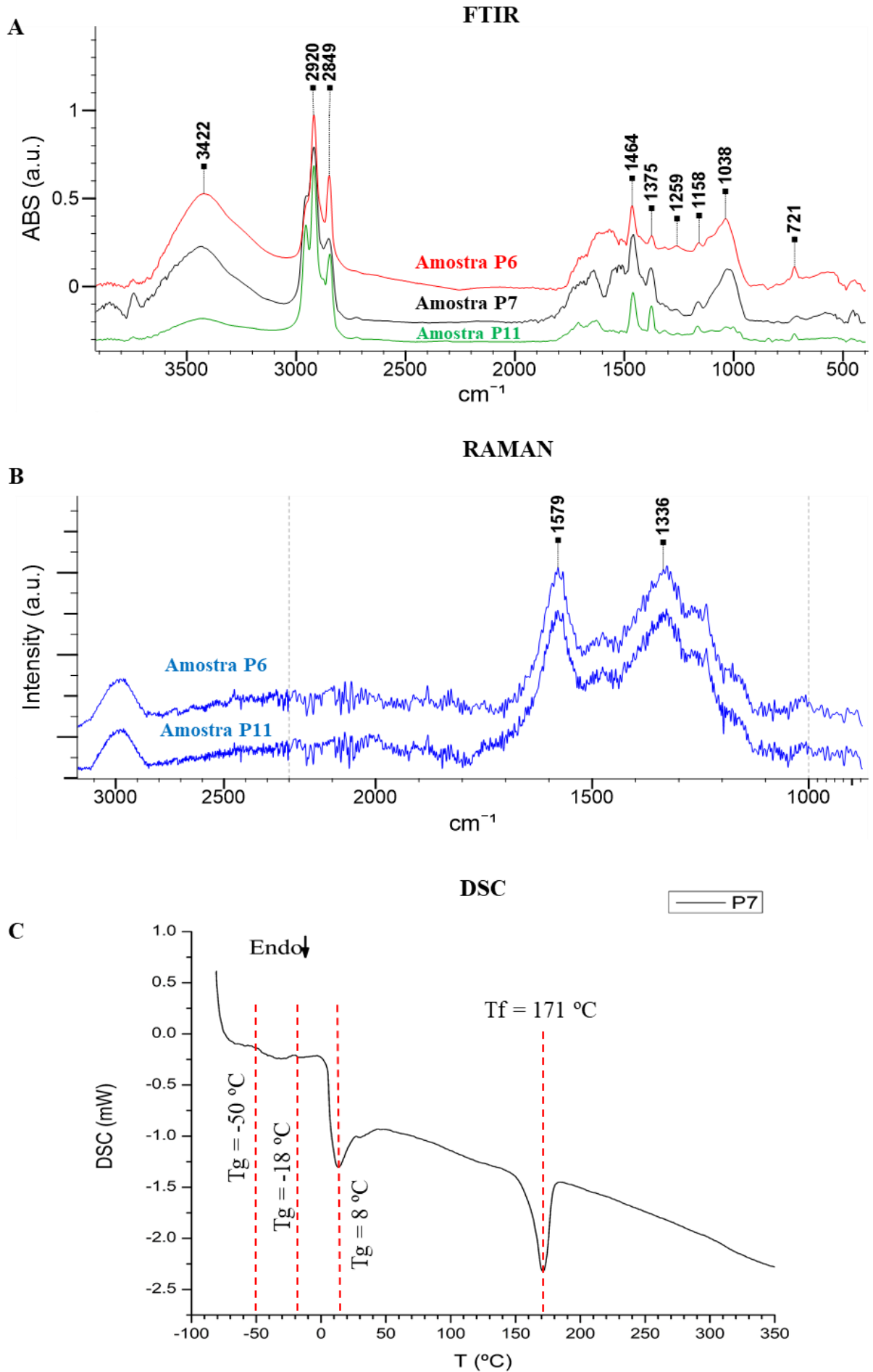
As borrachas de isopreno e SBR apresentam boa resistência à abrasão e, no caso do isopreno, ele pode ser natural ou sintético, sendo que o isopreno sintético é derivado do petróleo, utilizado na produção de poli-isopreno, um polímero sintético que apresenta estruturas quase idênticas às da borracha natural, sendo preferido por exibir maior limpeza e uniformidade (BILLMEYER JR, 1984). A estrutura da unidade de repetição pode ser vista na Figura 34. Seu desenvolvimento e uso em todos os setores do mercado levaram a uma ampla gama de aplicações que abrangem bens de consumo (incluindo calçados), produtos industriais, construção, cobertura e modificação de asfalto, produtos automotivos, que são um dos que apresentam maior demanda, entre outros (BRYDSON, 2017).

Figura 34 - Unidade de repetição de poli-isopreno



Fonte: adaptado de (KIND; HULL, 2012)

Figura 35 - Espectros das amostras P6, P7 e P11 onde A) FTIR, B) Raman e C) DSC

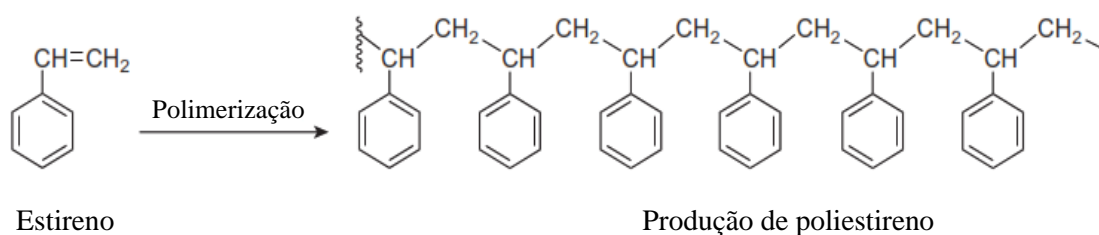


O setor automotivo é um dos setores de maior demanda das borrachas termoplásticas, uma vez que é muito utilizado na fabricação de pneus. Nesse contexto, vários estudos sugerem que o desgaste dos pneus dos automóveis devido à abrasão mecânica do contato entre a superfície da estrada e os pneus é uma importante fonte de MPs no meio ambiente (ALEXANDROVA; KALOUSH; ALLEN, 2007; KOLE et al., 2017). A quantidade e o tamanho das partículas liberadas dependem de fatores como o clima (temperatura), superfície da estrada, velocidade de direção e natureza do contato (rolamento ou escorregamento), assim como a composição e a estrutura do pneu (ALEXANDROVA; KALOUSH; ALLEN, 2007). O contato entre o pneu e a estrada causa cisalhamento e calor no pneu, resultando na emissão de partículas comparativamente maiores e partículas submicrométricas respectivamente. Porém, além de pneus de veículos rodoviários, desgaste semelhante é liberado para o meio ambiente por aviões, escavadeiras, pás, bicicletas, correias transportadoras, grama artificial, pneus triturados usados em pistas de corrida, tapetes de borracha, pastilhas de freio de automóveis, etc. (KOLE et al., 2017). As partículas de desgaste dos pneus se dispersam no meio ambiente principalmente por vias como a dispersão no ar de partículas pequenas, enquanto as partículas maiores depositadas na superfície da estrada ficam sujeitas ao transporte pelo escoamento da água da chuva para o solo, esgotos e/ou águas superficiais (KOLE et al., 2017), podendo entrar e se acumular na água do mar, expondo os organismos aquáticos ao seu consumo.

4.2.2.4.9 Amostra P9 caracterizada por FTIR e Raman

Os fragmentos brancos da amostra P9, mediante sua textura e aparência, foram identificados visualmente como isopor ou poliestireno. Além disso, o FTIR e o Raman confirmaram essa informação, quando comparados com espectros de outros estudos (CHÉRCOLES ASENSIO et al., 2009; DEHAUT et al., 2016; ZHAO et al., 2017). Na Figura 37, observam-se os espectros, cuja intensidade dos picos é fraca devido a pouca quantidade de amostra, porém, foi possível confirmar a presença de espuma de poliestireno (PS), conhecida comercialmente como isopor. O PS é um polímero aromático feito do monômero estireno, que apresenta uma estrutura de repetição simples e linear, conforme a Figura 36, e que pertence à família dos termoplásticos (BRYDSON, 2017). O PS pode ser duro e transparente, como o vidro, ou espumado e expandido em um material isolante macio e branco, e isso depende da forma como ele é polimerizado (BRYDSON, 2017).

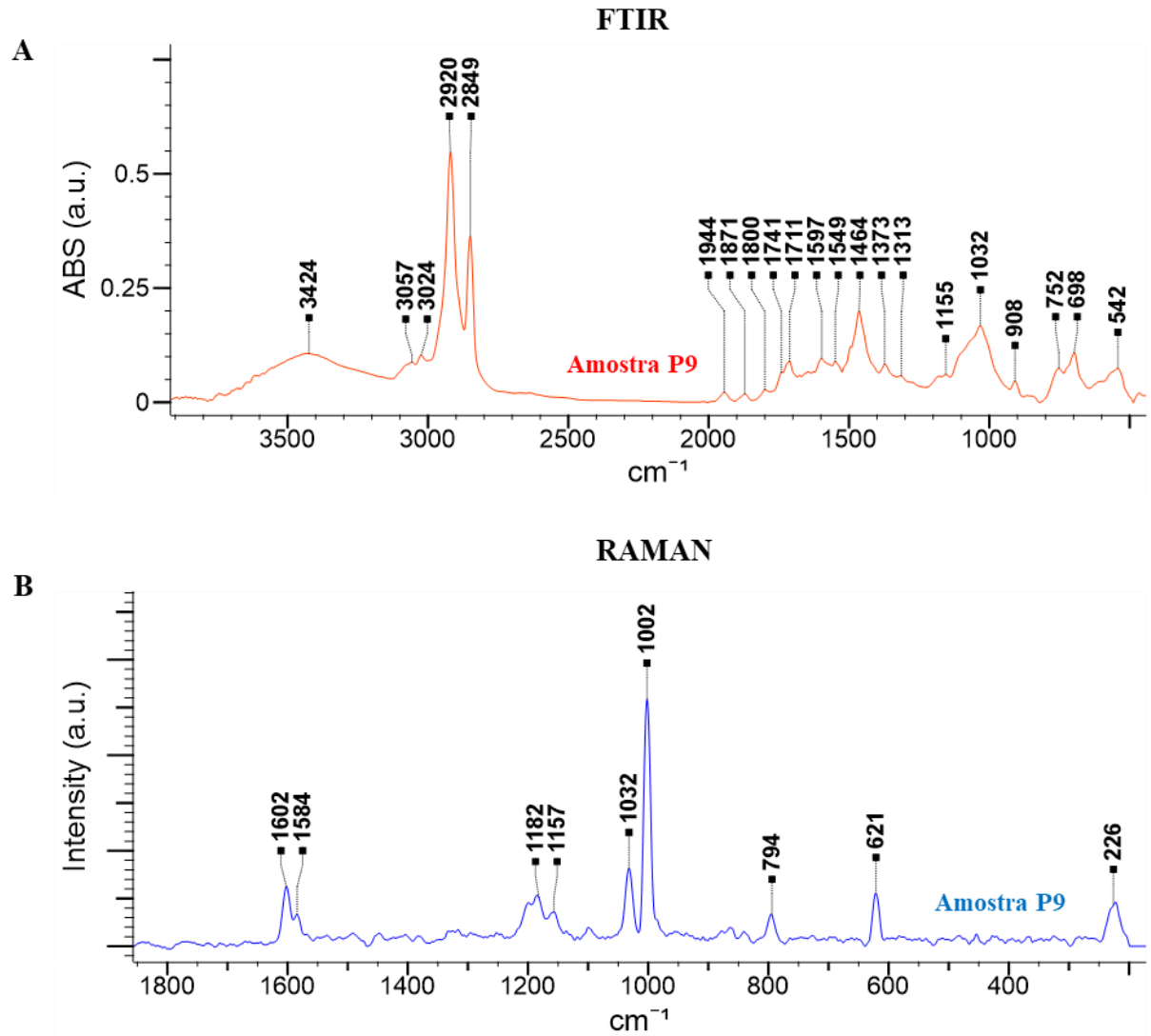
Figura 36 - Estrutura de repetição linear do Poliestireno



Fonte: adaptado de (BRYDSON, 2017)

No espectro FTIR da Figura 37, as bandas características do PS, mesmo pouco intensas, que permitiram confirmar a identidade do polímero são as seguintes: 3057 e 3024 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento $=\text{C-H}$ do anel aromático; as duas bandas em 2920 e 2849 cm^{-1} , associadas ao alongamento simétrico e assimétrico $-\text{CH}_2-$; os harmônicos que aparecem em 1944, 1871, 1800 e 1741 cm^{-1} , relacionados à presença de anéis aromáticos monossustituídos; as bandas em 1597, 1549 e 1463 cm^{-1} resultantes das vibrações de alongamento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático. Além disso, foram observadas: duas bandas em 1373 e 1313 cm^{-1} , causadas pelas vibrações de flexão simétrica e assimétrica no plano das ligações C-H ($-\text{CH}_2-$); bandas em 1155 e 1032 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de flexão no plano do $=\text{C-H}$; vibrações em 908 e 752 cm^{-1} , em razão da flexão fora do plano do $=\text{C-H}$ e as últimas bandas em 698 e 542 cm^{-1} , relacionadas à flexão fora do plano do anel aromático (CHÉRCOLES ASENSIO et al., 2009). Também foram constatadas as bandas em 3424 cm^{-1} e 1711 cm^{-1} , referentes à hidroxila e à carbonila, respectivamente, indicando a presença de água do meio e a possível oxidação do PS intemperizado (WANG et al., 2017). Ademais, o espectro Raman também exibiu alta concordância com o espectro de referência do PS utilizado em outros estudos (DEHAUT et al., 2016; ZHAO et al., 2017). Sendo assim, as faixas de banda espectral que foram adequadas para detectar o PS são as bandas correspondentes às vibrações da cadeia do anel aromático, sendo as bandas em 1584 e 1602 cm^{-1} pertencentes às vibrações de flexão e as bandas em 1002 e 1032 cm^{-1} referentes às vibrações de alongamento do anel (KÄPPLER et al., 2016).

Figura 37 - Espectros FTIR e Raman da amostra P9

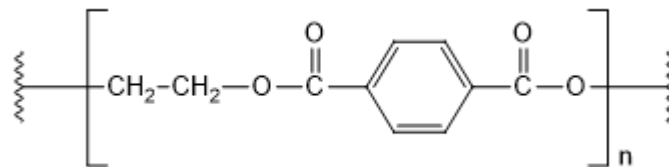


De acordo com Brydson (2017), o principal campo de aplicação do PS em todo o mundo é a embalagem, correspondendo a mais da metade do mercado, sendo usado em potes termoformados, bandejas e pacotes de uso único. Além disso, o PS é amplamente utilizado como material moldado por injeção ou extrusão devido ao seu baixo custo e ao fato de exibir muitas propriedades desejáveis, como boa moldabilidade e estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade, boas propriedades de isolamento elétrico e resistência química razoável (BRYDSON, 2017). Porém, o PS possui baixa biodegradabilidade e não é amplamente reciclado, aumentando assim a sua persistência ambiental.

4.2.2.4.10 Amostras P12 e P13 caracterizadas por espectroscopia Raman

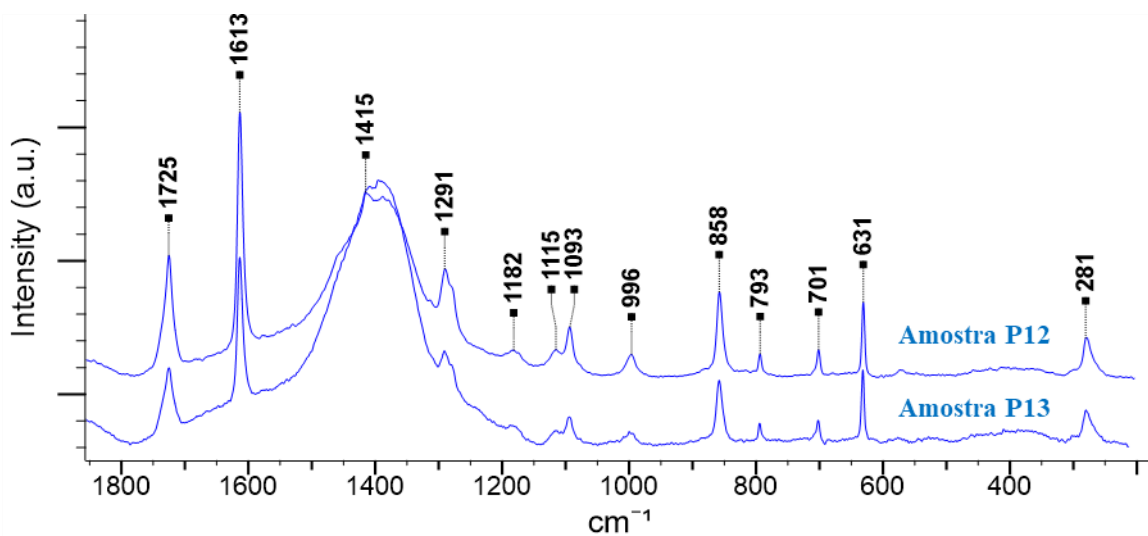
Para finalizar, tem-se o grupo de partículas que foram identificadas como fibras têxteis. As amostras P12 e P13 foram classificadas visualmente como fibras transparentes e vermelhas de náilon, no entanto, as análises Raman determinaram que ambas as amostras eram fibras de poliéster, especificamente poli (Tereftalato de etileno) (PET). Esse fato foi confirmado comparando o espectro da amostra com o espectro do PET da base de dados de espectros Raman dos autores DONG et al. 2020, e com espectros de outros estudos realizados (KÄPPLER et al., 2015). O PET é um termoplástico produzido a partir da reação de policondensação de etilenoglicol com um ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila, na presença de um catalisador e estabilizador (BRYDSON, 2017). Pode ser conferida na Figura 38 a unidade de repetição do PET, e na Figura 39 podem ser observados os espectros Raman obtidos das amostras.

Figura 38 - Unidade de repetição do PET



Fonte: Wiley's KnowItAll Software

Figura 39 - Espectros Raman das amostras P12 e P13



Nesse contexto, as principais bandas observadas nos dois espectros Raman, e que

permitiram identificar a amostra, são: a banda em 1725 cm^{-1} , referente à vibração de alongamento da carbonila (C=O) no grupo éster; a banda em 1613 cm^{-1} , relacionada à vibração de flexão aromática do grupo fenilo; a banda em 1291 cm^{-1} característica da vibração de alongamento C-O-C do grupo éster; e as duas bandas em 793 e 858 cm^{-1} , associadas à deformação fora do plano do anel aromático (DONG et al., 2020b; ZHAO et al., 2017). Além do mais, nesses espectros Raman é possível observar uma alta fluorescência na região compreendida entre 1375 cm^{-1} até uns 1500 cm^{-1} , aproximadamente, devido à presença do vidro da lâmina de microscopia utilizada na análise, quase mascarando completamente um pequeno pico em 1415 cm^{-1} . No caso destas amostras, não foi possível realizar as análises no FTIR por conta da pouca quantidade de partículas da amostra, o que impossibilitou o preparo da pastilha de KBr.

Tradicionalmente, o PET tem sido usado na produção de fibras para produtos têxteis, películas para embalagens de alimentos e, recentemente, como material de embalagem de garrafas de bebidas carbonatadas, devido às baixas taxas de difusão de dióxido de carbono e água (BRYDSON, 2017). As fibras têxteis de PET são utilizadas para a fabricação de diversos tecidos como roupas, lençóis e produtos como carpetes, airbags, reforços para pneus, malas e mochilas, entre outros. Nesse contexto, a demanda de poliéster ultrapassou a de algodão em 2002 (CARMICHAEL, 2015). A lavanderia doméstica está se convertendo em uma fonte potencialmente importante para a liberação de microfibras em ambientes aquáticos, já que um único item de vestuário pode liberar milhões de fibras durante a lavagem (ROSS et al., 2021; ZAMBRANO et al., 2019). Estas fibras entram no ambiente marinho principalmente pelos esgotos domésticos contaminados com fibras sintéticas dessas lavagens e através dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais, já que, devido ao seu pequeno tamanho, passam através dos filtros (BROWNE et al., 2011). Isto mostra o papel relevante que os têxteis, a lavanderia e as descargas de águas residuais têm na contaminação por MPs nos oceanos do mundo (ROSS et al., 2021).

4.3 Outras considerações e sugestões

Na fase de identificação, ressaltamos que mudanças de intemperismo na superfície dos MPs podem dificultar sua identificação por FTIR ou Raman, mas também permitem caracterizar os processos de transporte e destino de MPs no ambiente, relatando mudanças

dependentes do tempo nas propriedades espectrais dos materiais (BRANDON; GOLDSTEIN; OHMAN, 2016). Nesse contexto, Ross *et al* (2021) realizou estudos de intemperismo controlado durante um ano em um laboratório de amostras comerciais de poliéster, observando mudanças graduais dependentes do tempo nos espectros de infravermelho, o que permitiu desenvolver uma métrica quantitativa para informar sobre a distribuição, o destino e a fonte dessas fibras. Assim, é importante criar bases de dados com espectros de amostras “envelhecidas” somadas a bases de dados de amostras “não envelhecidas” para comparar e determinar os tempos de residência de materiais MPs no ambiente com a finalidade de se obter cada vez mais informações comprovadas.

É importante salientar que não foi possível identificar quimicamente 3 partículas mediante análise Raman, porque se obteve um sinal Raman de baixa qualidade. Os principais fatores que podem ter influenciado são: a fluorescência produzida por compostos orgânicos adsorvidos na superfície da partícula (o que é comum em amostras ambientais), a presença de aditivos ou pigmentos, polímeros envelhecidos ou pela luminescência do vidro da lâmina, que mascara o sinal Raman (efeito observado na faixa de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ das amostras P12, P13 e P14). A quantidade de amostra também é um fator importante. Além disso, quanto menor o tamanho da partícula, mais difícil sua identificação, devido à diminuição das características morfológicas da partícula. Ademais, a espectroscopia Raman proporciona melhor resposta para ligações simétricas não polares (LENZ *et al.*, 2015). Entretanto, para a obtenção de espectros de melhor qualidade, sugere-se fazer um pré-tratamento da amostra para deixá-la o mais limpa possível, mudar as configurações, como a potência do laser, número e duração das acumulações e repetições, a fim de se alcançar um melhor sinal, já que com a variedade de polímeros existentes, podem ser necessárias configurações diferentes para cada amostra ou partícula. É importante se atentar ao cuidado de não expor a partícula a energias de laser muito altas e nem por muito tempo, porque isso pode destruí-la.

Houve uma discrepância entre as partículas identificadas visualmente e as identificadas quimicamente devido à grande diversidade de materiais semelhantes em textura e aparência sendo confundidos visualmente, o que vem reforçar a necessidade de análises complementares de identificação química para a obtenção de informações substanciais que permitam identificar com clareza o material, evitando assim conclusões equivocadas devido a interferências.

Como visto, uma grande variedade de polímeros diferentes foi encontrada na área de estudo e são várias as fontes que podem contribuir para a entrada desses MPs no meio ambiente. Entre essas fontes, encontram-se: descarte de resíduos, emissões de canteiros de obras, abrasão de pneus, abrasão de polímeros e betume no asfalto, deriva de materiais de esportes e parques infantis, materiais de embalagens, marcações rodoviárias e fibras de têxteis (ANGER et al., 2018). Muitas dessas fontes requerem pesquisas mais exaustivas ou investigações mais detalhadas para fornecer informações que permitam estabelecer medidas de remediação ou contenção efetivas contra a contaminação por MPs.

5 CONCLUSÕES

Confirmou-se a presença de partículas plásticas nas águas superficiais da costa da cidade de Fortaleza, encontrando-se partículas microplásticas na faixa de tamanho de 4 μ m a 5 mm, sendo as fibras e fragmentos com 57% e 36,2%, respectivamente, as partículas mais abundantes. Quanto à cor, observou-se que a maioria das partículas apresentou suas cores originais, demonstrando que o tempo de residência dos MPs no ambiente marinho é relativamente recente, porém, pesquisas adicionais sobre mudanças relacionadas ao intemperismo de MPs serão indispensáveis na descoberta de aspectos como origem, transporte e destino desses MPs no meio ambiente. Também se destaca a importância da caracterização morfológica das partículas, uma vez que este parâmetro poderia ajudar no monitoramento de poluentes orgânicos persistentes no ambiente marinho.

Identificou-se quimicamente por FTIR e Raman uma grande variedade de polímeros através da comparação de faixas espectrais com polímeros de referência. Dessa forma, o PE, o PP, a PA, e o PS entram no ambiente marinho principalmente por detritos de embalagens de alimentos, bandejas, recipientes, adesivos, produtos de higiene pessoal, pacotes de uso único e outros produtos de uso doméstico. As fibras de PET e PA (náilon) entram principalmente através do esgoto doméstico, contaminado com fibras de lavagens de roupas, lençóis e produtos como carpetes e através dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais, já que são muito utilizados na fabricação de tecidos. No caso das resinas alquídicas e de PU, uma das fontes principais de entrada são partículas de desgaste de revestimento de superfícies por abrasão, provenientes de embarcações, do desgaste de marcações rodoviárias e revestimentos de edifícios comerciais e residências localizados perto da zona costeira, uma vez que são amplamente usados na fabricação de tintas, vernizes e lacas. Já as partículas de borracha, entram principalmente por desgaste dos pneus dos automóveis que transitam perto da zona, além do desgaste de coberturas e modificação de asfalto, bicicletas, correias transportadoras, grama artificial, pneus triturados usados em pistas de corrida, pastilhas de freio de automóveis, entre outros. As principais vias de dispersão dessas partículas MPs no meio ambiente são o ar, ventos, correntes e tempestades, transporte pelo escoamento da água da chuva para o solo, esgotos e/ou águas superficiais, podendo entrar e se acumular na água do mar, expondo os organismos aquáticos ao consumo.

Portanto, a princípio, é possível inferir que as principais fontes de entrada de

detritos plásticos no ambiente marinho da costa de Fortaleza são atividades antrópicas como recreação, navegação/pesca, domésticas e atividades industriais/portuárias. Ainda assim, muitas dessas fontes precisam de pesquisas mais exaustivas para fornecer informações que permitam estabelecer medidas de remediação ou contenção efetivas contra a contaminação por MPs.

REFERÊNCIAS

- AL-MALACK, Muhammad H.; SHEIKHELDIN, Sami Y. Effect of solar radiation on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes. **Water Research**, [s. l.], v. 35, n. 14, p. 3283–3290, 2001.
- ALEXANDROVA, Olga; KALOUSH, Kamil E.; ALLEN, Jonathan O. Impact of asphalt rubber friction course overlays on tire wear emissions and air quality models for Phoenix, Arizona, Airshed. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, Washington, DC, v. 2011, n. 1, p. 98–106, 2007.
- ALOMAR, Carme; ESTARELLAS, Fernando; DEUDERO, Salud. Microplastics in the mediterranean sea: deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. **Marine Environmental Research**, Palma de Mallorca, v. 115, p. 1–10, 2016.
- ANDRADY, Anthony L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, Raleigh, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011.
- ANGER, Philipp M.; VON DER ESCH, Elisabeth; BAUMANN, Thomas; ELSNER, Martin; NIESSNER, Reinhard; IVLEVA, Natalia P. Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Munich, v. 109, p. 214–226, 2018.
- ANGHELONE, Marta; JEMBRIH-SIMBÜRGER, Dubravka; SCHREINER, Manfred. Identification of copper phthalocyanine blue polymorphs in unaged and aged paint systems by means of micro-Raman spectroscopy and Random Forest. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Vienna, v. 149, p. 419–425, 2015.
- ARTHUR, Courtney; BAKER, Joel; BAMFORD, Holly (eds). 2009. Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris. Sept 9-11, 2008. **NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30**. Washington, DC. Disponível em: www.MarineDebris.noaa.gov.
- ARVANITOYANNIS, Ioannis S.; BOSNEA, Loulouda. Migration of substances from food packaging materials to foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Volos, v. 44, n. 2, p. 63–76, 2004.
- AUTA, H. S.; EMENIKE, C. U.; FAUZIAH, S. H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. **Environment International**, Kuala Lumpur, v. 102, p. 165–176, 2017.
- AVIO, Carlo Giacomo; GORBI, Stefania; REGOLI, Francesco. Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, Ancona, v. 128, p. 2–11, 2017.
- BAENSCH-BALTRUSCHAT, Beate; KOCHER, Birgit; STOCK, Friederike; REIFFERSCHIED, Georg. Tyre and road wear particles (TRWP) - a review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment. **Science of The Total Environment**, Koblenz, v. 733, n. 137823, p. 1-19, 2020.

- BAKIR, Adil; ROWLAND, Steven J.; THOMPSON, Richard C. Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, Plymouth, v. 64, n. 12, p. 2782–2789, 2012.
- BARRA, Guilherme M. O.; ROEDER, Jerusa; SOLDI, Valdir; PIRES, Alfredo T. N.; AGNELLI, José A. M. Blendas de poliamida 6/elastômero: propriedades e influência da adição de agente compatibilizante. **Polímeros**, Florianópolis, v. 13, n. 2, p. 95–101, 2003.
- BELL, Steven E. J.; FIDO, Louise A.; SPEERS, S. James; ARMSTRONG, W. James; SPRATT, Sharon. Forensic analysis of architectural finishes using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, part I: the resin bases. **APPLIED SPECTROSCOPY**, Carrickfergus, v. 59, n. 11, p. 1333-1339, 2005.
- BERTOLDI, Crislaine; LARA, Larissa Z.; MIZUSHIMA, Fernanda A. de L.; MARTINS, Fernanda C. G.; BATTISTI, Matheus A.; HINRICHS, Ruth; FERNANDES, Andreia N. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. **Science of The Total Environment**, Porto Alegre, v. 759, n. 143503, p. 1-12, 2021.
- BILLMEYER JR, Fred W. **Textbook of polymer science**. 3 ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- BITTER, Hajo; LACKNER, Susanne. Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC). **Chemical Engineering Journal**, Darmstadt, v. 423, n. 129941, p. 1-7, 2021.
- BLEDZKI, Andrzej Korneliusz K.; GASSAN, Jochen. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, Kassel, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- BRANDON, Jennifer; GOLDSTEIN, Miriam; OHMAN, Mark D. Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. **Marine Pollution Bulletin**, San Diego, v. 110, n. 1, p. 299–308, 2016.
- BROWNE, Mark Anthony; CRUMP, Phillip; NIVEN, Stewart J.; TEUTEN, Emma; TONKIN, Andrew; GALLOWAY, Tamara; THOMPSON, Richard. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 21, p. 9175–9179, 2011.
- BRYDSON, John A. **Brydson's plastics materials**. 8. ed. Oxford: Matthew Deans, 2017.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.
- CARMICHAEL, Alasdair. Man-made fibers continue to grow. **Textile World**, 2015. Disponível em: <https://www.textileworld.com/textile-world/fiber-world/2015/02/man-made-fibers-continue-to-grow/>.
- CARPENTER, Edward J.; ANDERSON, Susan J.; HARVEY, George R.; MIKLAS, Helen P.; PECK, Bradford B. Polystyrene spherules in coastal waters. **Science**, Massachusetts, v. 178, n. 4062, p. 749–750, 1972.

- CARVALHO, Diego Gomes De; BAPTISTA NETO, José Antonio. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Ocean & Coastal Management**, Niterói, v. 128, p. 10–17, 2016.
- CASTRO, Rebeca Oliveira; SILVA, Melanie Lopes Da; ARAÚJO, Fábio Vieira De. Review on microplastic studies in Brazilian aquatic ecosystems. **Ocean & Coastal Management**, Niterói, v. 165, p. 385–400, 2018.
- CAVALCANTE, Rivelino M.; ANDRADE, Márcia V. F. De; MARINS, Rozane V.; OLIVEIRA, Lincoln D. M. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. **Microchemical Journal**, Fortaleza, v. 96, n. 2, p. 337–343, 2010.
- CAVALCANTE, Rivelino M.; PINHEIRO, Lidriana S.; TEIXEIRA, Carlos E. P.; PAIVA, Barbara P.; FERNANDES, Gabrielle M.; BRANDÃO, Daysiane B.; FROTA, Felipe F.; SILVA FILHO, Francisco J. N.; SCHETTINI, Carlos A. F. Marine debris on a tropical coastline: abundance, predominant sources and fate in a region with multiple activities (Fortaleza, Ceará, northeastern Brazil). **Waste Management**, Fortaleza, v. 108, p. 13–20, 2020.
- CHARDON, Fabien; DENIS, Maxinne; NEGRELL, Claire; CAILLOL, Sylvain. Hybrid alkyds, the glowing route to reach cutting-edge properties? **Progress in Organic Coatings**, Montpellier, v. 151, n. 106025, p. 1-25, 2021.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 352–418, 2007.
- CHÉRCOLES ASENSIO, Ruth; MOYA, Margarita San Andrés; DE LA ROJA, José Manuel; GÓMEZ, Marisa. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Madrid, v. 395, n. 7, p. 2081–2096, 2009.
- COLE, Matthew; LINDEQUE, Pennie; HALSBAND, Claudia; GALLOWAY, Tamara S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 62, n. 12, p. 2588–2597, 2011.
- COLOM, X.; FALIQ, Anwar; FORMELA, K.; CAÑAVATE, J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 52, p. 200–208, 2016.
- COLTON, John B.; FREDERICK, D. Knapp; BRUCE, R. Burns. Plastic particles in surface waters of the Northwestern Atlantic. **Science**, [s. l.], v. 185, n. 4150, p. 491–497, 1974.
- COPPOCK, Rachel L.; COLE, Matthew; LINDEQUE, Penelope K.; QUEIRÓS, Ana M.; GALLOWAY, Tamara S. A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 230, p. 829–837, 2017.
- DALL'ANTONIA, Ana C.; MARTINS, Maria A.; MORENO, Rogério M. B.; MATTOSO,

Luiz H. C.; GONGALVES, Paulo S.; JOB, Aldo E. Mechanical and thermal characterization of compounds of natural rubber of the clones: GT 1, IAN 873, PB 235 and RRIM 600.

Polimeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 63–71, 2009.

DANTAS, Natália C. F. M.; DUARTE, Oscar S.; FERREIRA, Wellington C.; AYALA, Alejandro P.; REZENDE, Carla F.; FEITOSA, Caroline V. Plastic intake does not depend on fish eating habits: identification of microplastics in the stomach contents of fish on an urban beach in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Fortaleza, v. 153, n. 110959, p. 1-8, 2020.

DEFEYT, Catherine; LANGENBACHER, Julia; RIVENC, Rachel. Polyurethane coatings used in twentieth century outdoor painted sculptures. part I: comparative study of various systems by means of ATR-FTIR spectroscopy. **Heritage Science**, Liège, v. 5, n. 1, p. 11, 2017.

DEHAUT, Alexandre et al. Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 215, p. 223–233, 2016.

DEYAB, M. A.; MELE, Giuseppe; AL-SABAGH, A. M.; BLOISE, Ermelinda; LOMONACO, Diego; MAZZETTO, Selma E.; CLEMENTE, Claudenilson D. S. Synthesis and characteristics of alkyd resin/M-porphyrins nanocomposite for corrosion protection application. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 105, p. 286–290, 2017.

DONG, Mingtan; ZHANG, Qiaoqiao; XING, Xinli; CHEN, Wei; SHE, Zhenbing; LUO, Zejiao. A Raman database of microplastics weathered under natural environments. **Science of The Total Environment**, Wuhan, v. 739, n. 139990, 2020. a.

DONG, Mingtan; ZHANG, Qiaoqiao; XING, Xinli; CHEN, Wei; SHE, Zhenbing; LUO, Zejiao. Raman spectra and surface changes of microplastics weathered under natural environments. **Science of The Total Environment**, Wuhan, v. 739, n. 139990, p. 1-9, 2020. b.

DÖNMEZ ÇAVDAR, Ayfer; TOMAK, Eylem D.; BORAN TORUN, Sevda; ARPACI, Sebnem S. Accelerated weathering resistance of high-density polyethylene composites reinforced with microcrystalline cellulose and fire retardants. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 102282, p. 1-9, 2021.

ENGLER, Richard E. The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 46, n. 22, p. 12302–12315, 2012.

FORMELA, Krzysztof; WOŁOSIAK, Magdalena; KLEIN, Marek; WANG, Shifeng. Characterization of volatile compounds, structural, thermal and physico-mechanical properties of cross-linked polyethylene foams degraded thermo-mechanically at variable times. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 134, p. 383–393, 2016.

FOTI, Dafni; PASSIALIS, Costas; VOULGARIDIS, Elias; ADAMOPOULOS, Stergios. Water repellency of cellulosic fibrous mats impregnated with organic solutions based on recycled polystyrene. **Journal of Renewable Materials**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 85–96, 2021.

FRED-AHMADU, Omowunmi H.; BHAGWAT, Geetika; OLUYOYE, Idowu; BENSON, Nsikak U.; AYEJUJO, Olusegun O.; PALANISAMI, Thavamani. Interaction of chemical contaminants with microplastics: principles and perspectives. **Science of the Total**

Environment, [s. l.], v. 706, n. 135978, p. 1-12, 2020.

GARCIA, Tatiane Martins; CAMPOS, Carolina Coelho; MOTA, Erika Maria Targino; SANTOS, Nívia Maria Oliveira; CAMPELO, Renata Pollyana de Santana; PRADO, Luana Catherine Gomes; MELO JUNIOR, Mauro; SOARES, Marcelo de Oliveira. Microplastics in subsurface waters of the western equatorial Atlantic (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, Fortaleza, v. 150, n. 110705, p. 1-6, 2020.

GARY, Bruno C.; COSTA, Amanda M.; BRAGIL, Alexandre F.; COSTA, Wanderley. **Estudo térmico do PEAD e PEBD através de análise térmica diferencial scanning calorimeter (DSC)**. [s. l.], 2018. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_20_BRUNO_C_GARY.pdf.

GESAMP, Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. **Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part 2 of a global assessment. Reports and Studies GESAMP**. London. Disponível em: <http://www.gesamp.org/site/assets/files/1275/sources-fate-and-effects-of-microplastics-in-the-marine-environment-part-2-of-a-global-assessment-en.pdf>.

GEWERT, Berit; PLASSMANN, Merle M.; MACLEOD, Matthew. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. **Environmental Science: Processes & Impacts**, Stockholm, v. 17, n. 9, p. 1513–1521, 2015.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 1-5, 2017.

GUO, Fei; WU, Fengchang; MU, Yunsong; HU, Yan; ZHAO, Xiaoli; MENG, Wei; GIESY, John P.; LIN, Ying. Characterization of organic matter of plants from lakes by thermal analysis in a N₂ atmosphere. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 1-7, 2016.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: a review. **Marine Pollution Bulletin**, Beijin, v. 142, p. 1–14, 2019.

HAHLADAKIS, John N.; VELIS, Costas A.; WEBER, Roland; IACOVIDOU, Eleni; PURNELL, Phil. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 344, p. 179–199, 2018.

HIDALGO-RUZ, Valeria; GUTOW, Lars; THOMPSON, Richard C.; THIEL, Martin. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 3060–3075, 2012.

HOLMES, Luke A.; TURNER, Andrew; THOMPSON, Richard C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. **Environmental Pollution**, Plymouth, v. 160, n. 1, p. 42–48, 2012.

HÜFFER, Thorsten; HOFMANN, Thilo. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 214, p. 194–201, 2016.

HÜFFER, Thorsten; WENIGER, Anne-Katrin; HOFMANN, Thilo. Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles. **Environmental Pollution**, Vienna, v. 236, p. 218–225, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **População estimada**. Fortaleza: IBGE, 2020. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ce/fortaleza/panorama>.

IBRAHIM, Khalid A.; ABU-SBEIH, Khaleel A.; AL-TRAWNEH, Ibrahem; BOURGHLI, Laurance. Preparation and characterization of alkyd resins of Jordan Valley tomato oil. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 22, n. 4, p. 553–558, 2014.

JOVIČIĆ, Mirjana; RADIČEVIĆ, Radmila; PAVLIČEVIĆ, Jelena; BERA, Oskar; GOVEDARICA, Dragan. Synthesis and characterization of ricinoleic acid based hyperbranched alkyds for coating application. **Progress in Organic Coatings**, Novi Sad, v. 148, n. 105832, p. 1-14, 2020.

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

KÄPPLER, Andrea; FISCHER, Dieter; OBERBECKMANN, Sonja; SCHERNEWSKI, Gerald; LABRENZ, Matthias; EICHHORN, Klaus Jochen; VOIT, Brigitte. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 408, n. 29, p. 8377–8391, 2016.

KÄPPLER, Andrea; WINDRICH, Frank; LÖDER, Martin G. J.; MALANIN, Mikhail; FISCHER, Dieter; LABRENZ, Matthias; EICHHORN, Klaus-Jochen; VOIT, Brigitte. Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm⁻¹ for FTIR transmission measurements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 407, n. 22, p. 6791–6801, 2015.

KARABORK, Fazliye; PEHLIVAN, Erol; AKDEMIR, Ahmet. Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. **Journal of Polymer Engineering**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 543–554, 2014.

KARAMI, Ali; GOLIESKARDI, Abolfazl; HO, Yu Bin; LARAT, Vincent; SALAMATINIA, Babak. Microplastics in eviscerated flesh and excised organs of dried fish. **Scientific Reports**, Selangor, v. 7, n. 1, p. 54–73, 2017.

KARTAR, S.; MILNE, R.; SAINSBURY, M. Polystyrene waste in the Severn Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, Basingstok, v. 4, n. 9, p. 144, 1973.

KAZA, Silpa; YAO, Lisa C.; BHADA-TATA, Perinaz; VAN WOERDEN, Frank. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. Washington, DC: World Bank, 2018.

KIND, David J.; HULL, T. Richard. A review of candidate fire retardants for polyisoprene. **Polymer Degradation and Stability**, Preston, v. 97, n. 3, p. 201–213, 2012.

KOLE, Pieter Jan; LÖHR, Ansje J.; VAN BELLEGHEM, Frank; RAGAS, Ad. Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics in the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 1-31, 2017.

KUKULKA, T.; PROSKUROWSKI, G.; MORÉT-FERGUSON, S.; MEYER, D. W.; LAW, K. L. The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. **Geophysical Research Letters**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 1–6, 2012.

LENZ, Robin; ENDERS, Kristina; STEDMON, Colin A.; MACKENZIE, David M. A.; NIELSEN, Torkel Gissel. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 82–91, 2015.

LINS-SILVA, Nathália; MARCOLIN, Catarina R.; KESSLER, Felipe; SCHWAMBORN, Ralf. A fresh look at microplastics and other particles in the tropical coastal ecosystems of Tamandaré, Brazil. **Marine Environmental Research**, [s. l.], v. 169, n. 105327, p. 1-10, 2021.

LIU, Peng; ZHAN, Xin; WU, Xiaowei; LI, Jinli; WANG, Hanyu; GAO, Shixiang. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: properties, sorption and potential risks. **Chemosphere**, [s. l.], v. 242, n. 125193, p. 1-12, 2020.

MAJEWSKY, Marius; BITTER, Hajo; EICHE, Elisabeth; HORN, Harald. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). **Science of The Total Environment**, Karlsruhe, v. 568, p. 507–511, 2016.

MASURA, Julie; BAKER, Joel; FOSTER, Gregory; ARTHUR, Courtney; HERRING, Carlie. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. **NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48**, Silver Spring, p. 1-39, 2015.

MAYNARD, Isabella Ferreira Nascimento; BORTOLUZZI, Pamela Cunha; NASCIMENTO, Luciana Machado; MADI, Rubens Riscala; CAVALCANTI, Eliane Bezerra; LIMA, Álvaro Silva; JERALDO, Verônica de Lourdes Sierpe; MARQUES, Maria Nogueira. Analysis of the occurrence of microplastics in beach sand on the Brazilian coast. **Science of The Total Environment**, Aracaju, v. 771, n. 144777, p. 1-7, 2021.

MENÉNDEZ-PEDRIZA, Albert; JAUMOT, Loaquim. Microplastics : a critical review of sorption factors. **Toxics**, Barcelona, v. 8, n. 40, p. 1–40, 2020.

MORTON, Maurice. **Rubber Technology**. 3 ed. Boston: Springer US, 1987.

MUNNO, Keenan; FROND, Hannah De; O'DONNELL, Bridget; ROCHMAN, Chelsea M. Increasing the accessibility for characterizing microplastics: introducing new application-based and spectral libraries of plastic particles (SLoPP and SLoPP-E). **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 2443–2451, 2020.

NETO, J. Gabriel B. et al. Ingestion of plastic debris by commercially important marine fish in southeast-south Brazil. **Environmental Pollution**, Rio Grande, v. 267, n. 115508, p. 1-10 2020.

NIELSEN, A. S.; BATCHELDER, D. N.; PYRZ, R. Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 2671–2676, 2002.

NOSAL, Hanna; NOWICKI, Janusz; WARZAŁA, Marek; SEMENIUK, Izabela; SABURA, Ewa. Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 101, p. 553–568, 2016.

OLIVEIRA, M.; ALMEIDA, M. The why and how of micro(nano)plastic research. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 114, p. 196–201, 2019.

ONG, Huei Ruey; KHAN, Md Maksudur Rahman; RAMLI, Ridzuan; RAHMAN, Md Wasikur; YUNUS, Rosli Mohd. Tailoring base catalyzed synthesis of palm oil based alkyd resin through CuO nanoparticles. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 116, p. 95894–95902, 2015.

PAIVA JÚNIOR, Sérgio Luis de Moura; MELO, Santino Louran Silvestre De. Estudo do processo de reciclagem do polietileno para produção de blendas. *In: 72 CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 1., 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, Ltda., 2017. p. 879–886.

PASSAUER, Lars. A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled with evolved gas analysis. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 157, n. 106331, p. 1-12, 2021.

PEGADO, Tamyris; BRABO, Lucio; SCHMID, Kurt; SARTI, Francesco; GAVA, Thaís T.; NUNES, Jorge; CHELAZZI, David; CINCINELLI, Alessandra; GIARRIZZO, Tommaso. Ingestion of microplastics by *Hypanus guttatus* stingrays in the Western atlantic ocean (Brazilian amazon coast). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 162, n. 111799, p. 1-6, 2021.

PLASTICSEUROPE, Group Market Research Conversio Market &. Strategy GmbH. **Plastics - the Facts 2019**. Brussels, 2019. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.

PLOEGER, Rebecca; SCALARONE, Dominique; CHIANTORE, Oscar. The characterization of commercial artists' alkyd paints. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 412–419, 2008.

PUGLIA, D.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. A review on natural fibre-based composites-part II. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 23–65, 2005.

RODRIGUES, Joana Patrício; DUARTE, Armando C.; SANTOS-ECHEANDÍA, Juan; ROCHA-SANTOS, Teresa. Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: a critical overview. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 111, p. 252–260, 2019.

ROPRET, Polonca; CENTENO, Silvia A.; BUKOVEC, Peter. Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: reference spectra and case studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Ljubljana, v. 69, n. 2, p. 486–497, 2008.

ROSEVELT, C.; LOS HUERTOS, M.; GARZA, C.; NEVINS, H. M. Marine debris in central California: quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA. **Marine Pollution Bulletin**, Monterey, v. 71, n. 1–2, p. 299–306, 2013.

ROSS, Peter S. et al. Pervasive distribution of polyester fibres in the Arctic ocean is driven by Atlantic inputs. **Nature Communications**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 106, 2021.

ROZMAN, Ula; TURK, Tilen; SKALAR, Tina; ZUPANČIČ, Marija; ČELAN KOROŠIN, Nataša; MARINŠEK, Marjan; OLIVERO-VERBEL, Jesus; KALČÍKOVÁ, Gabriela. An extensive characterization of various environmentally relevant microplastics – material properties, leaching and ecotoxicity testing. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 773, n. 145576, p. 1-10, 2021.

SAMARTH, Nikesh; MAHANWAR, Prakash. Study and characterization of LLDPE/polyolefin elastomer and LLDPE/EPDM blend: effect of chlorinated water on blend performance. **Materials Today: Proceedings**, Mumbai, v. 5, n. 10, p. 22433–22446, 2018.

SANTOS, Renata P. Dos; JUNIOR, Mauro S. De O.; MATTOS, Elizabeth da C.; DINIZ, Milton F.; DUTRA, Rita de C. L. Caracterização por FT-IR da superfície de borracha EPDM tratada via plasma por micro-ondas. **Polímeros**, São José dos Campos, v. 22, n. 5, p. 440–446, 2012.

SANTOS, Rachel Passos de Oliveira. **Compósitos baseados em PET reciclado, fibras de sisal e plastificantes oriundos de fontes renováveis**: estudo do processamento e propriedades destes materiais. 2012. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SATALOFF, Robert T.; JOHNS, Michael M.; KOST, Karen M. **Developments in rubber technology-2**: synthetic rubbers. 1. ed. London: Applied Science Publishers Ltd, 1981.

SCHERRER, Nadim C.; STEFAN, Zumbuehl; FRANCOISE, Delavy; ANNETTE, Fritsch; RENATE, Kuehnen. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 73, n. 3, p. 505–524, 2009.

SCHRAMM, Christian. High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Dornbirn, v. 243, p. 118–815, 2020.

SCHWAFERTS, Christian; NIESSNER, Reinhard; ELSNER, Martin; IVLEVA, Natalia P. Methods for the analysis of submicrometer - and nanoplastic particles in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Munich, v. 112, p. 52–65, 2019.

SCURACCHIO, C. H.; WAKI, D. A.; SILVA, M. L. C. P. Da. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 87, n. 3, p. 893–897, 2007.

SILVA, Ana B.; BASTOS, Ana S.; JUSTINO, Celine I. L.; COSTA, João P. Da.; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa A. P. Microplastics in the environment: challenges in analytical chemistry - a review. **Analytica Chimica Acta**, Aveiro, v. 1017, p. 1–19, 2018.

- SILVA, Geusilange Santana. **Preparação e caracterização de tecidos tratados com polianilina condutora recobertas com borracha natural**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2007.
- SILVA, Pedro H. S. e; SOUSA, Fabiula D. B de. Microplastic pollution of Patos Lagoon, south of Brazil. **Environmental Challenges**, [s. l.], v. 4, n. 100076, p. 1-11, 2021.
- SNYDER, R. G.; SCHACHTSCHNEIDER, J. H. Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes. **Spectrochimica Acta**, Emeryville, v. 20, n. 5, p. 853–869, 1964.
- SONG, Young Kyoung; HONG, Sang Hee; JANG, Mi; HAN, Gi Myung; JUNG, Seung Won; SHIM, Won Joon. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 51, n. 8, p. 4368–4376, 2017.
- SUNDT, Peter; SCHULZE, Per-Erik; FRODE, Syversen. **Sources of microplastic - pollution to the marine environment**. Norwegian Environment Agency. Oslo, 2014. Disponível em: <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M321/M321.pdf>.
- SUSSARELLU, Rossana et al. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Durham, v. 113, n. 9, p. 2430–2435, 2016.
- SWANN, Melvin H. Determination of polystyrene in styrenated alkyd and styrenated epoxy resins. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 1735–1737, 1953.
- TEUTEN, Emma L. et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, [s. l.], v. 364, n. 1526, p. 2027–2045, 2009.
- THOMPSON, Richard C. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, [s. l.], v. 304, n. 5672, p. 838–838, 2004.
- TOURINHO, Paula S.; KOČÍ, Vladimír; LOUREIRO, Susana; VAN GESTEL, Cornelis A. M. Partitioning of chemical contaminants to microplastics: sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. **Environmental Pollution**, Prague, v. 252, p. 1246–1256, 2019.
- TSUJIYAMA, Sho-ichi; MIYAMORI, Atsuko. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 351, n. 1–2, p. 177–181, 2000.
- WANG, Fang; ZHANG, Min; SHA, Wei; WANG, Yidong; HAO, Huizhi; DOU, Yuanyuan; LI, Yao. Sorption behavior and mechanisms of organic contaminants to nano and microplastics. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1-17, 2020.
- WANG, Jundong; PENG, Jinping; TAN, Zhi; GAO, Yifan; ZHAN, Zhiwei; CHEN, Qiuqiang; CAI, Liqi. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang river littoral zone:

composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. **Chemosphere**, [s. l.], v. 171, p. 248–258, 2017.

WIT, Wijnand De; HAMILTON, Adam; SCHEER, Rafaella; STAKES, Thomas; ALLAN, Simon. **Por solucionar a poluição plástica**: transparência e responsabilização. WWF: Fundo Mundial para a Natureza. Genebra, 2019. Disponível em: https://jornalimosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic_report_02-2019.pdf.

ZAMBRANO, Marielis C.; PAWLAK, Joel J.; DAYSTAR, Jesse; ANKENY, Mary; CHENG, Jay J.; VENDITTI, Richard A. Microfibers generated from the laundering of cotton, rayon and polyester based fabrics and their aquatic biodegradation. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 142, p. 394–407, 2019.

ZHANG, Haibo; WANG, Jiaqing; ZHOU, Bianying; ZHOU, Yang; DAI, Zhenfei; ZHOU, Qian; CHRIESTIE, Peter; LUO, Yongming. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 243, p. 1550–1557, 2018.

ZHAO, Shiye; DANLEY, Meghan; WARD, J. Evan; LI, Daoji; MINCER, Tracy J. An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 1470–1478, 2017.

ZICCARDI, Linda M.; EDGINGTON, Aaron; HENTZ, Karyn; KULACKI, Konrad J.; KANE DRISCOLL, Susan. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: a state-of-the-science review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 1667–1676, 2016.

ANEXO A – BARCO UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM

Figura 40 - Barco "Argo Equatorial" utilizado para amostragem de água



Fonte: imagem disponível no site <https://labomar.ufc.br/pt/laboratorios/outros-laboratorios/barco-argo-equatorial/>

ANEXO B – REAGENTES UTILIZADOS

Tabela 5 - Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho

<i>Reagentes</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Procedência</i>
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	50	Êxodo Científica
Cloreto de sódio (NaCl)	99	Êxodo Científica

Fonte: dados de pesquisa