Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Ananda Pereira Lopes Dias

Identificação de microplásticos e contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos coletados em praias da Ilha Grande

Rio de Janeiro

2023

Ananda Pereira Lopes Dias

Identificação de microplásticos e contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos coletados em praias da Ilha Grande

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tecnologia Química, Biotecnologia e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois

Profª. Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

D541 Dias, Ananda Pereira Lopes.

Identificação de microplásticos e contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos coletados em praias da Ilha Grande. – 2023.

91 f.

Orientador (a): Jefferson Santos de Gois
Mônica Regina da Costa Marques Calderari

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Plásticos - Resíduos – Teses. 2. Controle da poluição – Teses – Grande, Ilha (RJ). I. Gois, Jefferson Santos de. II. Calderari, Mônica Regina da Costa Marques. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 551.465.8(815.3)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Ananda P. L. Dias
Assinatura

04/12/2023
Data

Ananda Pereira Lopes Dias

Identificação de microplásticos e contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos coletados em praias da Ilha Grande

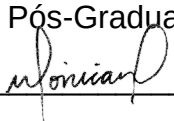
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tecnologia Química, Biotecnologia e Meio Ambiente.

Aprovada em 11 de setembro de 2023.

Banca examinadora:

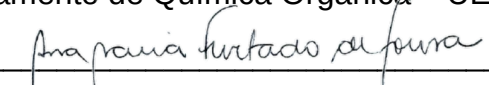
Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ



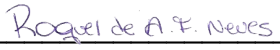
Profª. Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari

Departamento de Química Orgânica – UERJ



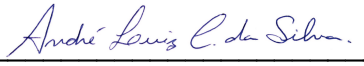
Profª. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Departamento de Processos Químicos - UERJ



Profª. Dra. Raquel de Almeida Ferrando Neves

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Dr. André Luiz Carvalho da Silva

Departamento de Geografia – FFP-UERJ

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

Deus, muito obrigada por tornar possível a realização do meu sonho, sem a sua força eu não teria conseguido. Agradeço também aos meus antepassados por minha linhagem genealógica.

Minha família é fator de maior importância na minha vida, honrar o amor dos meus pais por meios da conclusão dos esforços direcionados a minha felicidade é de extrema satisfação e gratidão. Hoje meu pai, Pedro Pereira Lopes Dias, se encontra no plano espiritual e posso afirmar o quão importante ele foi à minha formação acadêmica durante sua presença neste plano carnal, sempre com muito amor se dedicou a apoiar todos os meus objetivos. Minha mãe, Rosemery Gonçalves dos Santos Dias, tão amável por muitas vezes tem me encorajado com seus exemplos e cuidados, apoiando minhas escolhas e as tornando possíveis. Não poderia deixar de mencionar a gratidão que sinto por ter a minha tia Roseane Gonçalves em minha vida, por ter tanta sabedoria ao me aconselhar e ensinar. Ao meu irmão, Pedro Júnior, eu dedico o meu amor por todas às vezes que me senti incapaz e ele me fez perceber o quão longe posso chegar.

Aos meus orientadores Jefferson Gois e Mônica Calderari, a minha gratidão por toda paciência que tiveram ao me orientarem. Obrigada por cada conversa de âmbito pessoal e acadêmica, vocês foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico, pessoal e profissional. É de grande riqueza intelectual ter vocês como orientadores.

No decorrer dessa caminhada eu não estive sozinha, tive pessoas maravilhosas que com sua essência me ensinaram ou tiveram sua importância na conclusão do meu mestrado. Agradeço a Brunna Coutinho, Wellington Machado, Matheus de Freitas, Larissa Guimarães e Allan Victor por me acompanharem desde a graduação. Aos amigos que cativei durante a minha pesquisa e os tenho com muita gratidão, Beatriz Gomes, Débora Chaves, Luiza Gomes, Matheus Evangelista e Silvio Fernandes, muito obrigada. Agradeço em especial ao Marcelo Bravim e sua família por todo suporte de apoio emocional e carinho. Não podendo esquecer o meu amigo Jean C. Carelo, pesquisador do LMPCC/LIMC – UFRJ por conceder amostras de polímeros puros utilizados para referências.

Conforme todos sabem, em uma pesquisa não construímos nada sozinhos. Durante a minha jornada eu pude contar com o apoio do Prof. Dr. André Luiz Carvalho da Silva da FFP-UERJ, que junto a Mestre Andrea Viana Macedo cederam amostras de microplásticos para a realização da minha pesquisa, muito obrigada. Aos técnicos do departamento LEAMS, em especial ao Diego Batista e Drª. Fernanda Ferreira que contribuíram para o desenvolvimento da minha pesquisa compartilhando conhecimento e ensinamentos. Aos técnicos Thiago Chaves e Marina Barbosa do Laboratório de caracterização instrumental III – UERJ, que realizaram e permitiram que eu acompanhasse a análise de caracterização Química utilizando o FTIR. A técnica Tainara Ferreira do laboratório de cinética e catálise – UERJ, que realizou as primeiras análises de FTIR nas minhas amostras. Aos técnicos, Dr Arnaldo Peixoto e Kaio Tavares do Departamento de química analítica - UERJ, que contribuíram para o meu aprendizado no manuseio do equipamento Raman para que eu pudesse aplicar os ensinamentos nas análises das minhas amostras. Ao técnico e mestre Rafael Pinto do laboratório LABTAM – UERJ, que me ensinou e acompanhou durante a realização da caracterização física utilizando o microscópio óptico. Ao Dr. Ricardo Erthal Santelli e ao Mestre Bernardo Ferreira Braz do departamento de química analítica – UFRJ, por disponibilizar o laboratório e me orientar com a análise do LA-ICP-MS, foi muito enriquecedora a semana que estive aprendendo sobre a técnica. Meus sinceros agradecimentos a todos aqui citados.

Agradeço as agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPERJ, por todo auxílio financeiro destinado diretamente ou indiretamente a conclusão da minha pesquisa durante o meu mestrado. E também a UERJ por me proporcionar tanto aprendizado.

É preciso ter caos e frenesi dentro de si para dar à luz uma estrela dançante.

Quando Nietzsche chorou, de Irvin D. Yalom

RESUMO

DIAS, A. P. L. *Identificação de microplásticos e contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos coletados em praias da Ilha Grande*. 2023. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Nas últimas décadas, os microplásticos emergiram como um assunto de preocupação científica global, devido à sua disseminação em ecossistemas terrestres, aquáticos e atmosféricos, e os riscos que apresentam tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Este estudo se destacou ao focar na identificação e caracterização dos microplásticos encontrados nas praias da Ilha Grande, com ênfase na identificação de contaminantes inorgânicos adsorvidos. A utilização de técnicas avançadas, como Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, ablação a laser associada com um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, permitiram identificar os grupos funcionais, correlações entre elementos e concentrações específicas de elementos B, Cu, Fe, Mn, V e Zn, além de identificar a presença de Cd e Ni em algumas amostras. Os resultados indicaram a presença de contaminação inorgânica por elementos como As, Cd, Hg, Ni, Pb e Sn, embora alguns abaixo do limite de detecção em algumas amostras. Essas identificações destacam a necessidade de investigações futuras para quantificar a presença desses contaminantes em microplásticos, considerando que esses contaminantes podem ter um impacto significativo tanto no meio ambiente quanto na saúde humana. Assim, esta pesquisa é relevante para uma compreensão mais abrangente da poluição por microplásticos nas praias da Ilha Grande e destacam a importância de estudos futuros para avaliar e mitigar os impactos desses contaminantes, preenchendo uma lacuna na pesquisa sobre a poluição por microplásticos na região de Ilha Grande.

Palavras-chave: praias da Ilha Grande; contaminantes inorgânicos; LA-ICP-MS; microplásticos; meio ambiente.

ABSTRACT

DIAS, A. P. L. *Identification of microplastics and inorganic contaminants adsorbed on microplastics collected on the beaches of Ilha Grande.* 2023. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In recent decades, microplastics have emerged as a subject of global scientific concern, due to their spread in terrestrial, aquatic and atmospheric ecosystems, and the risks they pose to both the environment and human health. This study stood out by focusing on the identification and characterization of microplastics found on the beaches of Ilha Grande, with an emphasis on identifying adsorbed inorganic contaminants. The use of advanced analytical techniques, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Raman spectroscopy, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry , made it possible to indentify functional groups, correlations between elements and identify specific concentrations of elements such as B, Cu, Fe, Mn, V and Zn, as well as identifying the presence of Cd and N) in some samples. The results indicated the presence of inorganic contamination by elements such as As, Cd, Hg, Ni, Pb and Sn, although some below the detection limit in some samples. These identifications highlight the need for future investigations to quantify the presence of these contaminants in microplastics, considering that these contaminants can have a significant impact on both the environment and human health. Thus, this research is relevant for a more comprehensive understanding of microplastic pollution on the beaches of Ilha Grande and highlights the importance of future studies to assess and mitigate the impacts of these contaminants, filling a gap in research on microplastic pollution in the Ilha Grande region.

Keywords: beaches of Ilha Grande; inorganic contaminants; LA-ICP-MS; microplastics; environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Definições de Microplásticos 21
Figura 2 - Fontes de contaminação por microplásticos em ambientes aquáticos. 22
Figura 3 - Ilustração dos Possíveis Mecanismos de Adsorção de Metais Pesados . 31
Figura 4 - Mapa de localização das praias estudadas na Baía da Ilha Grande 34
Figura 5 - Microscopia Óptica. 37
Figura 6 - Espetroscopia FTIR – ATR. 39
Figura 7 - Espectrômetro Raman acoplado ao microscópio 40
Figura 8 - Imagens do padrão sólido de calibração e acondicionamento das amostras durante a análise. 42
Figura 9 - Imagens realizadas com o auxílio do microscópio óptico. 48
Figura 10 - Percentual dos tipos de formatos de microplásticos identificados nas praias investigadas 49
Figura 11 - Espectro do Polietileno e referência 50
Figura 12: Espectro do Polipropileno e referência 51
Figura 13 - Espectro do Poliestireno e referência 52
Figura 14 - Quantidade dos polímeros mais abundantes nas praias de estudo 54
Figura 15 - Algumas das amostras não identificadas 54
Figura 16 - Percentual dos espectros analisados 55
Figura 17 - Espetro do Polipropileno e referência 56
Figura 18 - Espetro do Poliestireno e referência 57
Figura 19: Espetro do Polietileno e referência 58
Figura 20 - Análise comparativa da capacidade de adsorção dos elementos por microplásticos coletados nas praias de estudo por meio de diagrama de caixa. 60
Figura 21 - Imagens das amostras (01, 02, 09, 14, 16, 17, 25, 33, 46, 49, 52, 53, 63, 65, 66, 74, 75, 76, 79, 89, 90, 91, 98, 100, 101, 102, 103) com maior incidência de contaminantes adsorvidos em comparação com a média total. 61
Figura 22 - Gráfico de correlação de sorção do microplástico. 63
Figura 23 - Gráfico de Análise de componentes principais robusto 64
Figura 24 - PCA Biplot dos componentes 1 e 2. 64
Figura 25 - PCA – Biplot dos componentes 2 e 3. 65

Figura 26 - PCA – Biplot Pc1 versus Pc3 65

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Densidade aproximada dos microplásticos (puros) mais comuns encontrados em ambientes marinhos. 23

Tabela 2 - Praias selecionadas para a coleta de amostras no litoral da Ilha Grande. 35

Tabela 3 - Classificações empregadas na caracterização visual dos microplásticos 38

Tabela 4 - Parâmetros aplicados no FTIR. 39

Tabela 5 - Parâmetros utilizados no Raman. 40

Tabela 6 - Parâmetros aplicados no LA-ICP-MS 41

Tabela 7 - Parâmetros aplicado no ICP-OES 43

Tabela 8 - Quantidade e tipos de microplásticos identificados nas praias investigadas 46

Tabela 9 - Resultados das análises no ICP-OES 67

Tabela 10 - Resultados das análises (continua) 68

Tabela 11 - Resultados das análises (continua) 69

Tabela 12 - Resultados das análises (conclusão) 70

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflection*)
DSC	Calorimetria Exploratório Diferencial (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*)
FTIR	Espectroscopia vibracional de infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Infrared Spectrometer with Fourier Transform*)
GC-MS	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (do inglês, *Gas Chromatography – Mass Sppectrometry*)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
ICP-OES	Espectrometria de Emissão óptica por Plasma acoplado Indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)*
ICP-MS	Espectroscopia de Massa de Plasma Indutivo (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*)
LA	Ablação por Laser (do inglês, *Laser ablation*)
PA	Poliamida (Nylon)
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)
PH	Potencial Hidrogeniônico
PMMA	Poli (Metacrilato de Metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliureteno
PVC	Poli (Cloreto de Vinila)
Py	Pirólise (do inglês, *Pyrolysis*)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric analysis*)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 16

1. **OBJETIVOS** 19

1.1. **Objetivo geral** 19

1.2. **Objetivos específicos** 19

2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 20

2.1. **Microplástico** 20

2.2. **Contaminação dos meios aquáticos por microplásticos** 22

2.3. **Exposição da biota e seres humanos aos microplásticos nos ecossistemas aquáticos** 25

2.4. **Caracterização Física e Química de Microplásticos** 27

2.4.1. Análises físicas dos microplásticos 27

2.4.2. Análises químicas dos microplásticos 28

2.5. **Metais adsorvidos em microplásticos: possíveis impactos ambientais** 29

2.6. **Impacto do microplástico na Baía de Ilha Grande** 32

3. **MATERIAIS E MÉTODOS** 34

3.1. **Área de estudo** 34

3.2. **Planejamento amostral e amostragem** 35

3.3. **Acondicionamento e preparo das amostras** 36

3.4. **Identificação física dos microplásticos** 37

3.5. **Caracterização química dos microplásticos** 38

3.5.1. Caracterização dos microplásticos por espectroscopia FTIR 39

3.5.2. Caracterização dos microplásticos por espectroscopia Raman 40

3.6. **Identificação de contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos por LA-ICP-MS** 41

3.7. **Quantificação de contaminantes inorgânicos extraíveis de microplásticos por ICP-OES** 43

3.8. **Tratamento estatístico** 44

4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 45

4.1. **Caracterização de microplásticos por meio de microscópia óptica** 45

4.1.1. Imagens microscópicas 47

4.2. **Caracterização Química do microplástico** 49

4.2.1. Análise usando FTIR: Caracterização Detalhada de Amostras Selecionadas 50

Polietileno (PE) 50

Polipropileno (PP) 51

Poliestireno (PS) 52

Politereftalato de etileno (PET) 53

4.2.2. Análise por Raman: abordagem complementar 55

Polipropileno 55

Poliestireno 56

Polietileno (PE) 57

4.3. **Identificação por LA-ICP-MS de contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplástico** 58

4.4. **Quantificação de contaminantes inorgânicos extraíveis de microplásticos por ICP-OES** 66

4.5. **Resultado da identificação dos microplásticos e contaminantes inorgânicos** 68

CONCLUSÃO 71

REFERÊNCIA 72

ANEXO – Espectrometria de FTIR 76

INTRODUÇÃO

Microplásticos são classificados como contaminantes emergentes, sendo um assunto de preocupação científica e interesse global (Richardson; Kimura, 2020). Estudos destacam o aumento de contaminação do ecossistema e impactos negativos na biota aquática devido à presença de microplásticos, além de possíveis riscos à saúde humana por meio de ingestão dos alimentos e água contaminados (Montagner *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2023). As partículas de plástico sólido insolúvel em água com dimensões entre 1 µm e 5 mm são conhecidas como microplásticos. Os microplásticos são classificados como origem primária ou secundária, sendo que microplásticos maiores têm dimensões de 1 a 5 mm e microplásticos menores têm dimensões de 1 µm a 1 mm (Olivatto *et al.*, 2018; ISO/TR 21960, 2020). Os microplásticos de origem primária são aqueles produzidos intencionalmente em tamanho microscópico (pellets e esferas), como os produzidos para formulação de produtos cosméticos, higiene pessoal e farmacêutica, enquanto que os de origem secundária são plásticos (ex: embalagens) que, expostos às intempéries e outros agentes estressores, sofrem degradação (iniciado por fotodegradação e/ou degradação física, química ou biológica), resultando em fragmentos cada vez menores até atingir o tamanho de microplásticos (Montagner *et al.*, 2021). A degradação de um polímero está associada ao rompimento de ligações químicas covalentes, seja na cadeia principal ou em cadeia lateral, resultante da geração de espécie reativa (na maioria dos casos o radical livre), que também são responsáveis no processo de degradação.

A degradação do polímero além da fragmentação também favorece a liberação de aditivos químicos no meio ambiente, ainda que, em ambientes aquosos ocorra a sorção de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos na superfície do microplástico, se comportando como potenciais vetores de transporte de poluentes e intensificando os riscos relacionados à saúde humana, biota e seus efeitos à biodiversidade do ecossistema (Montagner *et al.*, 2021).

De acordo com Hind *et al.* (2020), a composição dos microplásticos pode afetar o aumento da reatividade de metais presentes no ambiente marinho,

facilitando sua sorção na superfície das partículas. Estudos controlados avaliaram a sua sorção de contaminantes inorgânicos em microplásticos e observaram que ela é maior em pellets envelhecidos em comparação com pellets novos e intocados, confirmando o impacto do ambiente marinho, que é caracterizado por condições extremas que induzem a degradação, na reatividade dos microplásticos.

A Ilha Grande, localizada na Baía da Ilha grande no litoral sul do estado do Rio de Janeiro, e conhecida como Costa Verde, é um ecossistema de alto valor ecológico, abrigando espécies marinhas de grande endemismo e protegidas por diversas áreas de preservação, incluindo a Área de Proteção Ambiental de Tamoios (INEA, 1986). No entanto, uma preocupação crescente com os efeitos dos resíduos sólidos tem chamado atenção para os riscos enfrentados por esse ecossistema marinho e costeiro (Macedo *et al.*, 2019). Entre os resíduos sólidos mais prevalentes nessas áreas estão os materiais plásticos e microplásticos, cujo destino final frequentemente é o oceano, causando danos ao meio ambiente (Macedo, 2020). Diante da alta toxicidade dos microplásticos e dos riscos de contaminação em áreas tão valiosas em biodiversidade, torna-se crucial entender a concentração e diversidade desses microplásticos distribuídos no ambiente. Nesse contexto, o estudo avançou ao focar na identificação e caracterização dos microplásticos encontrados nas praias da Ilha Grande, com ênfase na identificação de contaminantes inorgânicos adsorvidos. Para atingir esse objetivo a utilização de técnicas avançadas, como espectroscopia vibracional de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, Ablação a laser associada com um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) e espectrometria de Emissão óptica por Plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), permitiu analisar grupos funcionais, correlações entre elementos e identificar concentrações específicas de elementos. Apesar de existirem estudos de monitoramento da contaminação por plásticos na Baía de Ilha Grande, os trabalhos que buscam a identificação e caracterização química desses microplásticos, incluindo sua redução de degradação e capacidade de sorção de outros contaminantes, como compostos orgânicos e/ou inorgânicos, ainda são reduzidos. Isso se deve à complexidade dos microplásticos em termos de tamanho, formas e tipos de polímeros, o que acarreta desafios analíticos (Montagner *et al.*, 2021), além da acessibilidade. Portanto, é fundamental intensificar os esforços de pesquisa para preencher essa lacuna de conhecimento, pois somente assim será possível tomar

medidas adotadas para preservar os ecossistemas marinho e costeiro associados à Baía da Ilha Grande e garantir a saúde desse ambiente único e precioso, além de resguardar a economia local e a qualidade de vida das pessoas que dependem dessas áreas costeiras (Macedo *et al.*, 2019).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a identificação e caracterização química de microplásticos coletados em praias localizadas na Ilha Grande e a identificação de micropoluentes inorgânicos adsorvidos em suas superfícies.

1.2. Objetivos específicos

- Avaliação das partículas de microplásticos coletadas nas praias da Ilha Grande por Macedo (2020);
- Caracterização química dos microplásticos por métodos espectroscópicos;
- Identificação dos contaminantes inorgânicos adsorvidos na superfície dos microplásticos por ablação por laser acoplada à espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (LA-ICP-MS), coletados nas areias das praias da Ilha Grande.
- Determinação da obtenção dos sinais dos analitos As, Cu, Pb, sn, Hg, Cd, V, B, Fe, Mn, Zn, Te e Ni adsorvidos nos microplásticos por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Microplástico

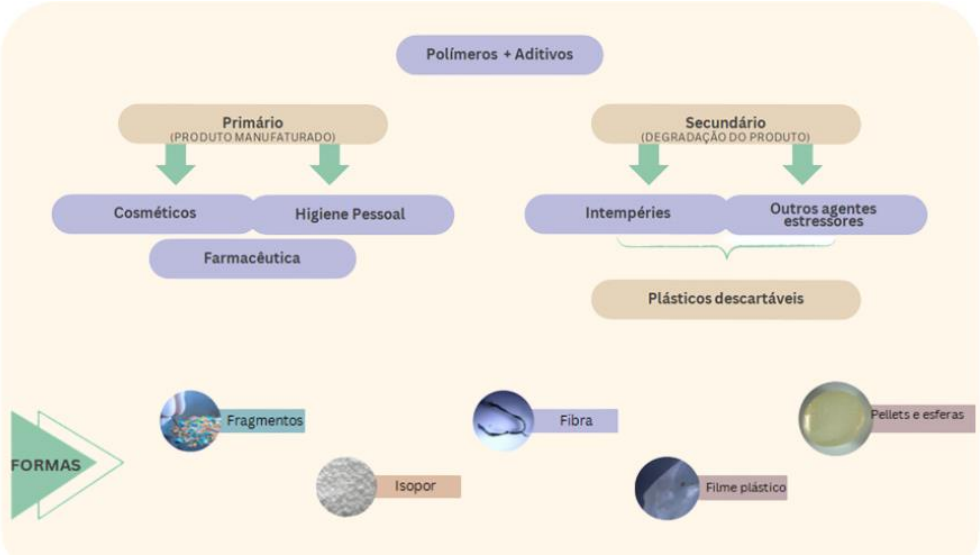
Desde o início do século XX, o plástico tem sido amplamente utilizado. Geralmente composto por materiais orgânicos sintéticos, o plástico refere-se a qualquer material com alto teor de polímeros, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloreto de polivinila (PVC), polietileno tereftalato (PET), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), poliuretano (PU), entre outros, juntamente com aditivos como estabilizadores, retardadores de chama, plastificantes, cargas e pigmentos que melhoram suas propriedades. Desde a sua descoberta, tornou-se um material indispensável na produção e no cotidiano humano, proporcionando uma ampla variedade de produtos plásticos que facilitam a nossa vida diária (Li, *et al.* 2023). A produção industrial em larga escala de plástico aumentou significativamente na década de 1950, atingindo um total global de 390,7 milhões de toneladas por ano até 2021. No entanto, essa produção levou ao acúmulo de detritos plásticos no ambiente marinho. Estima-se que 19 a 23 milhões de toneladas de resíduos plásticos fabricados globalmente tenham sido despejados nos ecossistemas aquáticos como lixo em 2016, e esses números anuais podem chegar a 53 milhões de toneladas até 2030 (Borrelle, *et al.* 2020). Infelizmente, a difícil degradação do plástico resulta em sua persistência no meio ambiente, gerando problemas ambientais e potenciais riscos ecológicos (Wang, *et al*, 2020).

A degradação dos plásticos, seja por fotodegradação, oxidação, degradação hidrolítica ou biodegradação resulta na produção de fragmentos minúsculos que se tornam partículas de plástico sólidos insolúveis em água. A definição amplamente aceita para microplásticos é de partículas com tamanho inferior a 5 mm, sendo subdivididos em microplásticos grande (1 a 5 mm) e microplásticos pequenos (1 µm e 1 mm) (Palansooriya *et al.*, 2020). Essas partículas de microplásticos também são

classificadas de acordo com o seu tipo, que inclui grânulos, espumas, pellets, fibras e fragmentos (Dodson *et al.,* 2020; Qi *et al.,* 2020) conforme a **Figura 1**.

Os microplásticos podem ser amplamente classificados em primários e secundários. Os microplásticos primários são aqueles fabricados em tamanho microscópico, como pellets e esferas, especificamente para aplicações industriais na formulação de produtos cosméticos, de higiene pessoal e farmacêutica. Por outro lado, os secundários são originados da fragmentação de grandes detritos de plástico devido à abrasão mecânica ou irradiação UV. Assim, as fontes de microplásticos secundários são diversas, incluindo sacolas plásticas, redes de pesca, garrafas de bebidas, entre outros.

Figura 1 - Definições de Microplásticos



Fonte: A Autora, 2023.

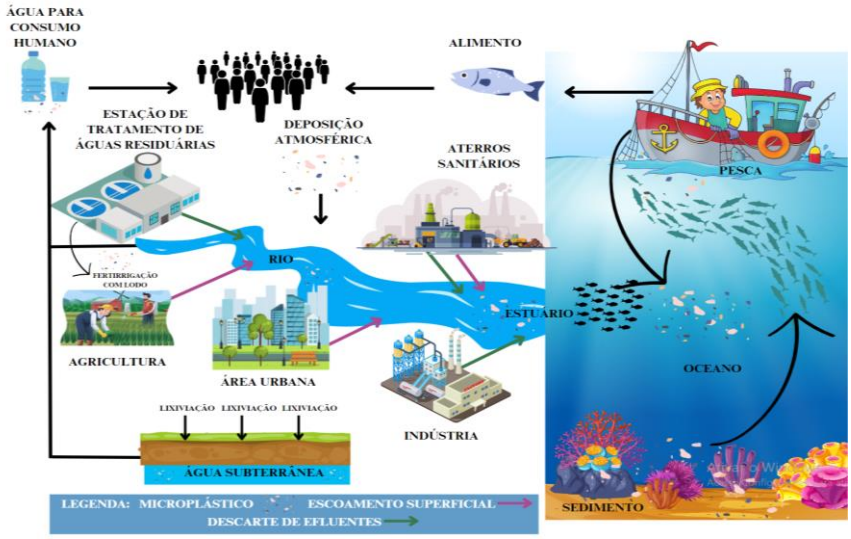
Devido ao seu tamanho reduzido, essas partículas possuem uma área de superfície maior, o que lhes confere a capacidade de adsorver outros poluentes, como metais pesados. Além disso, podem atuar como substrato para a colonização de patógenos potenciais, bem como absorver poluentes orgânicos persistentes e transportar genes de resistência a antibióticos (Wang *et al.*; 2020; Montagner *et al.*; 2021). Essa combinação representa uma ameaça significativa aos ecossistemas marinhos, incluindo o Pacífico, os Oceanos Atlânticos e até mesmo as geleiras remotas do Ártico e as regiões Antárticas. Gradualmente, essa questão tem se tornado um problema global de grande repercussão, chamando a atenção tanto da

comunidade científica envolvida na pesquisa ambiental quanto das autoridades de saúde pública (Chen *et al.*, 2023).

2.2. Contaminação dos meios aquáticos por microplásticos

Aproximadamente 80% do lixo plástico encontrado no ambiente marinho provém de fontes antropogênicas terrestres (**Figura 2**), enquanto o restante é originado de atividades marítimas e pesqueiras (Andrady, 2011; Khalid *et al.*, 2021). Um exemplo disso são os pellets, utilizados como matéria-prima na fabricação de produtos plásticos, que muitas vezes são perdidos durante o transporte e acabam entrando acidentalmente no ambiente. Zonas portuárias são conhecidas por apresentarem altas concentrações de pellets e outros microplásticos devido ao descarte de resíduos provenientes de embarcações comerciais e turísticas. Além disso, as atividades pesqueiras contribuem para a geração de resíduos plásticos, como redes e linhas de nylon (PA) e PE, que liberam fragmentos plásticos no ambiente. Essas partículas de plástico têm a capacidade de percorrer longas distâncias devido às correntes oceânicas, ventos, gelo marinho, entre outros fatores (Yu *et al.*, 2018; Peeeken *et al.*, 2018; Alosairi *et al.*, 2020).

Figura 2 - Fontes de contaminação por microplásticos em ambientes aquáticos.



Fonte: Modificado de CAIXETA, *et al.*, 2022.

A distribuição dos microplásticos é principalmente influenciada por sua densidade, forma e colonização de micro-organismos. Valores de densidade dos principais polímeros estão disponíveis na literatura, mas essas informações se referem aos materiais puros (**tabela 1**). Durante o processamento dos materiais poliméricos, a incorporação de ar e aditivos pode alterar a densidade, tornando-os mais ou menos propensos à decantação. No entanto, algumas exceções ocorrem, uma vez que os processos de degradação ambiental afetam as propriedades físico-químicas dos polímeros, resultando em diferentes densidades em comparação com o polímero virgem. Devido a uma variedade de fatores de dinâmica oceânica, os microplásticos flutuantes podem ser encontrados em qualquer lugar da superfície do oceano.

Tabela 1 - Densidade aproximada dos microplásticos (puros) mais comuns encontrados em ambientes marinhos.

Polímero	Densidade (g/cm³)	Possíveis Fontes
Polietileno (PE)	0,91-0,97	Sacolas plásticas, embalagens de alimentos, garrafas e recipientes
Polipropileno (PP)	0,90-0,91	Tampas de garrafas, embalagens de alimentos, utensílios descartáveis
Poliestireno (PS)	1.04-1.10	Copos descartáveis, bandejas de alimentos, isopor
Poliéster (PET)	1,37-1,45	Garrafas de bebidas, embalagens de alimentos, fibras têxteis
Poliamida (PA)	1.02-1.05	Fibras têxteis, redes de pesca, roupas esportivas
Poliuretano (PU)	1.17-1.28	Espumas, estofamentos, revestimentos de produtos eletrônicos

Fonte: Adaptação de Jiasen, *et al.*, 2023.

A degradação natural, o crescimento de organismos aderidos e outros fatores conferem aos microplásticos a capacidade de movimentação vertical. Sob a influência combinada de fatores hidrodinâmicos e biológicos, os microplásticos alcançaram praticamente todos os cantos do oceano, incluindo o gelo marinho da Antártida (Kelly, *et al.*, 2020), os ecossistemas árticos (Carlsson, *et al.*, 2021) e até mesmo a Fossa das Marianas (Peng, *et al.*, 2018). Pesquisas demonstram que existe uma grande quantidade de microplásticos flutuando na superfície do mar, porém, ainda há uma discrepância entre os números previstos e os resultados

observados (Cozar*, et al.,* 2014; Poulain, *et al.*, 2019). Essa diferença sugere que o comportamento ambiental dos microplásticos, como migração, transformação, encalhe e sedimentação, podem estar relacionados para essa disparidade nos resultados. Uma vez que os microplásticos entram no ambiente aquático, eles causam uma variedade de impactos ecológicos, incluindo alterações tróficas, efeitos tóxicos e efeitos de adesão. O efeito de adesão refere-se à capacidade das superfícies dos microplásticos de acumularem uma grande quantidade de nutrientes orgânicos em um curto período de tempo e propiciar a colonização de microrganismos, formando um biofilme devido ao seu pequeno tamanho de partícula, superfície rugosa e longa vida útil (Bhagwat, *et al.*, 2021; Harrison, *et al.*, 2014; Lobelle *et al.*, 2021; Sun, *et al.*, 2020).

Os microrganismos têm a capacidade de se ligar seletivamente à superfície dos microplásticos, formando uma comunidade microbiana específica, conhecida como "plastisfera" (Zettler *et al.*, 2013). A bioincrustação, resultante da formação de biofilme e colonização de microrganismos, também pode aumentar a densidade das partículas, levando-as a serem encontradas em camadas mais profundas da coluna d'água e no sedimento. O fenômeno inverso, chamado de desincrustação, ocorre quando o biofilme se desprende devido à ação de microrganismos, permitindo que os microplásticos retornem à superfície da água (Montagner *et al.*, 2021). As comunidades biológicas presentes no biofilme dos microplásticos são diversas e incluem bactérias, algas, grupos eucarióticos, ciliados e outros pequenos invertebrados, como anelídeos, artrópodes e equinodermos (Amaral-Zettler *et al.,* 2021; Reisser *et al.*, 2014). A formação do biofilme reduz a hidrofobicidade dos microplásticos e, consequentemente, aumenta sua densidade. Esse processo de crescimento do biofilme pode ser dividido em três fases distintas: uma fase de ajuste, na qual os organismos marinhos se ligam lentamente à superfície do plástico; uma fase de crescimento exponencial, na qual a biomassa aumenta rapidamente; e uma fase de estacionária, na qual o bioma se mantém em um estado estável (Karkanorachaki *et al.,* 2021).

A resposta de cada polímero frente à exposição a poluentes aquáticos, incluindo metais, é única e diversificada. A capacidade de adsorção desses polímeros pode ser alterada por suas próprias características físico-químicas, que englobam aspectos como morfologia, área superficial e até a presença de aditivos. Além disso, essa capacidade de adsorção é influenciada pelas propriedades

específicas do ambiente aquoso em que estão imersos, tais como pH, conteúdo de matéria orgânica e a presença de diferentes íons em solução (Godoy *et al.*, 2019)

No estudo conduzido por Liu *et al.* (2021), são abordados os fatores que influenciam a adsorção de metais pesados aos microplásticos no ambiente marinho. Eles destacam a ocorrência da captação de metais pesados pelos microplásticos e a consequente ameaça dessa poluição combinada ao ecossistema marinho. No entanto, os autores reiteram a escassa compreensão do mecanismo subjacente a esse processo, enfatizando a necessidade premente de investigações adicionais nessa área. Portanto, a distribuição e dinâmica dos microplásticos em ambientes aquáticos são influenciadas por fatores como densidade, forma, processo de degradação, bioincrustação, desincrustação e fluxo de água. Compreender esses processos é fundamental para avaliar o impacto dos MP na biota marinha e nos seres humanos, bem como para desenvolver estratégias de mitigação e prevenção.

2.3. Exposição da biota e seres humanos aos microplásticos nos ecossistemas aquáticos

Muitos estudos têm sido realizados na área de contaminação do meio ambiente por microplásticos. Essas pesquisas abrangem desde a distribuição global de microplásticos em diferentes meios, como sal, peixes e água, até a identificação de fontes de microplásticos. Os microplásticos representam uma ameaça para o ambiente marinho, pois podem entrar na cadeia alimentar por meio da biomagnificação e bioacumulação em espécies aquáticas, além de potencialmente afetar os seres humanos. Avaliar a presença de microplásticos na água do mar é um desafio, e por isso muitos estudos têm se concentrado no monitoramento do sal marinho como indicador de poluição por microplásticos. O sal marinho é produzido por meio da evaporação da água do mar, e esse processo pode resultar na transferência de contaminantes presentes na água para o sal. Considerando que a maioria das pessoas consome produtos alimentícios contendo sal ao longo da vida, o consumo de sal representa uma potencial rota de exposição de longo prazo aos microplásticos (Parvin *et al.*, 2022).

Um exemplo relevante é a praia de Cox's Bazar, localizada em Bangladesh, que é conhecida por ser a maior praia de areia natural do mundo. Essa praia recebe um grande número de turista anualmente, o que resulta na geração de resíduos plásticos que muitas vezes são descartados na praia. Estudos recentes encontraram a presença de microplásticos nos sedimentos costeiros e de praia em Cox's Bazar (Rahman *et al.*, 2020; Tajwar *et al.*, 2021), além de sua ocorrência no trato gastrointestinal de camarões que habitam as águas da Baía Norte de Bengala (Hossain *et al.,* 2020). Esses achados indicam a ocorrência de microplásticos na água do mar e sugerem a possibilidade de acumulação desses poluentes no sal marinho.

A ingestão de microplásticos por organismos marinhos tem sido amplamente documentada, porém, a maioria dos estudos concentra-se em espécies de interesse comercial e há pouca pesquisa sobre espécies de águas profundas. Estudos têm identificado a presença de microplásticos em diversos grupos, incluindo plâncton, peixes, tartarugas, aves marinhas, mexilhões, peixe-boi, pinguins, caranguejos e outros organismos que habitam áreas costeiras (Carlsson *et al.*, 2021, Hossain *et al.*, 2020, Saborowski *et al.*, 2022).

A quantificação da ingestão de microplásticos abrange uma variedade de estudos em diferentes organismos, tanto intencionalmente (confundidos com presas) como por meio da transferência trófica de presas contaminadas. Os microplásticos podem ser acumulados no trato gastrointestinal dos organismos ou excretados (Fossi, *et al.,* 2018).Embora na maioria dos casos os microplásticos sejam encontrados no trato gastrointestinal de peixes e não represente uma fração comumente consumida na dieta humana, estudos têm identificado à presença dessas partículas em alimentos processados, como sardinhas enlatadas, que podem ser ingeridos pelos seres humanos (Karami, *et al.*, 2018).

O comportamento alimentar desempenha um papel importante na ingestão de microplásticos por espécies de peixes demersais, que são conhecidos por viver e se alimentar no leito das águas marinha, lagos ou nas proximidades dessa área, que é chamado de zona demersal. Estudos indicam que a ocorrência de microplásticos em espécies bentônicas e epibentônicos, que habitam o fundo de ambientes aquáticos e podem ser classificados como séssis (fixados ao fundo) ou errantes (que se movem sobre o fundo), é provavelmente influenciada pelo comportamento alimentar, em vez do habitat ou do nível trófico. Essas informações ressaltam a importância de

investigar mais amplamente a ingestão de microplásticos em diferentes espécies marinhas, especialmente aquelas que habitam águas profundas, para obter uma visão abrangente dos impactos dos microplásticos no ecossistema marinho (Esposito *et al.*, 2022)

2.4. Caracterização Física e Química de Microplásticos

A caracterização dos microplásticos abrange tanto sua caracterização física quanto química, fornecendo informações essenciais sobre suas propriedades e composição (Caixeta *et al.*, 2022). Neste tópico, discutiremos as técnicas utilizadas para a caracterização física e química dos microplásticos, destacando sua aplicabilidade e limitações.

2.4.1. Análises físicas dos microplásticos

A caracterização física dos microplásticos desempenha um papel fundamental na compreensão de sua presença no ambiente e na análise de seus mecanismos de atuação e vias de toxicidade. Nesse sentido, as análises físicas dos microplásticos abrangem a quantificação, bem como a categorização baseada em características como cor, formato e tamanho das partículas (Rani-borges *et al.*, 2022). Uma técnica amplamente empregada na triagem de microplásticos suspeitos é a análise visual, com ou sem o auxílio de um microscópio óptico. No entanto, é importante ressaltar que essa identificação visual pode ser subjetiva, a não ser que seja confirmada por meio de técnicas instrumentais químicas complementares. A abordagem visual apresenta a vantagem de ser economicamente viável e facilmente acessível, até mesmo em ambientes de campo. No entanto, é preciso ter em mente que essa abordagem pode levar a taxas potencialmente mais elevadas de resultados falso-positivos e falso-negativos, caso não haja uma confirmação química adicional (Montagner *et al.*, 2021). Ademais a morfologia dos microplásticos desempenha um

papel fundamental na compreensão dos fenômenos de transporte dessas partículas no ambiente. A cor dos microplásticos pode ser um indicativo de sua origem, enquanto o tamanho e o formato das partículas são fatores determinantes para estabelecer níveis de toxicidade para a biota. Existem diversas ferramentas disponíveis para realizar análises físicas dos microplásticos, e a escolha depende do processamento das amostras. Alguns processos são irreversíveis, como a filtração de amostras de água em membranas de fibra de vidro para retenção de microplásticos pequenos (<1 µm). Nesses casos, as partículas só podem ser analisadas nos respectivos filtros, impossibilitando a aplicação de novos métodos de processamento. Após o processamento das amostras e a separação dos microplásticos, é possível realizar a caracterização por tamanho. Isso pode ser feito diretamente nos filtros de fibra de vidro ou por meio do uso de peneiras granulométricas para amostras de areia, solo e sedimento secos (Rani-borges *et al.*, 2022).

A obtenção do tamanho, cor e formato dos microplásticos pode ser realizada com o auxílio de ferramentas como lupa manual, microscópio óptico, estereomicroscópio, microscopia eletrônica de varredura, microscópio de fluorescência, microscópio de Raman/FTIR (Song *et al.*, 2015; Siegel *et al.*, 2021 (Mariano *et al.*, 2021; Rani-borges *et al.*, 2022). É importante destacar que durante a coleta de amostras, centenas ou até milhares de partículas são frequentemente adquiridas, o que pode impactar o tempo necessário para análise. Dessa forma, a decisão de realizar a confirmação química em todas as partículas pode depender significativamente do fator tempo (Montagner *et al.*, 2021).

2.4.2. Análises químicas dos microplásticos

As análises químicas dos microplásticos têm como objetivo identificar a matriz polimérica e possíveis contaminantes sorvidos em suas superfícies. A identificação da matriz polimérica é fundamental para o estudo das partículas, especialmente para investigar os possíveis impactos ambientais, uma vez que diferentes polímeros apresentam níveis de toxicidade potenciais distintos (Rani-borges *et al.*, 2022).

Diversas técnicas são empregadas para a caracterização química dos microplásticos. Destacam-se com frequência na literatura a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia Raman, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Rani-borges *et al.*, 2022).

A espectroscopia de FTIR e a espectroscopia Raman são técnicas que se baseiam na interação da radiação com as vibrações moleculares, permitindo a identificação dos compostos analisados. O FTIR pode ser utilizado em diferentes modos, como a reflexão total atenuada (ATR-FTIR) e transmissão. Já a espectroscopia Raman utiliza o espalhamento inelástico da luz para obter informações sobre a estrutura molecular dos microplásticos (Mariano *et al.*, 2021).

A identificação de microplásticos por meio de técnicas termoanalíticas visa investigar mudanças nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. Essa abordagem se apoia na identificação do polímero com base em seus produtos de degradação resultantes. O desenvolvimento de métodos termoanalíticos assume um papel crucial na caracterização de microplásticos e aditivos de baixa solubilidade, que muitas vezes não podem ser facilmente dissolvidos, extraídos ou hidrolisados. As técnicas de análise térmica englobam procedimentos como a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a termogravimetria (TGA), a espectrometria de massa por cromatografia gasosa acoplada à pirólise (py-GC-MS) e combinações dessas metodologias (Mariano *et al.*, 2021).

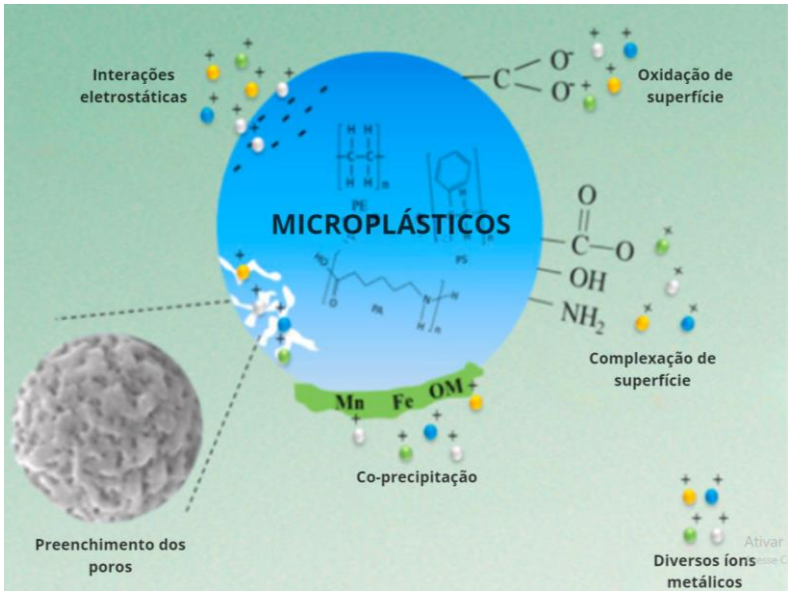
Essas técnicas analíticas fornecem informações valiosas sobre a composição química dos microplásticos e sua interação com contaminantes presentes no ambiente. A escolha da técnica mais adequada depende dos objetivos do estudo e das informações específicas desejadas (Caixeta *et al.*, 2022).

2.5. Metais adsorvidos em microplásticos: possíveis impactos ambientais

A adsorção é caracterizada pela interação das moléculas presentes em um fluido com a superfície de um material sólido. É bem estabelecido que os microplásticos possuem a capacidade de adsorver metais tóxicos da água,

tornando-se vetores para o transporte desses metais para a biota aquática. Os microplásticos estão sujeitos a diversos processos de intemperismo e envelhecimento, como foto-oxidação de longo prazo, abrasão física e biodegradação, que podem alterar significativamente suas características de superfície. No entanto, os mecanismos de adsorção de metais pesados em microplásticos são complexos e ainda necessitam de uma compreensão mais aprofundada. A interação entre o polímero plástico e o adsorvato desempenha um papel fundamental na adsorção de metais pesados na superfície dos microplásticos, podendo envolver diferentes interações intermoleculares. Embora inicialmente se acreditasse que os microplásticos fossem inertes a metais aquosos, estudos revelaram que íons metálicos podem ser adsorvidos nos microplásticos devido à degradação dos polímeros plásticos. Portanto, é crucial elucidar o mecanismo de sorção de metais pesados em microplásticos e compreender como essa interação ocorre (Caixeta *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2022). A adsorção de metais pesados em microplásticos ocorre em três etapas principais: difusão superficial de metais nos filmes de microplásticos, difusão do volume de poros de metais nos microplásticos e adsorção nos sítios ativos acessíveis. Modelos cinéticos, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são frequentemente utilizados para descrever o processo de adsorção. Estudos mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para a adsorção de metais pesados em microplásticos, indicando que o processo limitante é a adsorção química, envolvendo interações como compartilhamento ou troca de elétrons, coordenação, complexação ou quelação entre os íons metálicos e as cargas de superfície dos microplásticos (**Figura 3**). Estudos de caso foram conduzidos para examinar a adsorção de chumbo (Pb) e cádmio (Cd) em microplásticos envelhecidos (Caixeta, *et al.*, 2022). Os resultados revelaram que a adsorção de Pb(II) em microplásticos envelhecidos de nylon é espontânea e endotérmica, sendo dominada pela complexação da superfície devido aos grupos carboxila presentes nos microplásticos. Da mesma forma, a interação entre Pb(II) e Cd(II) em microplásticos envelhecidos naturalmente envolveu grupos carboxila e hidroxila, além de forças eletrostáticas. A presença de diferentes grupos funcionais na superfície dos microplásticos também influenciou o comportamento de adsorção de Cd(II) nos microplásticos (Caixeta, *et al.*, 2022).

Figura 3 - Ilustração dos Possíveis Mecanismos de Adsorção de Metais Pesados



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2022.

Os processos de intemperismo e envelhecimento dos microplásticos desempenham um papel importante em sua capacidade de adsorver metais pesados. Durante esses processos, grupos funcionais contendo oxigênio são formados, o que afeta a polaridade, porosidade, hidrofilicidade e cargas superficiais dos microplásticos, alterando sua interação com os metais pesados. O envelhecimento dos microplásticos também está associado a uma maior capacidade de adsorção de metais pesados, devido ao aumento da área superficial específica e à formação de grupos contendo oxigênio na superfície envelhecida dos microplásticos (El Hadri *et al.*, 2020; Caixeta *et al.*, 2022).

Portanto, compreender os mecanismos de adsorção de metais pesados em microplásticos é essencial para avaliar os impactos ambientais e desenvolver estratégias eficazes de mitigação. As interações complexas entre os polímeros plásticos e os metais pesados desempenham um papel fundamental nesse processo.

2.6. Impacto do microplástico na Baía de Ilha Grande

A Ilha Grande, localizada em Angra dos Reis no litoral sul do estado do Rio de Janeiro, desempenha um papel fundamental no setor turístico da região, onde praias, ilhas e outros recursos naturais são explorados para auxiliar a economia local. No entanto, o aumento do número de visitantes durante a alta temporada resulta em uma maior produção e acúmulo de resíduos sólidos ao longo das praias da região (Macedo *et al.*, 2019). Esse processo de poluição acarreta diversos problemas negativos, como a degradação da água e da faixa de areia, os impactos potenciais da presença de microplásticos sorvidos de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos nos organismos aquáticos, a adsorção de organismos tóxicos com efeitos patológicos, o comprometimento da fauna e flora local e a destruição do potencial paisagístico (Rangel, p. 230-250, 2021).

Os litorais da Baía da Ilha Grande enfrentam uma série de desafios socioambientais relacionados à poluição por resíduos sólidos. Esses problemas são consequência do aumento do turismo, do aumento da circulação de embarcações de pequeno e médio porte na Baía da Ilha Grande e das atividades relacionadas à indústria petrolífera na região. Os impactos relacionados ao turismo são especialmente evidentes durante a alta temporada, feriados, festas de fim de ano e carnaval, quando o número de visitantes nessas áreas aumenta consideravelmente. Essa situação é preocupante, especialmente considerando a rica biodiversidade do litoral sul fluminense e a importância das atividades turísticas e pesqueiras para a população local. Isso ressalta a necessidade urgente de buscar cuidados para a preservação desses ambientes, que abrigam ecossistemas complexos e de grande importância no litoral sul fluminense. É essencial tomar medidas para minimizar os impactos ambientais e garantir a sustentabilidade dessas áreas, visando à conservação da biodiversidade e a qualidade de vida das comunidades locais (Macedo, 2020).

De acordo com Macedo (2019), o plástico é o material mais prevalente nas praias da Baía da Ilha Grande. Essa predominância representa uma ameaça às atividades turísticas, à pesca e aos ecossistemas litorâneos, podendo causar danos à fauna marinha e aves, além de contribuir para a degradação desses ambientes afastando turistas e prejudicando a economia local. Além disso, a capacidade dos

microplásticos em adsorver metais pesados e, por conseguinte, agir como veículo para o transporte desses elementos até a biota aquática tem implicações significativas e destaca a importância de abordagens integradas para mitigar esses efeitos adversos (Liu *et al.*, 2022)

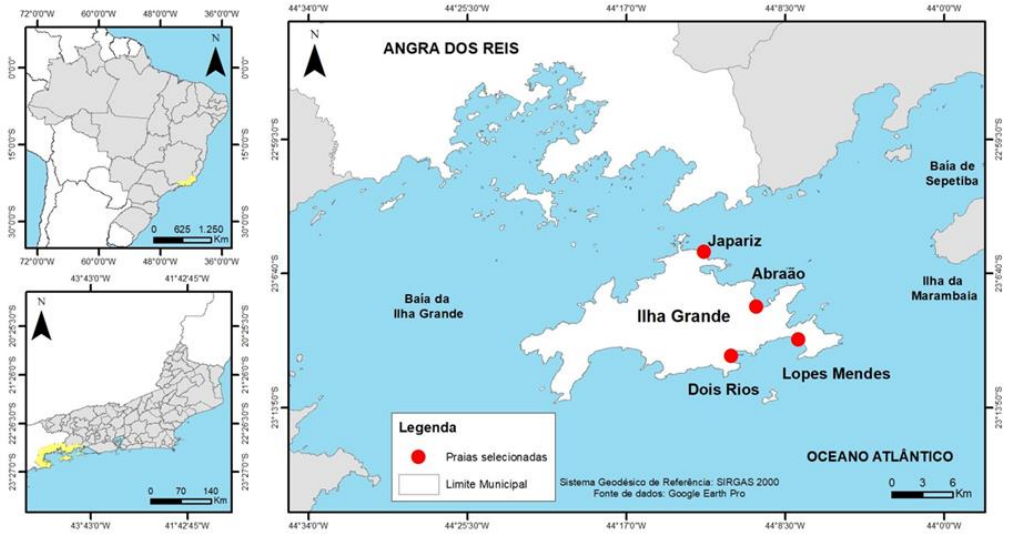
Para enfrentar esse desafio, é fundamental adotar medidas eficazes de gestão de resíduos, como campanhas de conscientização, melhor infraestrutura de coleta e reciclagem, além de regulamentações que promovam a redução do uso de plásticos descartáveis. As ações regulamentadas entre governos, comunidades locais e setor privado são essenciais para proteger as praias da Baía da Ilha Grande e preservar a sua beleza natural e biodiversidade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

As praias de Abraão, Japariz, Dois Rios e Lopes Mendes localizadas na Ilha Grande, foram escolhidas para a coleta de amostras de sedimentos na zona de supramaré com objetivo de identificar contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos. Na Ilha Grande, as praias de Abraão e Japariz estão voltadas para o continente, portanto geograficamente abrigadas; as praias de Dois Rios e Lopes Mendes se encontram voltadas para o oceano Atlântico e expostas a incidência direta de ondas, conforme ilustra a **Figura 4**.

Figura 4 - Mapa de localização das praias estudadas na Baía da Ilha Grande



Fonte: Autora, 2023.

Os locais de coleta foram selecionados com base na localização e extensão do arco praial, levando em consideração as diferentes formas de uso e ocupação de cada praia, que englobam as praias.

É importante ressaltar que todas as atividades de campo, incluindo a coleta de materiais, foram realizadas por Macedo (2020) e com a autorização do Departamento de Pesquisa do Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA), conforme o documento n° 041/2018. Essa autorização foi concedida devido à existência de Unidades de Conservação na área de estudo, demonstrando o compromisso de seguir as diretrizes e regulamentações necessárias para preservar o meio ambiente.

3.2. Planejamento amostral e amostragem

A seleção das praias para o presente estudo levou em consideração diversos critérios, incluindo a dinâmica costeira (ondas, correntes, etc.), usos e acessibilidade específica da Ilha Grande. Nesse contexto, foram disponibilizadas por Macedo (2020) amostras de duas praias localizadas na face sul, mais expostas à ação das ondas oceânicas, e duas praias na face norte, geograficamente mais abrigadas e menos sujeitas a fortes dinâmicas (**Tabela 2**).

Durante o inverno de 2018 e no verão de 2019, foram realizadas coletas por Macedo (2020) de amostragem em todas as praias do presente estudo, totalizando uma amostra por praia. No caso da praia de Lopes Mendes, devido à sua extensão, foram adicionados mais dois pontos de coleta (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Praias selecionadas para a coleta de amostras no litoral da Ilha Grande.

Praias	**Setor**	**Localização**	**Orientação**	**Ext.** (m)
Japariz	Setentrional-oriental	23° 5' 31.61"S 44°12' 50.20" O	NO/SE	245
Abraão	Setentrional-oriental	23°08’18.4”S 44°10’10.4” O	NO/SE	1251
Lopes Mendes	Meridional-oriental	23° 10’ 00.4”S 044° 08’ 16.0”O	NO/SE	2430
Lopes Mendes*	Meridional-oriental	23º10’ 10.4” S 044° 07’ 46.7”O	NO/SE	2430
Lopes Mendes *	Meridional-oriental	23º10’27.2” S 044° 07’ 26.3”O	NO/SE	2430

Tabela 3 - Praias selecionadas para a coleta de amostras no litoral da Ilha Grande (conclusão)

Dois Rios	Meridional-oriental	23°11’11.3”S 44°11’24.8”O	NE/SO	1222

Fonte: Macedo, 2020.

A seleção da metodologia utilizada por Macedo (2020) considerou as características específicas do local, bem como os objetivos a serem alcançados. Nesta coleta, optou-se pela amostragem do lixo em ambiente costeiro devido ao seu baixo custo e ampla utilização em pesquisas dessa natureza, conforme mencionado por Castro *et al.* (2020).

Para detectar a presença de microplásticos nos sedimentos das praias, foi utilizada uma metodologia adaptada com base nas propostas de Thompson *et al.* (2004) e Besley *et al.* (2017). Conforme Macedo (2020) menciona a coleta de sedimentos foi realizada ao longo da linha de maré alta, conhecida como linha de deixa. Levando em consideração a logística local, a amostragem foi adaptada para uma área de 25 por 25 centímetros e uma profundidade de 5 centímetros. O local de coleta foi delimitado usando uma fita métrica e o material foi recolhido usando uma pá de alumínio. Em seguida, as amostras foram devidamente armazenadas e identificadas para análise posterior em laboratório.

3.3. Acondicionamento e preparo das amostras

O procedimento de extração do microplástico foi por diferença de densidade e ocorreu no Laboratório de Dinâmicas da Natureza (LABDIN) da Faculdade de Formação de Professores da UERJ, por Macedo (2020) que consistiram nas seguintes etapas: “(1) preparação das amostras, por meio da pesagem inicial; secagem na estufa à 40°C, por um período de 12 à 36 h, devido o tamanho dos grãos e a quantidade de umidade presente em cada amostra, o que variou dependendo da dinâmica local; (2) pesagem da amostra seca; (3) peneiramento para a remoção de materiais com diâmetro superior à 5 mm; (4) preparação da solução hipersalina, contendo 358,9g de NaCl para cada litro de água; (5) agitação

manual da solução por 2 minutos, com posterior adição da amostra e agitação da mesma por 5 minutos; (6) decantação dos sedimentos por cerca de 5 horas; (7) remoção do material sobrenadante com o auxílio de um becker; (8) filtragem em bomba à vácuo modelo Suryha (5CFM, duplo estágio), utilizando um Kitasato com filtro de papel de porosidade 14 µm em funil de Büchner; (9) secagem dos filtros na estufa por aproximadamente 72 horas; conforme o método proposto por Thompson *et al.* (2004); Besley *et al.* (2017) e Miller *et al.* (2017).

Após o processo de extração dos microplásticos as amostras foram acondicionadas em frascos de vidros e disponibilizadas para o desenvolvimento do presente estudo.

3.4. Identificação física dos microplásticos

Após o recebimento dos microplásticos, procedeu-se à etapa de triagem, na qual a obtenção das imagens foi realizada com o auxílio da microscopia óptica, modelo Olympus SZ61, usando aumentos W a Yx (Figura 5).

Figura 5 - Microscopia Óptica.

Fonte: A Autora, 2023.

A identificação inicial dos microplásticos foi conduzida por meio de análise visual, seguindo os procedimentos já estabelecidos em outras pesquisas, tais como os trabalhos de Mathalon e Hill (2014), Bonello *et al.* (2018), Renzi *et al.* (2018), Li *et al.* (2019) e Athawuda *et al.* (2020). Os resultados obtidos foram processados

utilizando o software Microsoft Excel e organizados em tabelas e gráficos que abrangiam informações sobre a quantidade de material, tipo, cor, tamanho e morfologia. Essa organização seguiu as diretrizes propostas no "Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas" (2013) (**Tabela 3**) e também no estudo de Castro *et al.* (2020).

Tabela 4 - Classificações empregadas na caracterização visual dos microplásticos

TAMANHO	Tamanho de registro de cada item. > 5 mm; 5 - 1 mm; < 1 mm
TIPO	Fragmentos de plástico, pellets, filamentos, filmes plásticos, espuma de plástico e isopor.
FORMA	Para pellets: cilíndrico, discos, planos, ovóides, esferoides; Para fragmentos: arredondado, subarredondado, subangular, angular; Para geral: bordas irregulares, alongadas, degradadas, ásperas e quebradas.
COR	Transparente, cristalino, branco, branco claro, vermelho, laranja, azul, opaco, preto, cinza, marrom, verde, rosa, bege, amarelo.

Fonte: Adaptada de Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas, 2013; Castro *et al.*, 2020; Macedo, 2020.

3.5. Caracterização química dos microplásticos

O estudo de identificação e caracterização química consistiu na aplicação d espectroscopia FTIR para a análise dos grupos funcionais, e em complementação a espectroscopia Raman por ser uma técnica essencialmente microscópica que apresenta limite de difração bem menor que aquele alcançado pelo FTIR e possui bandas estreitas que facilitam a caracterização química (Montagner *et al.*, 2021). Posteriormente, para a identificação e determinação dos contaminantes inorgânicos adsorvidos nos microplásticos, foi utilizada a técnica de LA-ICP-MS.

3.5.1. Caracterização dos microplásticos por espectroscopia FTIR

A caracterização do microplástico extraído do sedimento em ecossistema marinho foi realizada no instrumento de FTIR – Modelo FT-IR/FIR Spectrometer Frontier da Perkin Elmer do Departamento de Química (DPQ) da UERJ. (**Figura 6)**.

Figura 6 - Espetroscopia FTIR – ATR.

Fonte: A Autora, 2023.

As medições dos fragmentos de Microplásticos para a identificação dos polímeros foram obtidas através do acessório de reflexão total atenuada (ATR), posicionando a amostra em contato direto com a ponta do diamante. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 5 - Parâmetros aplicados no FTIR.

Parâmetros	
Resolução espectral	4 cm^{-1}
Repetições	8
Deslocamento espectral	4000 – 500 cm^{-1}
Modo de medida	Absorção
Técnica de amostragem	ATR
Nº de série (instrumento)	C105496

Fonte: A Autora, 2023.

O espectrômetro FTIR Spectrometer Frontier opera com o software PerkinElmer Spectrum, e todas as vezes, antes de cada análise, é realizado o Background, a fim de tratar a remoção do ruído de fundo. Por conseguinte, as análises dos 103 fragmentos de Microplásticos foram realizadas sem a necessidade de tratamentos.

3.5.2. Caracterização dos microplásticos por espectroscopia Raman

Os espetros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro PeakSeeker Pro – modelo PRO-785, acoplado ao microscópio vertical de laboratório Systems RSM Video à sonda de fibra óptica externa do departamento de química analítica na UERJ. **Figura 7.**

Figura 7 - Espectrômetro Raman acoplado ao microscópio

Fonte: A Autora, 2022

Para comprovar a identificação dos polímeros encontrados nas amostras de microplásticos, os parâmetros **Tabela 5** foram previamente ajustados para obter o melhor sinal-ruído sem alterar a integridade física e química das amostras. Não foi necessário realizar preparo da amostra.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados no Raman (continua)

	Parâmetros
Comprimento de onda	785 nm

Tabela 7 - Parâmetros utilizados no Raman (conclusão).

Potência do Laser	10 mW
Deslocamento espectral	2000 – 200 cm^{-1}
Resolução espectral	8 cm^{-1}
Tempo de integração	5 s
Objetiva	10 X

Fonte: A Autora, 2023

3.6. Identificação de contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplásticos por LA-ICP-MS

A obtenção dos sinais dos analitos por LA-ICP-MS foi realizada no Departamento de Química Analítica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O instrumento opera com um sistema de LAmodelo ESI NWR-213 (Elemental Scientific, EUA), e He/Ar como gás carreador com pureza minima de 99,95% (White Martins, Brasil), acoplado no ICP-MS, modelo iCAP Q (Thermo Scientific, EUA), com o Ar, pureza mínima de 99,99% (White Martins, Brasil), como o gás principal e auxiliar para o plasma. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 8 - Parâmetros aplicados no LA-ICP-MS

Parâmetros	
Potência de Radiofrequência	1500 W
Distância entre a tocha e o cone de amostragem	3,90 mm
Vazão do gás auxiliar	1,00 L min^{-1}
Vazão do gás principal	15,00 L min^{-1}
Vazão do gás carreador Ar	1,50 L min^{-1}
Frequência	5 Hz
Energia	60%
Modo de ablação	Contínuo
Fluência	20 Hz

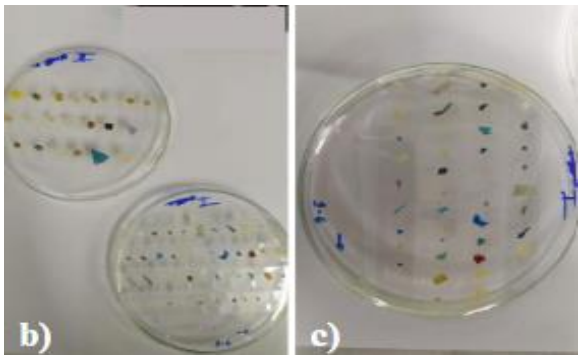
Tabela 9 - Parâmetros aplicados no LA-ICP-MS

Velocidade de varredura	70 µm s^{-1}
Profundidade de varredura	5 µm
Tempo de varredura (para cada replicata)	2 s
Diâmetro (spot size)	20 µm
Tamanho da linha	750 µm
Laser	ND:YAG 213 nm

Fonte: A Autora, 2023.

As análises das amostras foram realizadas fixando as amostras em placas de petri com fita adesiva dupla face (**Figura 8**; b e c). As análises foram feitas pontualmente, triplicata em pontos diferentes, a fim de obter uma contagem mais representativa da distribuição de contaminantes na superfície das amostras.

Figura 8 - Imagens do padrão sólido de calibração e acondicionamento das amostras durante a análise.



Fonte: A Autora, 2022.

A seleção dos analitos identificados na superfície dos microplásticos seguiu o critério de toxidade e possíveis riscos de periculosidade dos contaminantes adsorvidos para o meio ambiente como: As, Cu, Pb, Sn, Hg, Cd, V, B, Fe, Mn, Zn, Te e Ni.

3.7. Quantificação de contaminantes inorgânicos extraíveis de microplásticos por ICP-OES

A quantificação dos elementos As, Cu, Pb, Sn, Hg, Cd, V, B, Fe, Mn, Zn, Te e Ni por LA-ICP-MS foi realizada no Departamento de Química Analítica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). ICP-OES da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6300 Duo. Ar de pureza mínima de 99,99% (White Martins, Brasil) foi utilizado como o gás principal, auxiliar e nebulizador. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 10 - Parâmetros aplicado no ICP-OES

Parâmetros	
Potência de Radiofrequência	1150 W
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min^{-1}
Vazão do gás principal	15,00 L min^{-1}
Vazão do gás nebulizador	0,4 L min^{-1}
Nebulizador	Mira Mist®
Vazão de amostra	0,2 mL min^{-1}
Comprimento de onda	As (189,045 nm), B (249,678 nm), Cd (226,502 nm), Cu (324,754 nm), Fe (238,204 nm), Hg (184,950 nm), Mn (257,610 nm), Ni (221,647 nm), Pb (216,999 nm), Sn (189,989 nm), V (309,311 nm), Zn (213,856 nm)

Fonte: A Autora, 2023.

O total de 27 amostras foram selecionadas a partir dos resultados obtidos por LA-ICP-MS, sendo as amostras que apresentaram maior sinal analítico para os contaminantes estudados. A extração dos analitos foi feita utilizando 650 µL de uma solução contendo 10 % (m/v) de HNO_3 e 2% (m/v) de HCl, levando-se a extração assistida por ultrassom por 2 h seguida por 48 h de repouso. Esta mistura de reagentes foi utilizada a fim de solubilizar os elementos presentes na superfície dos microplásticos sem que haja a degradação do microplástico. O HNO_3 tem poder

oxidante, levando a oxidação dos metais a sua forma solúvel, além de acidificar o meio. Entretanto, alguns elementos podem formar óxidos insolúveis a baixas concentrações de HNO_3, sendo necessária a presença de um complexante, como o Cl^-, para solubiliza-los em solução na forma de complexos.

3.8. Tratamento estatístico

Os tratamentos de dados das análises realizadas no equipamento analítico FTIR e Raman foram inicialmente ajustados no Software da Microsoft Excel e posteriormente gerado os espectros no Software OriginPro versão 2019b.

Para o tratamento de dados do LA-ICP-MS foi utilizado o software R e a interface gráfica RStudio através dos pacotes “FactorMineR” para análise exploratória multivariada de dados e mineração de dados, “factoextra” para extrair e visualizar os resultados de análises de dados multivariados e “corrplot” com a finalidade exploratória visual da matriz de correlação com o reordenamento automático de variáveis para ajudar a detectar padrões entre variáveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os microplásticos (763 partículas) coletados na Ilha Grande e extraídos por diferença de densidade por Macedo (2020). No presente estudo, esses microplásticos foram separados por tamanho, cor, formatos. Posteriormente caracterizados quimicamente por FTIR e Raman. A presença de contaminantes inorgânicos adsorvidos foi detectada por LA-ICP-MS e ICP-OES.

4.1. Caracterização de microplásticos por meio de microscópia óptica

Foi realizada uma seleção manual entre as 763 partículas de microplásticos para a separação daqueles com tamanho adequado (acima de 148,73 µm) para a caracterização química. Dessa forma foram selecionados 103 partículas, representando todas as praias estudadas (**Tabela 8**).

Na análise dos microplásticos obtidos na Praia de Abraão, foi possível identificar um total de 32 partículas (**Tabela 8**), todos exibindo características de fragmentos com cores predominantes em tons de azul.

A coleta na praia de Abraão que ocorreu no período de inverno de 2018 apresentou um menor número de partículas de microplásticos em comparação com as coletadas no verão de 2019, sugerindo que as praias estudadas sofrem influência direta das atividades turísticas, especialmente durante os períodos de alta temporada (verão), emergindo como a principal fonte dos fragmentos microplásticos identificados.

Na Praia de Japariz, foram identificadas um total de 88 partículas, (**Tabela 8**). Essas partículas exibem uma variedade de características, incluindo fragmentos (34 itens) com diferentes pigmentações: azul, branco, vermelho e cinza. Além disso, foram encontradas 42 partículas de coloração branca e estrutura porosa, com características de isopor (poliestireno expandido), juntamente com 3 partículas de fibras em tons de cinza e azul, bem como 9 itens de filme plástico.

Na Praia de Dois Rios, foi possível identificar um total de 231 partículas, (**Tabela 8**). Localizada na Vila de Dois Rios, essa praia se destaca por ser menos frequentada em comparação com outras na ilha, conforme observado por Macedo *et al.* (2020).

Dentre esses, um total de 152 são partículas variadas com uma gama de cores, incluindo azul, branco, cinza, vermelho e amarelo. Além disso, foram encontrados 20 itens com características de isopor, 2 fibras azuis, 51 fragmentos em formatos de pellets com colorações como branco, amarelo e uma tonalidade amarela bastante envelhecida devido às condições ambientais, e 6 filmes plásticos. Os microplásticos em formatos de pellets são característicos de polímero virgens, e provavelmente são decorrentes da proximidade ao Porto de Angra dos Reis e atividade do transporte marítimo ao redor da Ilha Grande Isso pode ser consequência de descuidos no momento do carregamento desses polímeros em navios, resultando em fissuras nas embalagens e, consequentemente, na perda desse material, mesmo quando transportado em contêineres. Esses microplásticos são facilmente disseminados por fatores como chuvas, ventos, marés e outros fenômenos ambientais, alcançando a ecossistemas distantes.

Na Praia de Lopes Mendes, uma das praias mais deslumbrantes e frequentadas do litoral brasileiro, foi constatada maior concentração de microplásticos em comparação com as demais praias. Nesse cenário, um total de 412 elementos microplásticos foi observado (**Tabela 8**). Foi notável a predominância de fragmentos com características de isopor, com um registro de 212 itens desse material, sugerindo que caixas de isopor utilizadas por pescadores ou turistas possam estar sendo descartadas de forma indevida. Além disso, foram identificados 160 fragmentos em diversas colorações, tais como azul, amarelo, amarelo com aparência envelhecida, branco, vermelho, preto e cinza. Também foram registrados 11 fibras nos tons de azul, branco e verde, assim como 26 pellets que apresentavam cores variadas, incluindo branco, cinza, preto, amarelo e amarelo com aparência envelhecida. Ainda foram encontrados 3 itens de filme plástico.

Tabela 11 - Quantidade e tipos de microplásticos identificados nas praias investigadas (continua)

	Fragmentos	**Poliestireno (isopor)**	**Fibras**	**Pellets**	**Filme plástico**	

Tabela 12 - Quantidade e tipos de microplásticos identificados nas praias investigadas (conclusão)

Praias	Verão	Inverno.	Verão	Inverno.	Verão.	Inverno.	Verão.	Inverno.	Verão.	Inverno.	**Total**
Abraão	28	4	0	0	0	0	0	0	0	0	32
Japariz	34	0	42	0	1	2	0	0	2	7	88
Total - setor norte:	**62**	**4**	**42**	**0**	**1**	**2**	**0**	**0**	**2**	**7**	**120**
Lopes Mendes	160	0	212	0	11	0	26	0	3	0	412
Dois Rios	14	138	17	3	2	0	51	0	6	0	231
Total - setor sul:	**174**	**138**	**229**	**3**	**13**	**0**	**77**	**0**	**9**	**0**	**643**
TOTAL POR TIPO	**236**	**142**	**271**	**3**	**14**	**2**	**77**	**0**	**11**	**7**	**763**

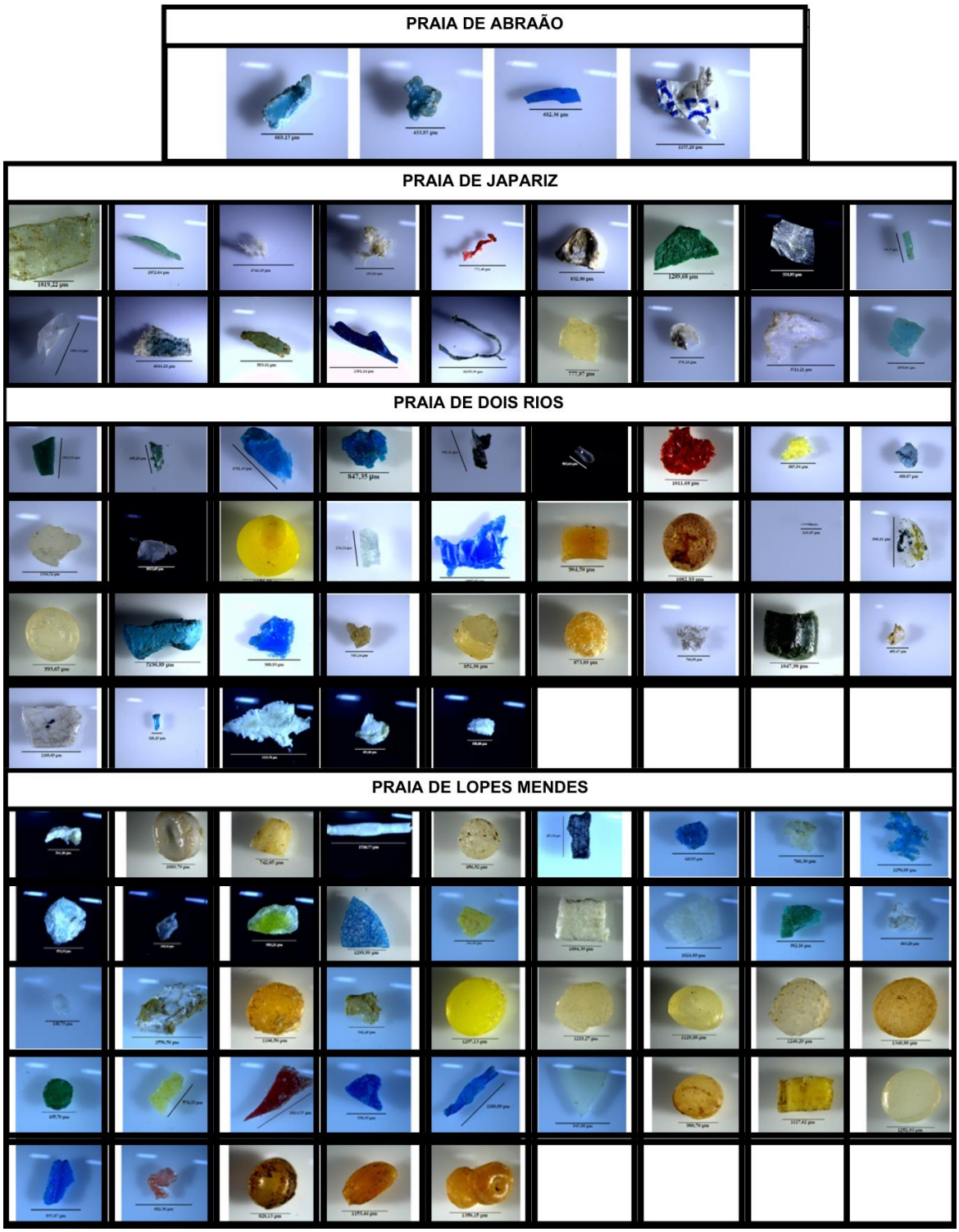
Legenda: Praia de Abraão e Japariz localizados no setor Norte, Praia de Lopes Mendes e Dois Rios no setor sul.

Fonte: A Autora, 2023.

4.1.1. Imagens microscópicas

Das 103 amostras selecionas (**Figura 9**) para a caracterização química, apenas 95 microplásticos foram analisados por microscopia óptica, uma vez que os demais foram destruídos durante o processo de análise de LA-ICP-MS. Podemos verificar nas escalas que as amostras se enquadram na classificação de microplásticos com tamanho entre 1 µm a 5 mm (Palansooriya *et al.*, 2020), sendo que a menor partícula apresenta um tamanho de 148,73 µm (Anexo).

Figura 9 - Imagens realizadas com o auxílio do microscópio óptico.

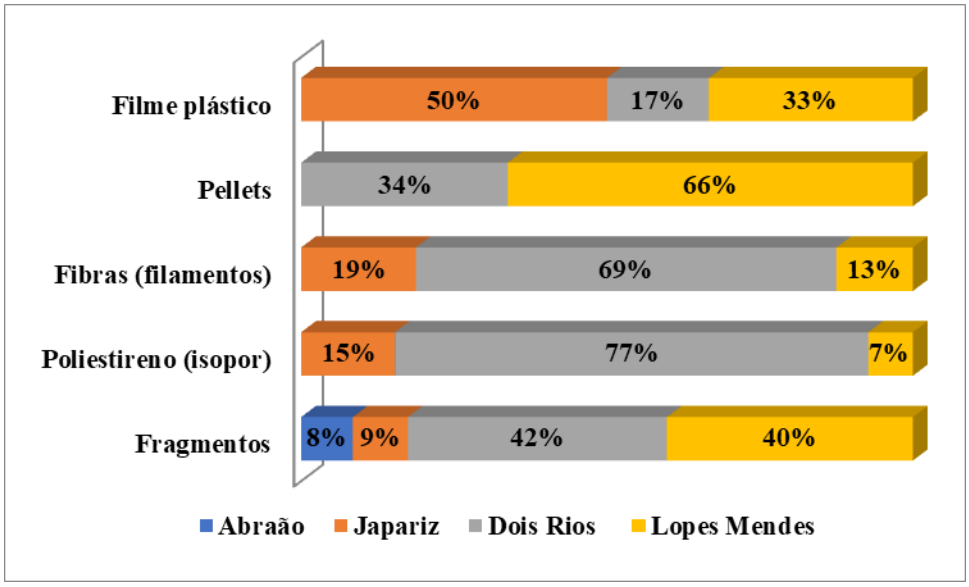


Fonte: A Autora, 2023.

A **figura 10** mostra o percentual dos tipos de formatos de microplásticos encontrados nas diferentes praias. Observa-se que os microplásticos em formato de pellets foram identificados exclusivamente nas praias do setor sul, direcionados para

o oceano: 34% em Lopes Mendes e 66% em Dois Rios. Por outro lado, os fragmentos foram identificados em todas as quatro praias. A praia de Abraão, apesar de ser a mais povoada, apresentou a menor percentagem de microplásticos (8% do total de fragmentos).

Figura 10 - Percentual dos tipos de formatos de microplásticos identificados nas praias investigadas



Fonte: A Autora, 2023.

4.2. Caracterização Química do microplástico

Embora as técnicas de caracterização química de materiais plásticos sejam amplamente consolidadas, a abordagem na ocorrência de microplásticos no ambiente trouxe consigo um grande desafio considerando as suas dimensões reduzidas devido ao envelhecimento provocado por condições ambientais adversas. Em decorrência disso, os microplásticos encontrados no ambiente podem ter sido submetidos a diversos efeitos físico-químicos e microbiológicos, gerando uma complexidade adicional na interpretação dos resultados das análises (Montagner *et al.*, 2021).

Neste estudo, as 103 amostras selecionadas com tamanho acima de 148,73 µm foram compatíveis para a análise vibracional (FTIR e Raman).

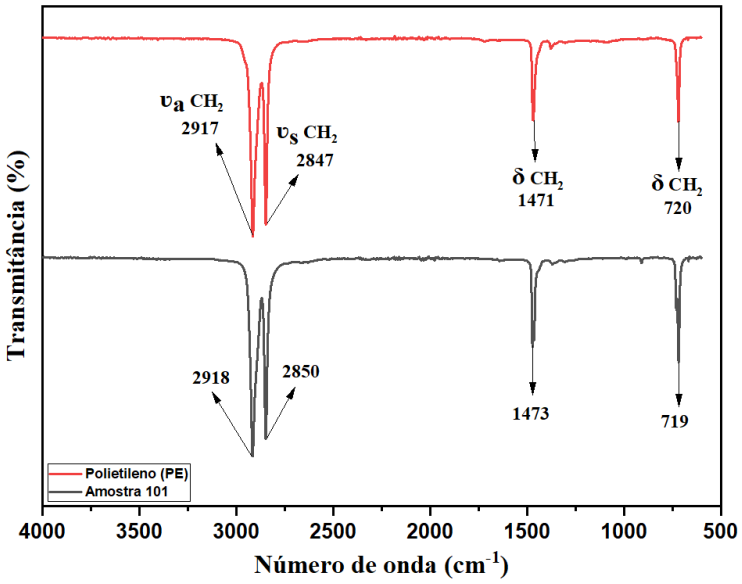
4.2.1. Análise usando FTIR: Caracterização Detalhada de Amostras Selecionadas

Para a análise por FTIR, os espectros de infravermelho obtidos dos microplásticos foram comparados com uma amostra comercial virgem dos polímeros mais utilizados nos artefatos descartáveis: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e politereftalato de etileno (PET).

Polietileno (PE)

Dentro das amostras viáveis para análise por FTIR, 44% exibiram espectros semelhantes ao do polietileno (PE) (**Figura 11**), com a maior proporção sendo encontrada predominantemente na praia de Lopes Mendes. É importante observar, que o infravermelho não distingue poliestileno de alta e nem o de baixa densidade, entretanto pode-se inferir que os fragmentos mais rígidos correspondem a polietileno de alta densidade (PEAD), enquanto aqueles mais flexíveis correspondem ao polietileno de baixa densidade (PEBD). (Coutinho *et al.* 2003)

Figura 11 - Espectro do Polietileno e referência



Legenda: Espectro de referência do polímero polietileno (vermelho) e espectro referente a amostra 101 coletada na praia de Lopes Mendes (cinza).

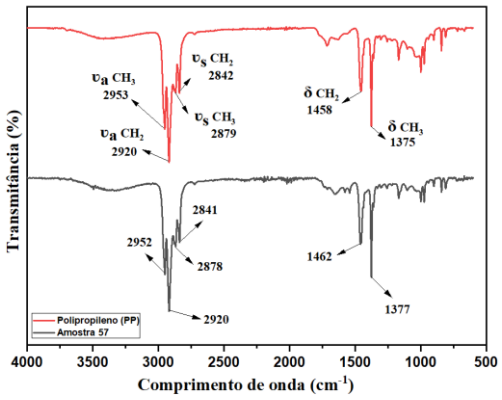
Fonte: A Autora, 2023.

A **Figura 11** apresenta o espectro de FTIR de uma amostra aleatória (amostra 101), que é exatamente igual ao espectro da amostra comercial virgem de polietileno: a região de 3100–2800 cm^{-1} apresentam as bandas em torno de 2918 cm^{-1}, que está atribuída à vibração de estiramento assimétrico do grupo CH_2 e a banda em torno de 2850 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento simétrico do grupo CH_2. A região de 1460 – 1360 cm^{-1} apresenta banda em torno de 1473 cm^{-1} que é atribuída à vibração de deformação angular do grupo CH_2. A região de 730-720 cm^{-1} apresenta uma banda em torno de 719 cm^{-1}, que é atribuída à vibração de deformação angular fora do plano do grupo CH_2.

Polipropileno (PP)

Foram obtidos 29% espectros de amostras semelhantes à referência do polipropileno (**Figura 12**), distribuídos nas praias de Abraão, Japariz, Dois Rios e Lopes Mendes.

Figura 12: Espectro do Polipropileno e referência



Legenda: Espectro de referência do polímero polipropileno (vermelho) e espectro referente à amostra 57 coletada na praia de Dois Rios (cinza).

Fonte: A Autora, 2023.

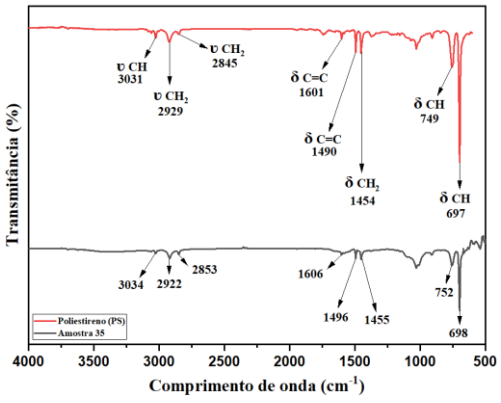
A **Figura 12** apresenta o espectro de FTIR de uma amostra aleatória (amostra 57), que é igual ao espectro da amostra comercial virgem de polipropileno: a região

de 3100–2800 cm^{-1} apresenta as bandas em torno de 2952 cm^{-1} e 2878 cm^{-1} que está atribuída à vibração de estiramento do grupo CH_3 e as bandas em torno de 2920 cm^{-1} e 2841 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento do grupo CH_2. A região de 1460 – 1360 cm^{-1} apresenta banda em torno de 1462 cm^{-1} que é atribuída à vibração de deformação angular do grupo CH_2 e a banda em torno de 1377 cm^{-1}, que é atribuída à vibração de deformação angular fora do plano do grupo CH_3.

Poliestireno (PS)

O poliestireno pode ser encontrado em suas formas expandida (como isopor), cristalina ou modificada com borracha (HIPS), e apresenta uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades mecânicas e versatilidade. Como não foi possível obter uma amostra comercial virgem de poliestireno expandido utilizou como amostra de referência o poliestireno cristalino, considerando que as duas estruturas apresentaram os mesmos grupos funcionais. Foram obtidos 9% dos espectros de amostras semelhantes ao poliestireno (**Figura 13**).

Figura 13 - Espectro do Poliestireno e referência



Legenda: Espectro de referência do polímero poliestireno (vermelho) e espectro referente a amostra 35 coletada na praia de Dois Rios (cinza).

Fonte: A Autora, 2023.

A **Figura 13** apresenta o espectro de FTIR de uma amostra aleatória (amostra 35), que é igual ao espectro da amostra comercial virgem de poliestireno: a região

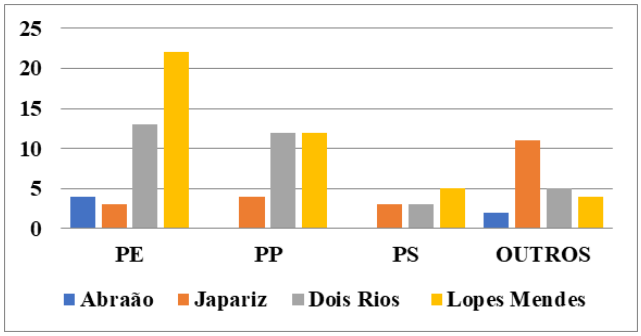
de 3100–2800 cm^{-1} apresenta a banda em torno de 3034 cm^{-1} que é atribuída à vibração de estiramento do grupo CH aromático e as bandas em torno de 2922 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} que são atribuídas à vibração de estiramento do grupo CH_2. A região de 1600 – 1450 cm^{-1} apresentam três bandas, duas em torno de 1606 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo C=C do anel aromático e uma banda em torno de 1455 cm^{-1}, que é atribuída à vibração de deformação angular do grupo CH_2. A região de 750 – 690 cm^{-1} apresentam duas bandas atribuídas à vibração de deformação angular do grupo CH de aromático monossubstituído.

Politereftalato de etileno (PET)

Não foram encontrados amostras de PET considerando que nenhum espectro das amostras de microplástico foi semelhante ao espectro da amostra comercial virgem de PET. A ausência de PET dos microplásticos coletados pode ser devido à valorização de resíduos de PET no mercado de reciclagem de plástico.

A **Figura 14** resume o quantitativo dos tipos de polímeros encontrados nas amostras da Baía de Ilha Grande. Observa-se que, em Abraão, a maioria dos microplásticos consiste em PE, o segundo polímero mais encontrado na Baia de Ilha Grande é de PP, seguido do PS. Notavelmente, a praia de Lopes Mendes revelou a maior concentração dos polímeros analisados. Além disso, foram obtidos espectros de outros microplásticos que ao serem comparados com amostras comerciais virgens não apresentaram similaridades, sugerindo que esses microplásticos são compostos por outros tipos de polímeros.

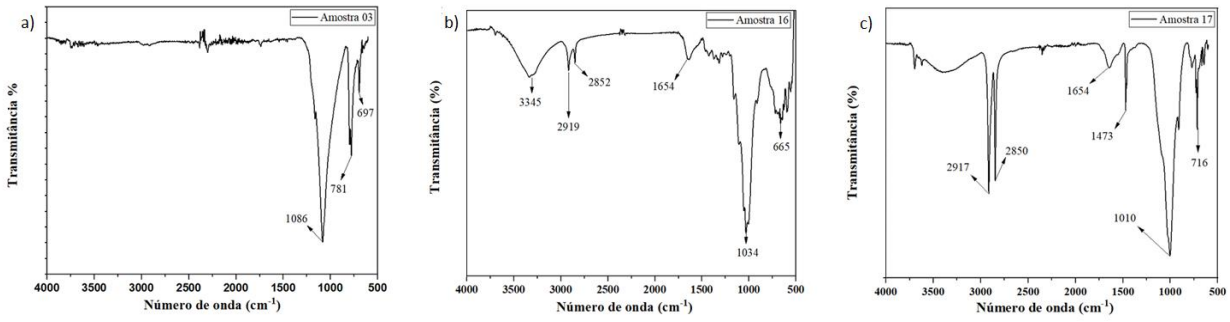
Figura 14 - Quantidade dos polímeros mais abundantes nas praias de estudo



Fonte: A Autora, 2023.

É importante ressaltar que não foi possível identificar 14 amostras de microplásticos, porém suspeita-se que 03 amostras são de PP e 01 amostra de PE, e 01 amostra de PS **(Figuras 15 e 16)**, pois apresentaram uma banda larga próxima à região de 3000 cm^{-1}, que é atribuída à vibração de estiramento do grupo OH. A região de 1654 - 1624 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento de carbonila insaturado (C=O) ou carbonila do grupo amida. A região de 1010 - 1034 cm^{-1} está atribuída a vibração de estiramento do grupo C-O. Sugere-se uma possível degradação ou contaminação do polímero (alga ou biofilme produzido por microrganismo) ou adição de amido na formulação do polímero, conforme apresentados os espectros em **Anexo**.

Figura 15 - Algumas das amostras não identificadas

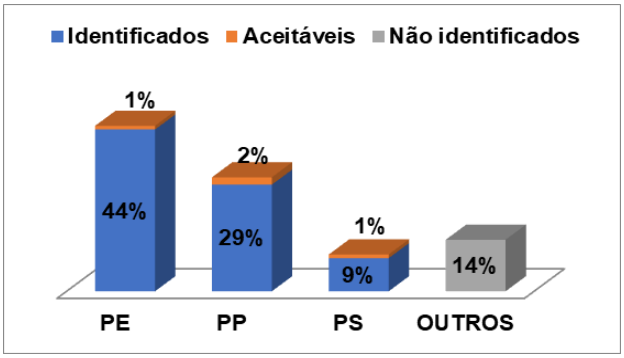


Legenda: a) Não foi possível identificar, b) Bandas características de estrutura de carboidratos condizentes com uma contaminação de alga, biofilme produzido por microrganismo ou amido como aditivo e c) Amostra de PE que apresenta bandas características de estrutura de carboidratos condizentes com uma contaminação de alga, biofilme produzido por microrganismo ou amido como aditivo.

Fonte: A Autora, 2023.

Entre alguns dos espectros das 14 amostras de microplásticos não identificados a transmitância apresentou baixa intensidade, registrando menos de 3%, o que limita a caracterização dos polímeros por FTIR, conforme demonstrado no **Anexo**.

Figura 16 - Percentual dos espectros analisados



Fonte: A Autora, 2023.

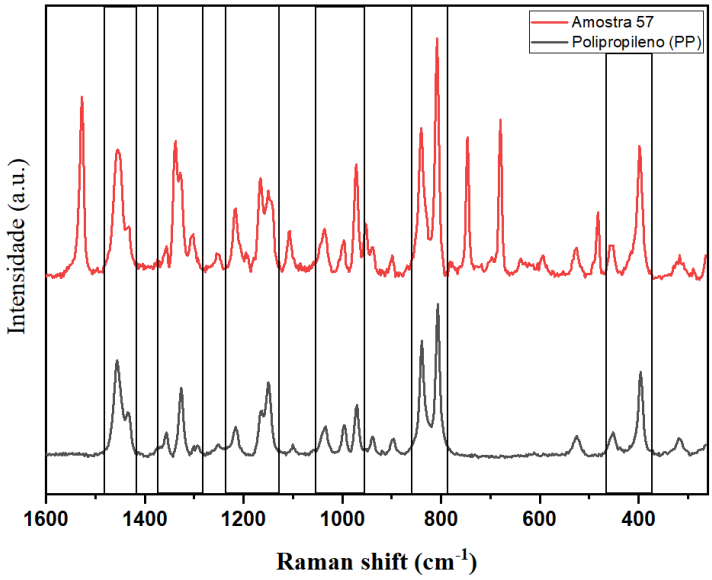
4.2.2. Análise por Raman: abordagem complementar

Para a confirmação da caracterização realizada por FTIR, foram obtidos espectros de Raman dos microplásticos coletados e das amostras comerciais virgens dos polímeros: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e politereftalato de etileno (PET).

Polipropileno

Foram obtidos 28 espectros de amostras semelhantes à referência do polipropileno (**Figura 17**), distribuídos nas praias de Abraão, Japariz, Dois Rios e Lopes Mendes.

Figura 17 - Espetro do Polipropileno e referência



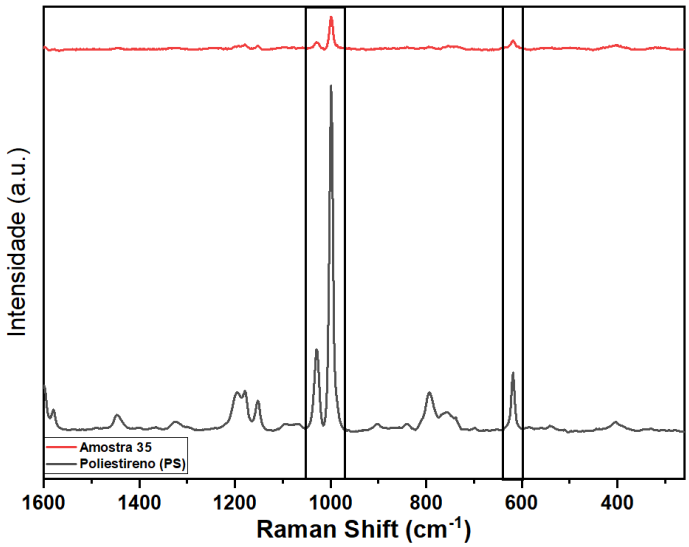
Legenda: Espectro de referência do polímero polipropileno (cinza) e espectro referente a amostra 57 coletada na praia de Dois Rios (vermelho).
Fonte: A Autora, 2023.

O espectro de Raman do polipropileno exibe bandas características que correspondem aos modos vibracionais das ligações químicas presentes na estrutura molecular desse polímero. Uma das principais bandas observadas está na região de 840 cm^{-1}, que está associada à vibração simétrica da ligação CH no grupo metil (CH_3). Na região de 1300 cm^{-1}, corresponde à vibração da ligação CH no grupo metileno (CH_2) e na região de 1450 cm^{-1}, está associada a uma deformação angular da ligação CH.

Poliestireno

Com a análise de Raman foram obtidos 11 espectros de amostras semelhantes ao poliestireno (**Figura 18**).

Figura 18 - Espetro do Poliestireno e referência



Legenda: Espectro de referência do PS (cinza) e espectro referente à amostra 35 coletada na praia de Dois Rios (vermelho).

Fonte: A Autora, 2023.

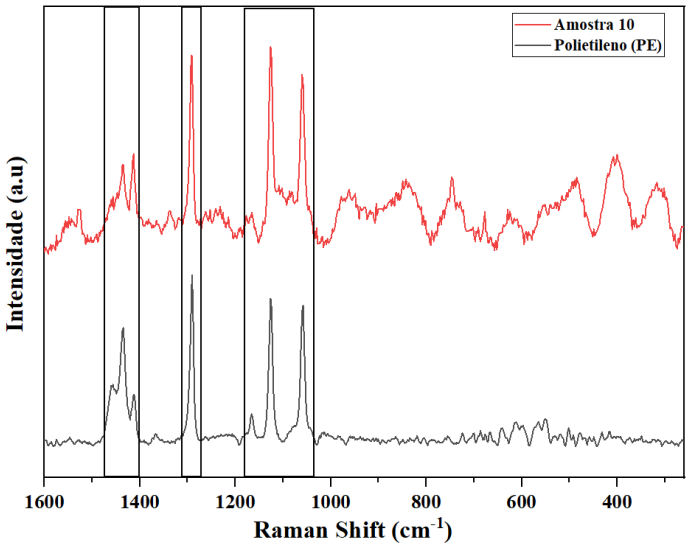
Dentre as bandas presentes no espectro Raman da amostra, é possível afirmar que as bandas da região de aproximadamente 1030 cm^{-1}, há vibrações de expansão e contração do anel aromático e na região próxima a 620 cm^{-1} bandas referentes às vibrações de ligações C-C da cadeia polimérica.

A variação de intensidade evidencia a intensificação ressonante com o comprimento de onda da radiação.

Polietileno (PE)

Dentro das amostras viáveis para análise por Raman, uma amostra apresentou espectro semelhante ao do polietileno (PE) (Figura 19).

Figura 19: Espetro do Polietileno e referência



Legenda: Espectro de referência do PE (cinza) e espectro referente à amostra 10 coletada na praia de Lopes Mendes (vermelho).

Fonte: A Autora, 2023.

Dentre as bandas presentes no espectro Raman da amostra, é possível afirmar que as bandas da região de aproximadamente 1100 cm^{-1} a 1170 cm^{-1}, correspondem à vibração da ligação de C-C. A região em torno de 1050 cm^{-1} a 1090 cm^{-1} está associada a vibrações da ligação C-C.

4.3. Identificação por LA-ICP-MS de contaminantes inorgânicos adsorvidos em microplástico

A técnica de LA-ICP-MS é uma técnica analítica de destaque na determinação da composição inorgânica em amostras sólidas sem que haja preparo prévio, bem como na caracterização de superfícies (LA-ICP-MS) (Becker *et al.*, 2010).

A ablação à laser, proporciona alta sensibilidade analítica para a identificação da composição inorgânica em amostras sólidas se comparada às outras técnicas de introdução de amostras, como a utilização de nebulizadores e câmaras de nebulização, também necessitam da amostra na forma líquida para a análise (Becker *et al.*, 2010). Na ablação à laser, um laser pulsado é incidido na superfície

da amostra gerando um aerossol seco que é carreado para a análise pela técnica escolhida, proporcionando até 100% de eficiência de introdução de amostras, enquanto sistemas convencionais de introdução de amostras proporcionam em média 5% de eficiência de introdução de amostras.

Quando acoplado ao ICP-MS, a técnica de LA-ICP-MS oferece uma abordagem semi-destrutiva, rápida e direta para análise de amostras sólidas sem a necessidade de preparo de amostras. Parâmetros como comprimento de onda do laser, energia e taxa de repetição do feixe de laser podem afetar diretamente os resultados analíticos. A composição do aerossol durante o transporte até o ICP-MS é influenciada pelas propriedades do gás de arraste e do tubo de transporte, bem como pelas características do analisador de espectrometria de massa (Vaníčková *et al.*, 2019).

A capacidade de análise de microplásticos ambientalmente relevantes por meio dessa técnica analítica preparada em laser tem sido reconhecida como comprovada (Pořízka *et al.*, 2023). Suas aplicações abrem portas para avanços científicos e ambientais, impulsionando a compreensão de processos complexos e relevantes.

Neste trabalho, a técnica de LA-ICP-MS foi utilizada a fim de avaliar a presença de contaminantes inorgânicos adsorvidos na superfície dos microplásticos, realizando a ablação de uma camada superficial da amostra, formando um aerossol seco que será carreado para o ICP-MS para análise. A intensidade dos isótopos selecionados de cada analitos apresentam relação proporcional com o teor do elemento presente na amostra (Becker, 2007).

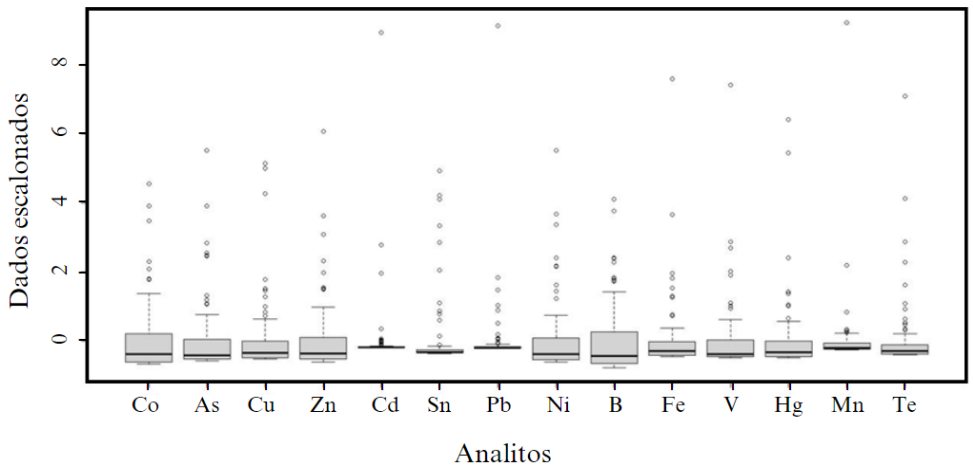
Após obtidos os sinais analíticos, devido à diferença entre sinais analíticos provenientes das diferenças em concentrações dos analitos (e sensibilidade analítica para cada analito) nas amostras, os dados foram autoescalonados de acordo com a **Equação 1**, onde, o valor autoescalonado é Z_{ij}, o valor individual de concentração por um dado elemento é d_{ij}, o desvio padrão das concentrações para um dado elemento é sj e a média das concentrações para um dado elemento é dj**.** O autoescalonamento proporciona uma melhoria na visualização mantendo a informação estatística de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um. Está transformação expressa cada observação como o número de desvios padrões da média:

$$z_{ij} = \frac{d_{ij} - \bar{d}_j}{s_j} \quad \textbf{(1)}$$

O exemplo mostrado acima (autoescalonamento) foi aplicado no tratamento de dados desta pesquisa realizando inicialmente o pré-tratamento no Software Excel e posteriormente pelo Software R a partir da função PCA, do pacote “FactoMineR”.

Os dados autoescalonados foram utilizados para obtenção do diagrama de caixa (**Figura 20**), onde pode-se observar que as amostras não seguem uma distribuição normal, apresentando valores discrepantes (em geral para valores positivos de sinal analítico escalonado). Essas amostras de valores discrepantes podem ser relacionadas a amostras com concentrações de contaminantes acima da distribuição média encontrada nas amostras coletadas. Demonstrando que algumas amostras podem ter contaminação excessiva em relação às amostras coletadas de maneira geral.

Figura 20 - Análise comparativa da capacidade de adsorção dos elementos por microplásticos coletados nas praias de estudo por meio de diagrama de caixa.

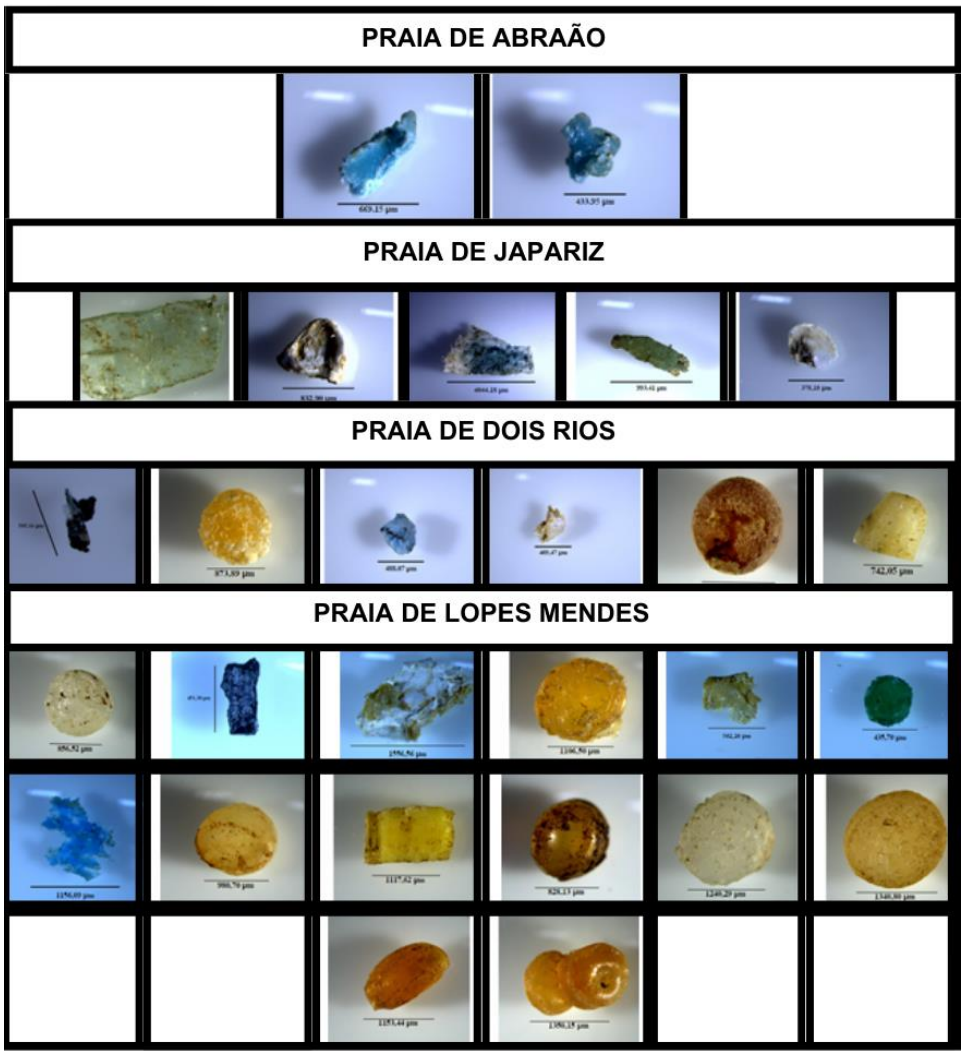


Fonte: A Autora, 2023

As imagens de microscopia óptica (**Figura 21**) revelam que as amostras apresentam maior impregnação de contaminantes em sua superfície em relação geral das amostras coletadas. Em observação, ressalta-se que os pellets apresentaram maior quantidade visual de contaminantes adsorvidos.

É importante ressaltar que a análise por LA-ICP-MS da superfície dos materiais apresentou resultados com alto índice de coeficiente de variação devido a alta heterogeneidade de distribuição de contaminantes inorgânicos na superfície do material, sendo necessário análise adicionais quantitativas para os resultados observados.

Figura 21 - Imagens das amostras (01, 02, 09, 14, 16, 17, 25, 33, 46, 49, 52, 53, 63, 65, 66, 74, 75, 76, 79, 89, 90, 91, 98, 100, 101, 102, 103) com maior incidência de contaminantes adsorvidos em comparação com a média total.



Fonte: A Autora, 2023

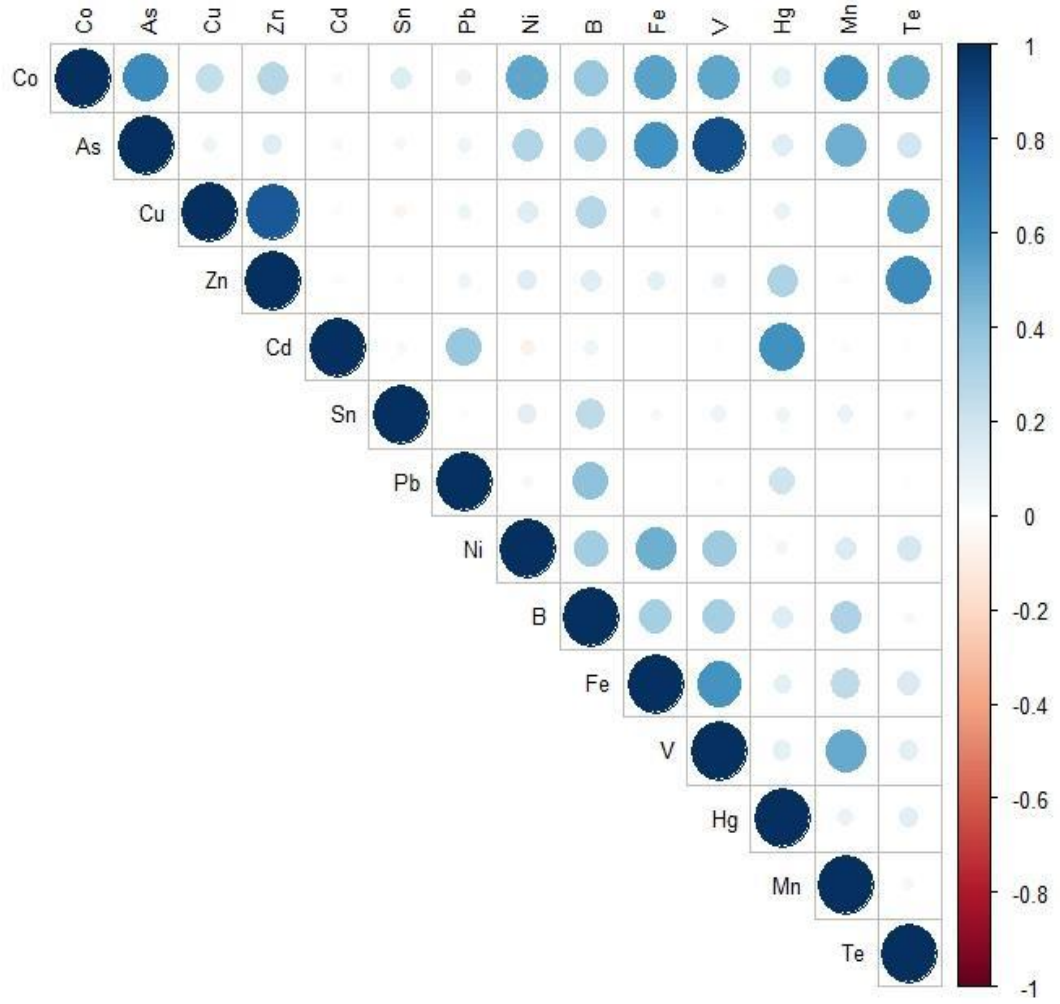
A **Figura 22** apresenta a matriz de correlação entre os elementos estudados, onde é possível observar a correlação positiva para a maioria dos elementos, sendo mais forte para As – V e Cu – Zn (correlações acima de 0,80) e Co-As, Co-Ni, Co-Fe, Co-V, Co-Mn, Co-Te, As-Fe, Zn-Te, Cd-Hg, Fe-V, V-Mn (correlações acima de

0,60). É evidente a presença de valores positivos entre determinados elementos, indicando uma similaridade nas características de adsorção entre essas variáveis.

As correlações positivas com valores acima de 0,60 são evidentes, o que sugere uma capacidade de interação desses elementos de maneira similar aos microplásticos (ou mesmo a possível poluição com estes elementos nas áreas estudadas). Logo, os microplásticos podem ser um vetor de transporte capaz de adsorver contaminantes do ambiente circundante e transportá-los para áreas não contaminadas (ou mesmo serem utilizados como marcadores de poluição). Podendo, também, a subsequente degradação da matriz liberar os contaminantes adsorvidos, agravando a contaminação em novos locais.

A análise da matriz de correlação também ressalta a possibilidade de propriedades químicas de adsorção semelhantes em locais onde um determinado componente está presente. Esse fato é de grande preocupação, pois sugere uma combinação de elementos que favorecem a capacidade de adsorção de contaminantes, como é o caso de Cd e Hg, ambos altamente tóxicos. Isso pode levar a um cenário em que os microplásticos carregam uma carga tóxica significativa para áreas previamente não contaminadas, tornando-as contaminadas também. Além de que, se ingeridos, estes microplásticos contém uma concentração razoavelmente maior de contaminantes em relação aos locais os quais são encontrados.

Figura 22 - Gráfico de correlação de sorção do microplástico.



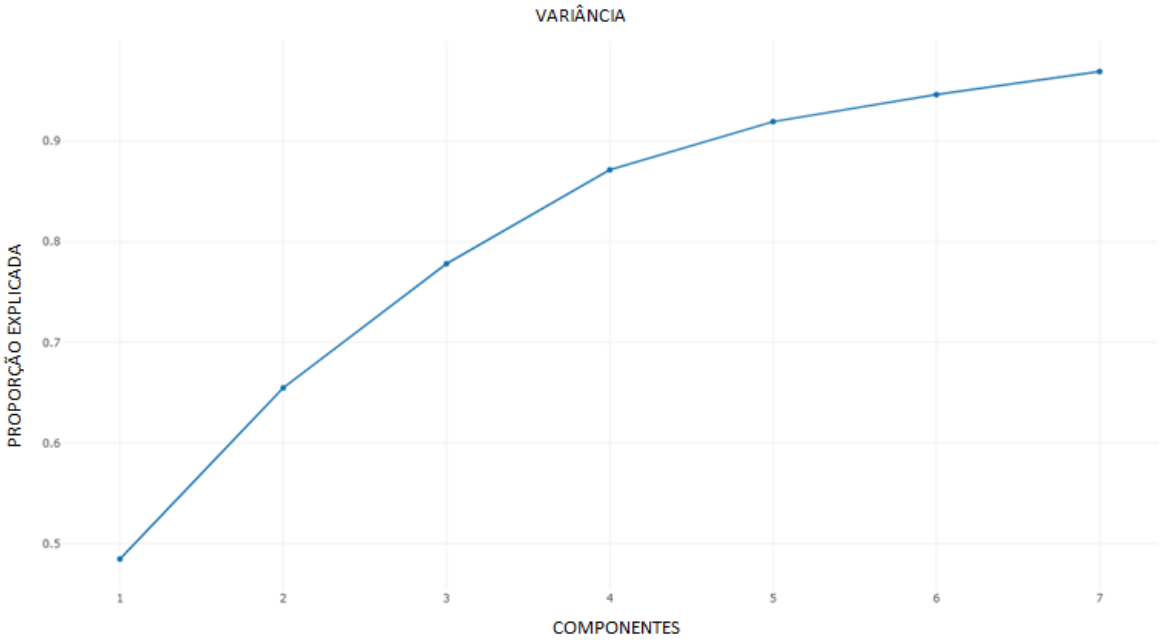
Fonte: A Autora, 2023

Foi realizada também a Análise de Componentes Principais (PCA) como analise exploratória de dados. Seu propósito também abrange a redução dos dados, minimizando a perda de informação e a possibilidade de visualização de similaridade entre as amostras. (SANDANIELO, 2008).

A **Figura 23** apresenta a variância total dos dados. Com apenas 3 componentes 77,80% da variância dos dados é explicada.

Mesmo as amostras de diferentes períodos e de diferentes composições não formaram nenhum tipo de agrupamento.

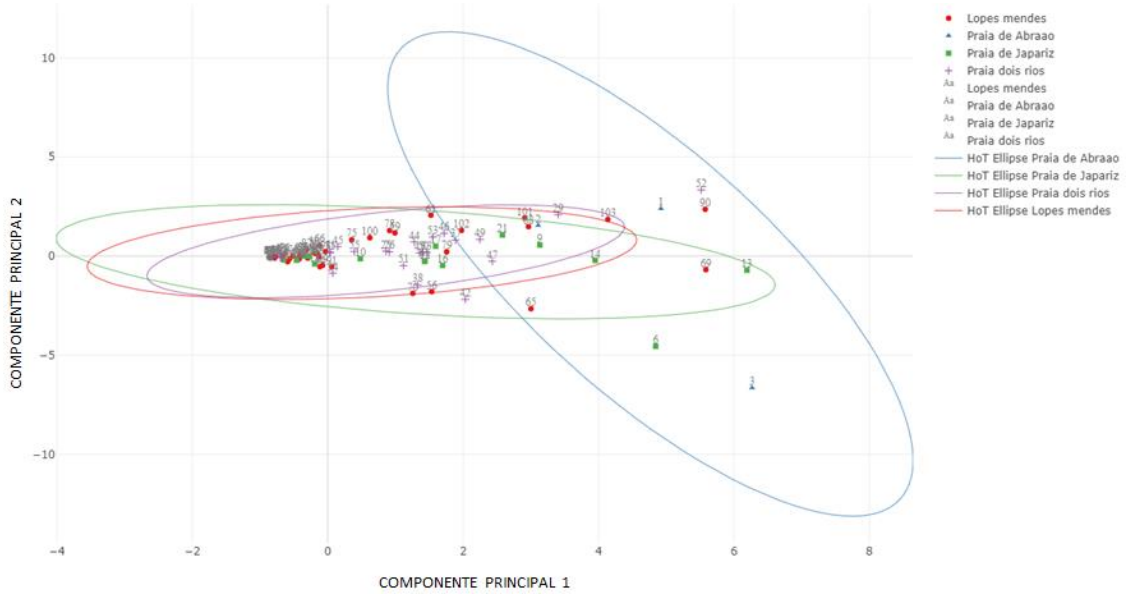
Figura 23 - Gráfico de Análise de componentes principais robusto



Fonte: A Autora, 2023

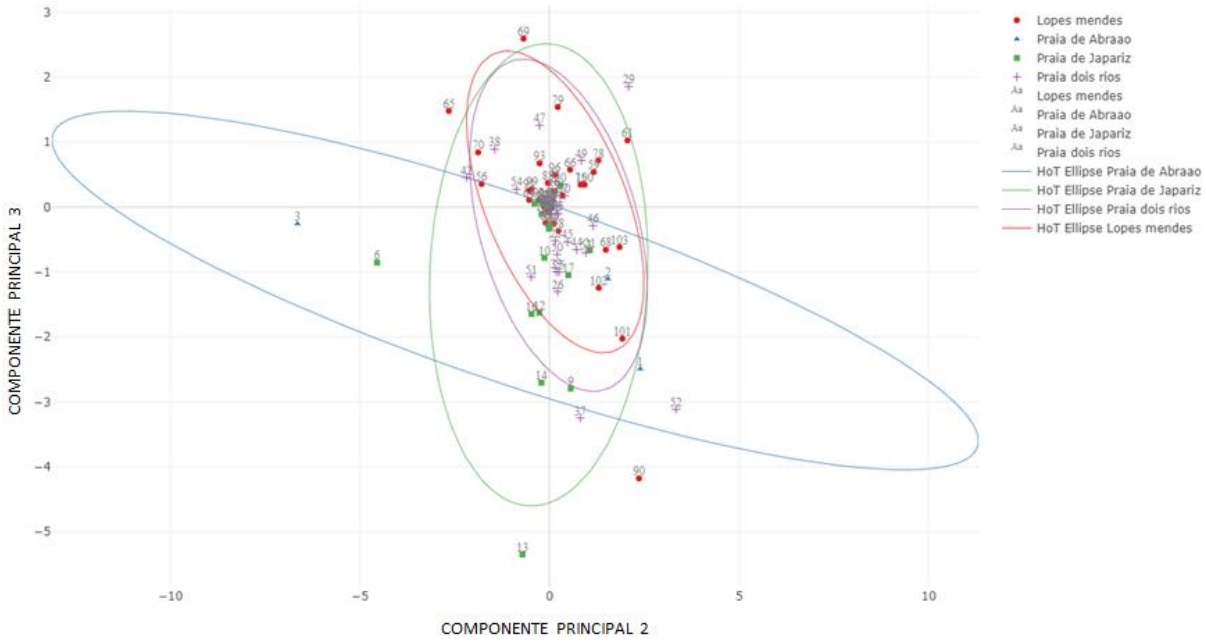
As **Figuras 24, 25 e 26** apresentam o PCA contendo os componentes 1, 2 e 3 que explica 77,80% da variância total onde não é possível observar claramente a formação de agrupamentos de amostras de diferentes locais, com exceção da praia de Lopes Mendes. Observa-se também a correlação entre grupos de elementos.

Figura 24 - PCA Biplot dos componentes 1 e 2.



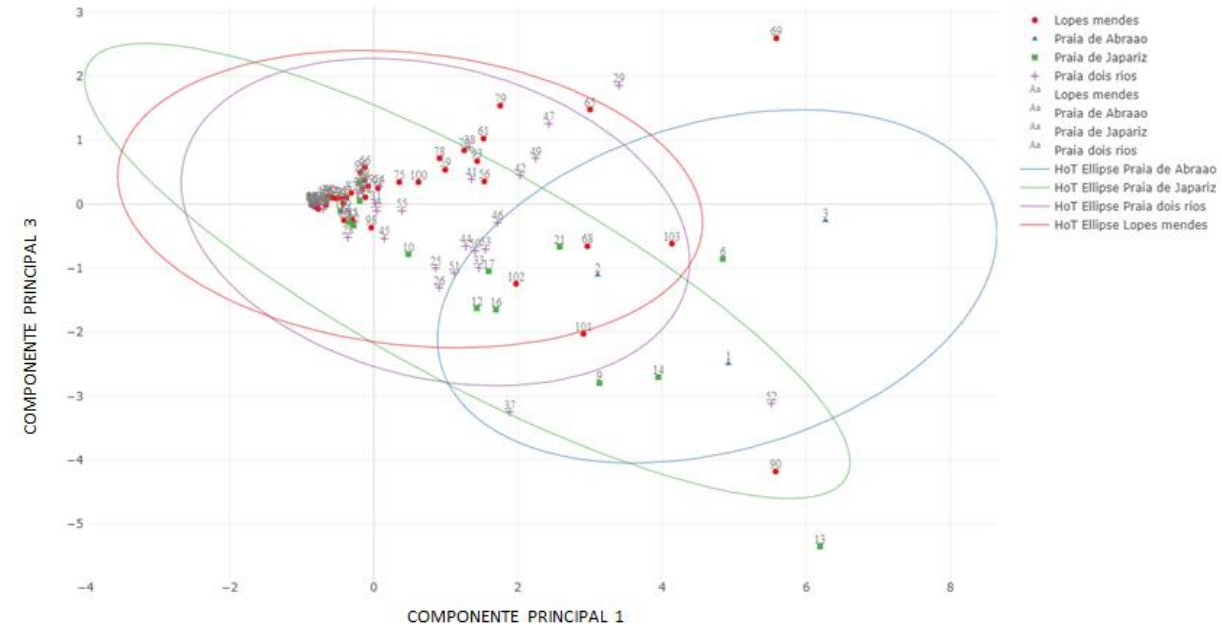
Fonte: A Autora, 2023

Figura 25 - PCA – Biplot dos componentes 2 e 3.



Fonte: A Autora, 2023

Figura 26 - PCA – Biplot Pc1 versus Pc3



Fonte: A Autora, 2023

4.4. Quantificação de contaminantes inorgânicos extraíveis de microplásticos por ICP-OES

Devido à inexistência de métodos de preparo de amostras para a extração apenas da camada superficial de contaminantes adsorvidos em microplásticos, decidiu-se realizar a extração assistida por ultrassom utilizando uma mistura de um ácido oxidante e um complexante (HNO_3 + HCl). O ultrassom pode reduzir a concentração do gradiente de solvente na interface sólido-líquido, gerando espécies instáveis no meio irradiado e, por vezes, podendo aumentar a área de superfície em razão da erosão sólida.

Como resultado, os elementos encontrados com maior concentração foram os B, Cu, Fe, Mn, V e Zn. Os elementos As, Cd, Hg, Ni, Pb e Sn estavam abaixo do limite de detecção em algumas amostras, com exceções do Cd com valor 123,5 ± 6,5 (ng) na amostra 91; Ni com valor 45,5 ± 6,5(ng) na amostra 09 e presente na amostra 02, conforme observado na **Tabela 9**.

Tabela 13 - Resultados das análises no ICP-OES

Amostra	As (ng)	B (ng)	Cd (ng)	Cu (ng)	Fe (ng)	Hg (ng)	Mn (ng)	Ni (ng)	Pb (ng)	Sn (ng)	V (ng)	Zn (ng)	Massa do microplástico (mg)
1	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	1.365 ± 39	< LOD	32,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	32,5 ± 6,5	2,69
2	< LOD	71,5 ± 6,5	< LOD	Presente	2.645,5 ± 26	< LOD	78 ± 6,5	Presente	< LOD	< LOD	Presente	91 ± 6,5	13,50
9	< LOD	97,5 ± 6,5	< LOD	Presente	3.269,5 ± 13	< LOD	78 ± 6,5	45,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	Presente	136,5 ± 6,5	20,63
14	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	838,5 ± 91	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	65 ± 6,5	0,84
16	< LOD	Presente	< LOD	52 ± 6,5	3.003 ± 65	< LOD	45,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	32,5 ± 6,5	2,13
17	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	877,5 ± 39	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	1,43
25	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	97,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	0,30
32	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	169 ± 39	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	<LOD	0,09
46	< LOD	253,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	715 ± 84,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	123,5 ± 6,5	30,87
49	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	2,340 ± 39	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	52 ± 6,5	9,70
52	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	2.827,5 ± 45,5	< LOD	474,5 ± 26	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	Presente	ND
53	< LOD	292,5 ± 13	< LOD	< LOD	396,5 ± 71,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	27,89
63	< LOD	149,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	1.709,5 ± 39	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	45,5 ± 13	10,89
65	< LOD	117 ± 6,5	< LOD	Presente	500,5 ± 78	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	10,54
66	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	526,5 ± 6,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	6,68
74	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	526,5 ± 6,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	1,69
75	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	1.319,5 ± 19,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	<LOD	28,85
76	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	227,5 ± 26	< LOD	32,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	<LOD	0,51
79	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	143 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	0,41
89	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	240,5 ± 6,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	<LOD	0,70
90	< LOD	71,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	7.436 ± 149,5	< LOD	123,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	123,5 ± 6,5	23,50
91	< LOD	Presente	123,5 ± 6,5	< LOD	2.821 ± 201,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	Presente	8,77
98	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	1.631,5 ± 19,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	32,5 ± 6,5	13,34
100	< LOD	117 ± 6,5	< LOD	< LOD	1.391 ± 13	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	58,5 ± 6,5	35,78
101	< LOD	91 ± 6,5	< LOD	< LOD	6.389,5 ± 104	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	Presente	39,61
102	< LOD	71,5 ± 6,5	< LOD	< LOD	5.889 ± 45,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	188,5 ± 6,5	24,17
103	< LOD	338 ± 13	< LOD	< LOD	2.613 ± 45,5	< LOD	Presente	< LOD	< LOD	< LOD	Presente	32,5 ± 6,5	21,15
LOD =	**26 ng**	**6.5 ng**	**6.5 ng**	**6.5 ng**	**13 ng**	**13 ng**	**6.5 ng**	**6.5 ng**	**19.5 ng**	**52 ng**	**6.5 ng**	**6.5 ng**	
LOQ =	**78 ng**	**19.5 ng**	**19.5 ng**	**19.5 ng**	**39 ng**	**39 ng**	**19.5 ng**	**19.5 ng**	**58.5 ng**	**156 ng**	**19.5 ng**	**19.5 ng**	

Fonte: A Autora, 2023

4.5. Resultado da identificação dos microplásticos e contaminantes inorgânicos

Os resultados estão reunidos e expostos em formato de tabela para que seja possível uma melhor visualização e conclusão dos fragmentos analisados (**Tabela 10**).

Tabela 14 - Resultados das análises (continua)

Microplástico	Formato	Cor	Possível polímero	Morfotipos de microplásticos.	Presença de contaminantes
01	Rígido	Azul	Acrílico	Fragmento	Sim
02	Rígido	Azul	Acrílico	Fragmento	Sim
03	Rígido	Azul	ND	Fragmento	Sim
06	Flexível	Branco	PE	ND	Sim
09	Rígido	Azul claro	PP	ND	Sim
10	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
11	Flexível	Branco	ND	ND	Sim
12	Flexível	Branco	PE	Embalagem	Sim
13	Rígido	Vermelho	ND	Fragmento	Sim
14	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
15	Flexível	Branco	PP	Embalagem	Sim
16	Flexível	Branco	ND	ND	Sim
17	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
18	Rígido	Azul	Acrílico	Fragmento	Sim
19	Flexível	Azul	PE	Filamento	Sim
20	Rígido	Branco	PP	Pellet	Sim
21	Rígido	Verde	PP	Fragmento	Sim
23	Flexível	Branco	PP	Embalagem	Sim
24	Rígido	Azul	ND	Fragmento	Sim
25	Flexível	Branco	ND	ND	Sim
26	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
27	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
28	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
29	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
30	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
31	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
33	Flexível	Preto	PP	ND	Sim

Tabela 15 - Resultados das análises (continua)

Microplástico	Formato	Cor	Possível polímero	Morfotipos de microplásticos	Presença de contaminantes
34	Flexível	Branco	PP	ND	Sim
35	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
36	Flexível	Branco	PE	ND	Sim
37	Rígido	Amarelo	PE	Pellet	Sim
38	Flexível	Branco	PP	Embalagem	Sim
39	Rígido	Azul	PP	Bombona	Sim
40	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
41	Rígido	Branco	PE	Pellet	Sim
42	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
43	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
44	Rígido	Amarelado	PE	ND	Sim
45	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
46	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
47	Rígido	Vermelho	Acrílico	Fragmento	Sim
48	Rígido	Amarelado	PP	ND	Sim
49	Rígido	Azul	PP	ND	Sim
50	Flexível	Branco	PE	ND	Sim
51	Rígido	Preto	PE	ND	Sim
52	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
53	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
54	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
55	Flexível	Branco	ND	ND	Sim
56	Rígido	Branco	PE	ND	Sim
57	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
58	Flexível	Branco	PP	ND	Sim
59	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
60	Rígido	Branco	PP	ND	Sim
61	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
62	Rígido	Cinza	PP	Pellet	Sim
63	Rígido	Amarelado	PE	ND	Sim
64	Rígido	Branco	PP	Fragmento	Sim
65	Rígido	Branco	PE	Pellet	Sim
66	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
67	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
68	Rígido	Branco	PE	ND	Sim
69	Rígido	Amarelo	PE	ND	Sim
70	Rígido	Azul	PE	ND	Sim
71	Rígido	Amarelado	PP	ND	Sim
72	Rígido	Branco	PP	ND	Sim
73	Flexível	Branco	ND	ND	Sim

Tabela 16 - Resultados das análises (conclusão)

Microplástico	Formato	Cor	Possível polímero	Morfotipos de microplásticos	Presença de contaminantes
74	Flexível	Branco	PE	ND	Sim
75	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
76	Flexível	Amarelado	PS	Isopor	Sim
77	Rígido	Amarelo	PE	Pellet	Sim
78	Rígido	Branco	PE	Pellet	Sim
79	Rígido	Verde	PP	ND	Sim
81	Rígido	Amarelo	PP	Fragmento	Sim
82	Rígido	Vermelho	ND	Fragmento	Sim
83	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
84	Rígido	Azul	PE	Fragmento	Sim
86	Rígido	Branco	PE	ND	Sim
87	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
88	Flexível	Branco	PE	Fragmento	Sim
89	Flexível	Azul	PE	Fragmento	Sim
90	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
91	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
92	Rígido	Branco	PE	Pellet	Sim
93	Rígido	Branco	PP	ND	Sim
94	Rígido	Verde	PP	Fragmento	Sim
95	Flexível	Branco	PS	Isopor	Sim
96	Rígido	Azul	PP	Fragmento	Sim
97	Rígido	Vermelho	PE	Fragmento	Sim
98	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
99	Rígido	Branco	PP	Pellet	Sim
100	Rígido	Branco	PE	Pellet	Sim
101	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
102	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim
103	Rígido	Amarelado	PE	Pellet	Sim

Fonte: A Autora, 2023

CONCLUSÃO

Sendo como foco de estudo a caracterização e identificação dos microplásticos encontrados nas praias de Ilha Grande a partir das 763 partículas da amostra inicial, onde foi possível especificar 103 das mesmas para análise detalhada de polímeros e identificação de contaminantes inorgânicos. Através da microscopia óptica foi possível obter imagens com alta resolução de microplásticos em diferentes formas, como filme plástico, pellets, fibras, fragmentos e poliestireno expandido (isopor). Técnica FTIR, complementada pela análise Raman, foi possível identificar diversos polímeros, como polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS).

Os resultados da análise LA-ICP-MS revelaram que algumas amostras apresentam contaminação excessiva em relação às amostras coletadas de maneira geral, apresentando alto índice de coeficiente de variação e heterogeneidade na distribuição de contaminantes inorgânicos em suas superfícies. A matriz de correlação foi positiva entre a maioria dos elementos estudados (As, Cu, Pb, Sn, Hg, Cd, V, B, Fe, Mn, Zn, Te e Ni), indicando uma similaridade nas características de adsorção entre as variáveis. Os resultados da análise de ICP-EOS, os analitos encontrados com maior concentração foram os B, Cu, Fe, Mn, V e Zn. Já os analitos As, Cd, Hg, Ni, Pb e Sn estavam abaixo do limite de detecção em algumas amostras., com exceções do Cd com valor 123,5 ± 6,5 (ng) na amostra 91; Ni com valor 45,5 ± 6,5 (mg L^{-1}) na amostra 09 e presente na amostra 02. Sendo necessário estudar novas técnicas para a quantificação desses analitos na superfície de microplástico.

Com base nesse estudo é perceptível a necessidade de uma análise mais aprofundada da poluição por microplásticos na região, crucial para a gestão ambiental e a mitigação desse problema em ecossistemas marinhos. Embora tenhamos identificado contaminação por microplásticos nas praias de Ilha Grande, ainda não existem estudos de caracterização química do microplástico e identificação de contaminantes inorgânicos na região. Portanto, são possíveis pesquisas futuras para preencher essa lacuna de conhecimento e abordar possíveis danos ao meio ambiente e à saúde humana.

REFERÊNCIA

ALOSAIRI, Y. *et al*. A. Three-dimensional numerical modelling of transport, fate and distribution of microplastics in the northwestern Arabian/Persian Gulf. *Marine pollution bulletin*, v. 161, p. 111723, 2020.

AMARAL-ZETTLER, Linda A. *et al*. Biofouling impacts on polyethylene density and sinking in coastal waters: a macro/micro tipping point?. *Water Research*, v. 201, p. 117289, 2021.

ANDRADY, Anthony L. *et al*. Microplastics in the marine environment. *Marine pollution bulletin*, v. 62, n. 8, p. 1596-1605, 2011.

BECKER, J. S. *et al.* Bioimaging of metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Mass Spectrometry Reviews*, v. 29, n. 1, p. 156–175, 2010.

BHAGWAT, Geetika *et al*. Understanding the fundamental basis for biofilm formation on plastic surfaces: role of conditioning films. *Frontiers in Microbiology*, v. 12, p. 687118, 2021.

BORRELLE, S.B. *et al*. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution. *Science*, 369(6510), 1515-1518. (2020).

CAIXETA, D. S. *et al.* Microplásticos como indicadores de poluição ambiental e seus efeitos sobre os organismos. *Enciclopédia Biosfera*, v. 19, n. 40, p. 23–40, 2022.

CARLSSON, Pernilla *et al*. Understanding the occurrence and fate of microplastics in coastal Arctic ecosystems: The case of surface waters, sediments and walrus (Odobenus rosmarus). *Science of The Total Environment*, v. 792, p. 148308, 2021.

CHEN, B. *et al.* Global distribution of marine microplastics and potential for biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 451, n. January, p. 131198, 2023.

COUTINHO, Fernanda.*et al*. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, v. 13, p. 01-13, 2003.

CÓZAR, Andrés, *et al*. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 28, p. 10239-10244, 2014.

DODSON, Gabrielle Z., *et al*. Microplastic fragment and fiber contamination of beach sediments from selected sites in Virginia and North Carolina, USA. *Marine pollution bulletin*, v. 151, p. 110869, 2020.

EL HADRI, H. *et al*. Trace element distribution in marine microplastics using laser ablation-ICP-MS. *Marine Pollution Bulletin*, v. 160, n. September, p. 111716, 2020.

ESPOSITO, G. *et al*. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of benthic by–catches from an eastern Mediterranean deep–sea environment. *Marine*

Pollution Bulletin, v. 174, n. December 2021, 2022.

GODOY, V. *et al.* The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, v. 255, 2019.

HARRISON, Jesse P., *et al*. Rapid bacterial colonization of low-density polyethylene microplastics in coastal sediment microcosms. *BMC microbiology*, v. 14, n 1, p. 1-15, 2014.

HOSSAIN, M. Shahadat, *et al.* Microplastic contamination in Penaeid shrimp from the Northern Bay of Bengal. *Chemosphere*, v. 238, p. 124688, 2020.

INEA. *Área de proteção ambiental de Tamoios*. Disponível em: inea.rj.gov.br/biodiversidade-territorio/conheca-as-unidades-de-conservacao/apa-de-tamoios/. Acesso em: 20 de jun. 2023.

KARAMI, Ali, *et al.* Microplastic and mesoplastic contamination in canned sardines and sprats. *Science of the total environment*, v. 612, p. 1380-1386, 2018.

KARKANORACHAKI, Katerina. *et al*. Sinking characteristics of microplastics in the marine environment. *Science of the Total Environment*, v. 793, p. 148526, 2021.

KELLY, A., D. Lannuzel, *et al*. Microplastic Contamination in East Antarctic Sea Ice. *Marine Pollution Bulletin*, v. 154, p. 111130, 2020.

KHALID, Noreen, *et al*. Linking Effects of Microplastics to Ecological Impacts in Marine Environments. *Chemosphere (Oxford),* v. 264, p. 128541, 2021.

LI, Jiasen, *et al*. The Factors Influencing the Vertical Transport of Microplastics in Marine Environment: A Review. *The Science of the Total Environment*, v. 870, p. 161893, 2023.

LIU, S. *et al.* Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: A review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. *Journal of Environmental Management,* v. 302, n. PA, p. 113995, 2022.

LOBELLE, Delphine, *et al*. Global Modeled Sinking Characteristics of Biofouled Microplastic. *Journal of Geophysical Research. Oceans*, v. 126, n 4, p. E2020JC017098, 2021.

MACEDO, A. V. *A influência da dinâmica e dos diferentes usos na distribuição e origem de microplásticos no litoral da Ilha Grande, Angra dos Reis (RJ).* 2020. 132 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Formação de Professores, 2020.

MARIANO, Stefania, *et al*. Micro and Nanoplastics Identification: Classic Methods and Innovative Detection Techniques. *Frontiers in Toxicology*, v. 3, n. February, p. 1–17, 2021.

MONTAGNER, Cassiana, *et al*. Microplásticos: Ocorrência Ambiental E Desafios Analíticos. *Química Nova*, v. 44, n. 10, p. 1328–1352, 2021.

PALANSOORIYA, K. N. *et al.* Characteristics of particulate plastics in terrestrial ecosystems. In: *Particulate plastics in terrestrial and aquatic environments*. p. 107-124.

PARVIN, Fahmida, *et al*. Proliferation of Microplastics in Commercial Sea Salts from the World Longest Sea Beach of Bangladesh. *Environmental Advances*, v. 7, p. 100173, 2022.

PEEKEN, Ilka, *et al*. Arctic Sea Ice Is an Important Temporal Sink and Means of Transport for Microplastic. *Nature Communications*, v. 9, n 1, p. 1505, 2018.

PENG, X., M. *et al*. Microplastics Contaminate the Deepest Part of the World's Ocean. *Geochemical Perspectives Letters*, v. 9, n. 1, p. 1-5, 2018.

POŘÍZKA, Pavel, *et al*. Laser-based Techniques: Novel Tools for the Identification and Characterization of Aged Microplastics with Developed Biofilm. *Chemosphere (Oxford)*, v. 313, n. August, 2023.

POULAIN, Marie, *et al*. Small Microplastics As a Main Contributor to Plastic Mass Balance in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 3, p. 1157-1164, 2018.

QI, Ruimin, *et al*. Behavior of Microplastics and Plastic Film Residues in the Soil Environment: A Critical Review. *The Science of the Total Environment*, v. 703, p. 134722, 2020.

RAHMAN, Shahriar Md Arifur, *et al*. Occurrence and spatial distribution of microplastics in beach sediments of Cox's Bazar, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin,* v. 160, p. 111587, 2020.

RANGEL, C. M. A. *et al.* Poluição causada pela emissão de resíduos sólidos em alta temporada (verão) nas praias turísticas Grande e da Biscaia, Angra dos Reis – RJ. *Revista da ANPEGE*. v. 17, n. 33, p. 230 - 250, 2021.

RANI-BORGES, B. *et al*. Protocolo para recuperação e caracterização de microplásticos de matrizes ambientais. In: *Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2022. p. 8–27.

REISSER, Julia, *et al*. Millimeter-sized marine plastics: a new pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. *PloS one*, v. 9, n. 6, p. e100289, 2014.

RICHARDSON, S. D.; *et al*. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, v. 92, n. 1, p. 473–505, 2020.

SABOROWSKI, Reinhard; *et al*. How to get rid of ingested microplastic fibers? A straightforward approach of the Atlantic ditch shrimp Palaemon varians. *Environmental Pollution*, v. 254, p. 113068, 2019.

SIEGEL, Henrik, *et al.* Identification and quantification of microplastic particles in drinking water treatment sludge as an integrative approach to determine microplastic abundance in a freshwater river. *Environmental Pollution*, v. 286, p. 117524, 2021.

SONG, Young Kyoung, *et al*. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine pollution bulletin*, v. 93, n. 1-2, p. 202-209, 2015.

SUN, Qing; *et al*. Incidence of microplastics in personal care products: An appreciable part of plastic pollution. *Science of the Total Environment*, v. 742, p. 140218, 2020.

TAJWAR, Mahir; *et al*. Characterization and spatial abundance of microplastics in the coastal regions of Cox's Bazar, Bangladesh: An integration of field, laboratory, and GIS techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 31, n. 1, p. 57-80, 2022.

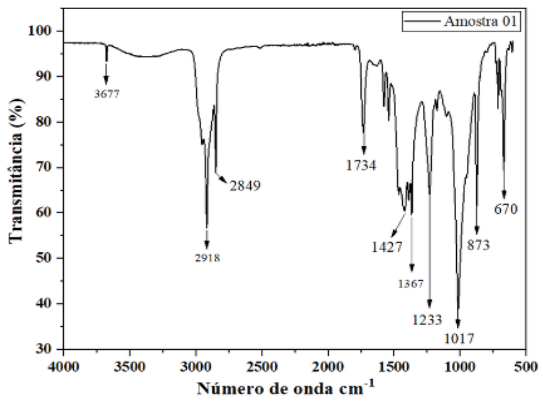
VANÍČKOVÁ, E. *et al*. LA-ICP-MS analysis of metal layers on samples of cultural heritage. *Chemical Papers*, v. 73, n. 12, p. 2923–2936, 2019.

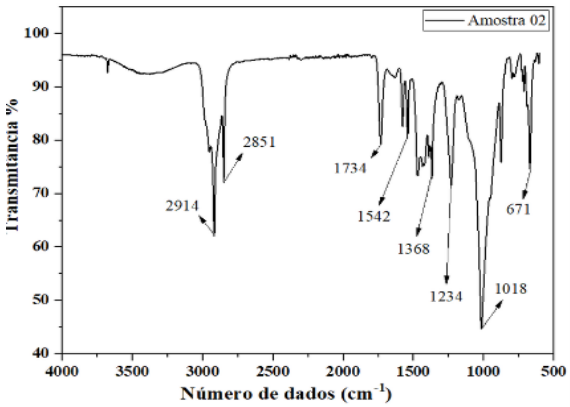
WANG, Ting, *et al.* Interactions between microplastics and organic pollutants: Effects on toxicity, bioaccumulation, degradation, and transport. *Science of The Total Environment*, v. 748, p. 142427 , 2020.

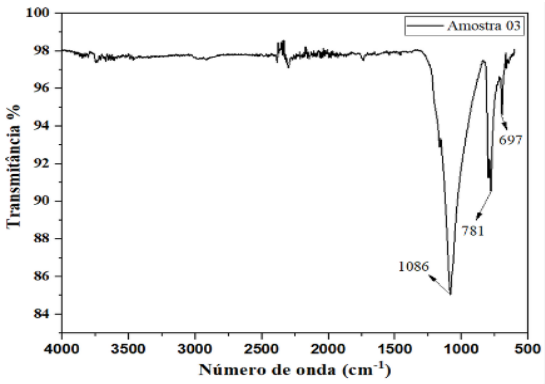
YU, Xubiao, *et al*. Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United States. *Science of the Total Environment*, v. 613, p. 298-305, 2018.

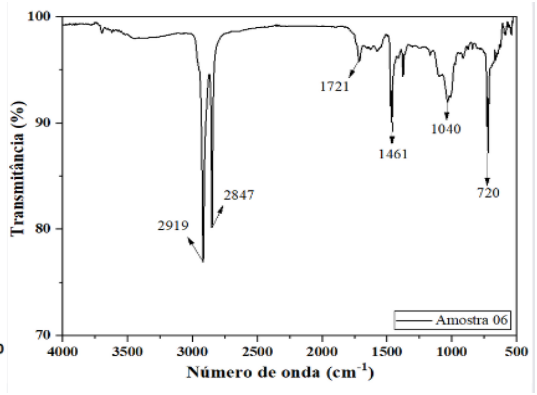
ZETTLER, Erik R.; *et al*. Life in the "plastisphere": microbial communities on plastic marine debris. *Environmental science & technology*, v. 47, n. 13, p. 7137-7146, 2013.

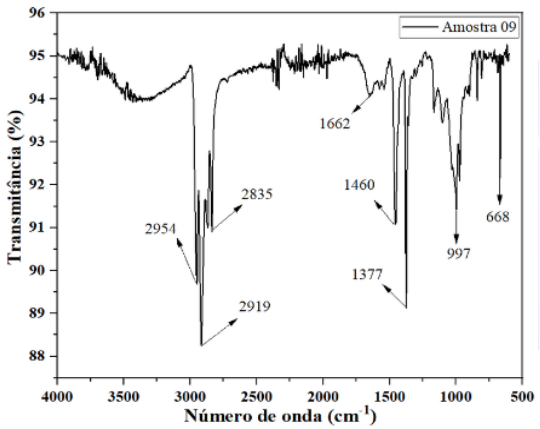
ANEXO – Espectrometria de FTIR

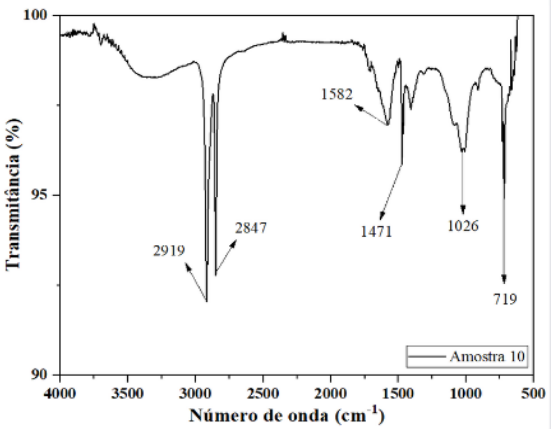


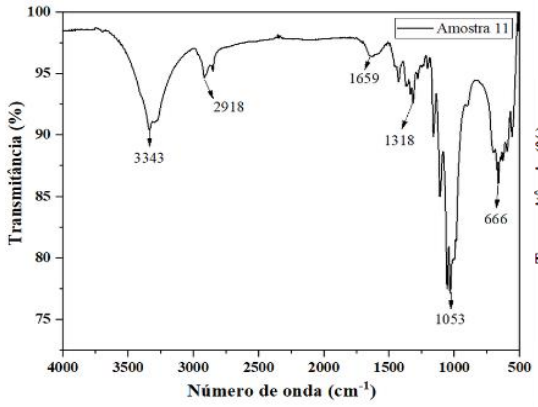


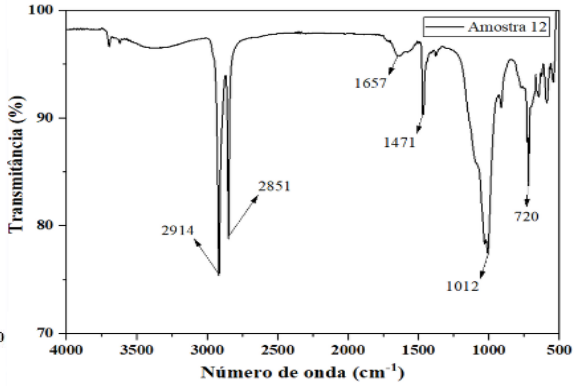


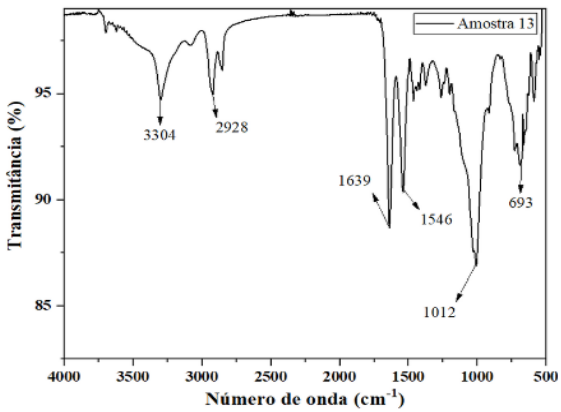


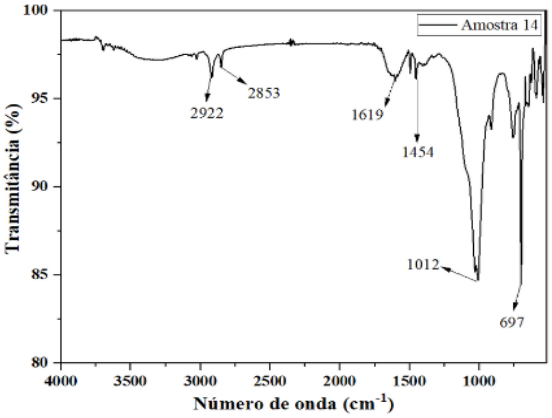


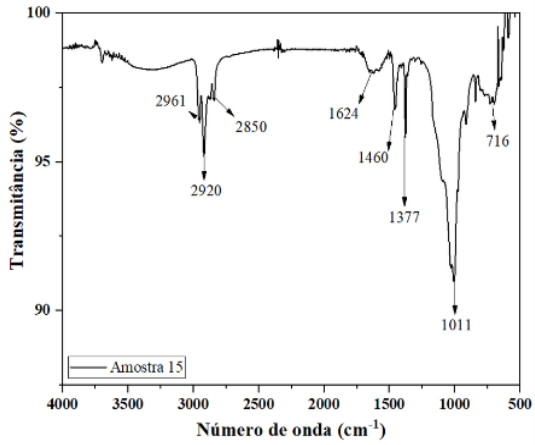


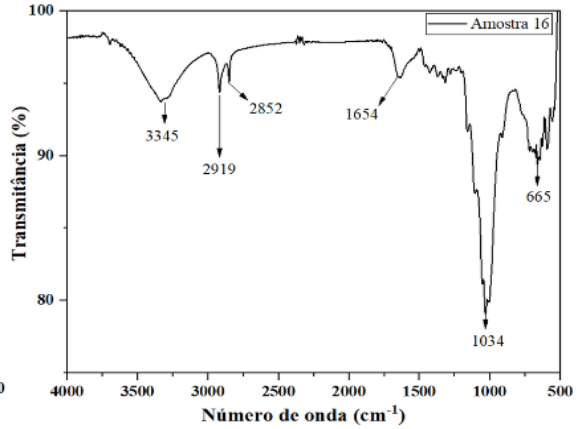

Amostra 11
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
3343
2918
1659
1318
1053
666

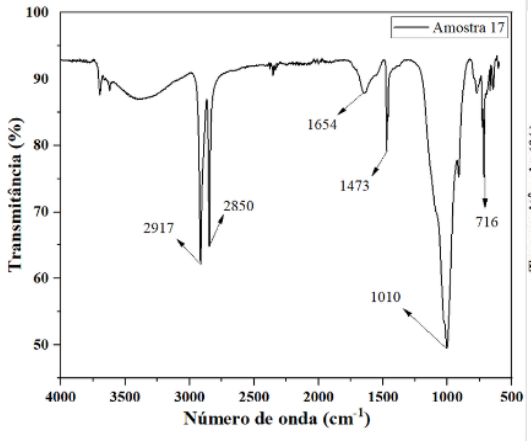

Amostra 12
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1657
1471
2851
2914
1012
720

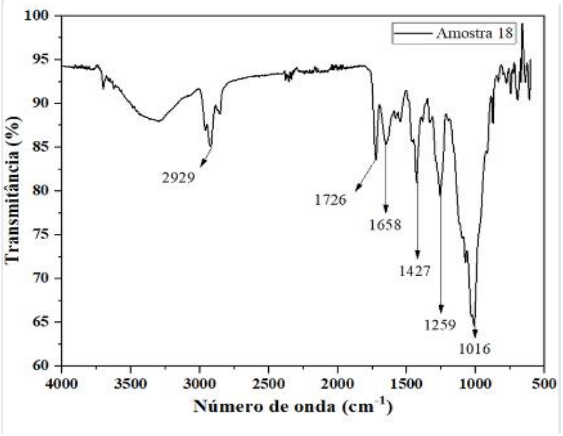

Amostra 13
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
3304
2928
1639
1546
1012
693

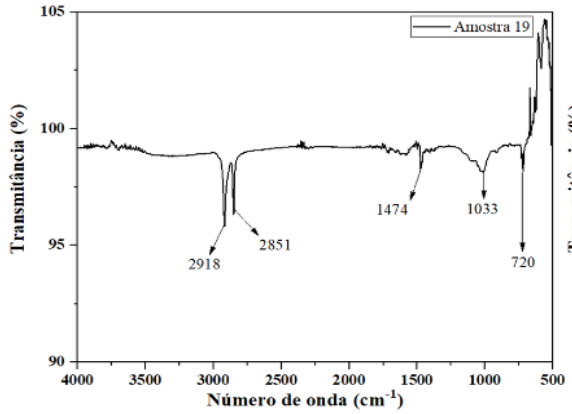

Amostra 14
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2922
2853
1619
1454
1012
697

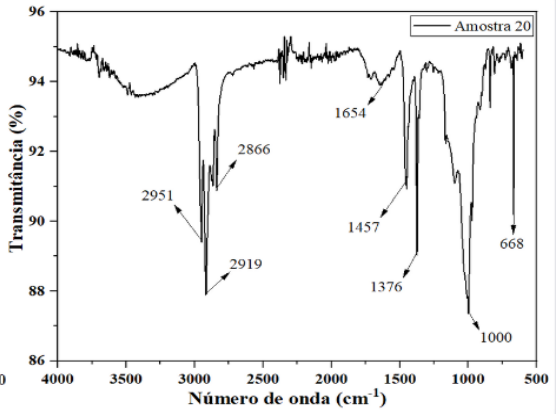

Amostra 15
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2961
2850
2920
1624
1460
1377
1011
716

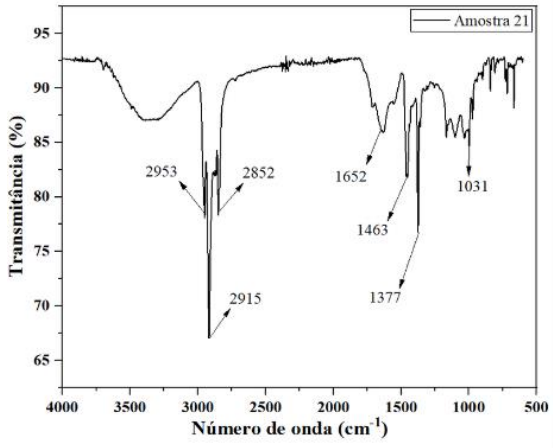

Amostra 16
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
3345
2852
2919
1654
1034
665

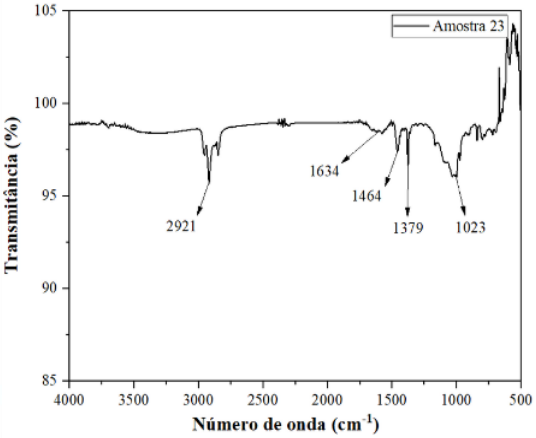

Amostra 17
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2917
2850
1654
1473
1010
716

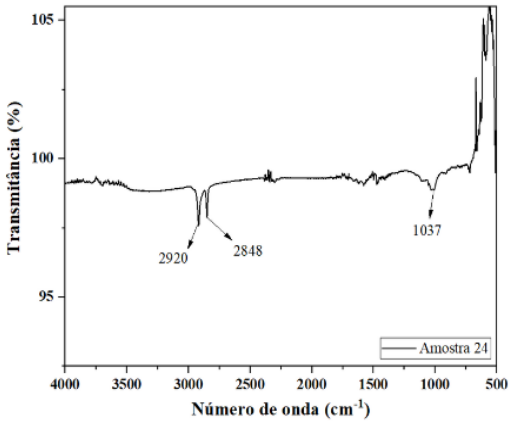

Amostra 18
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2929
1726
1658
1427
1259
1016

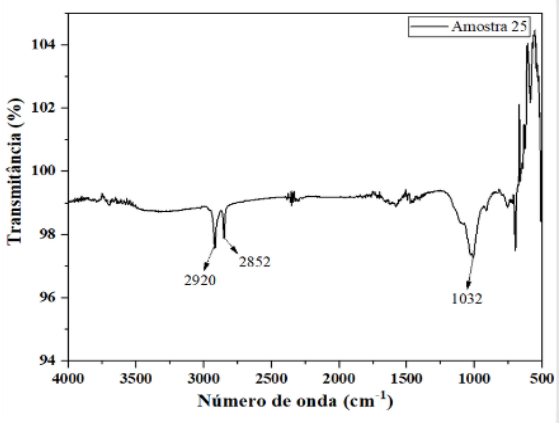

Amostra 19
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2918
2851
1474
1033
720

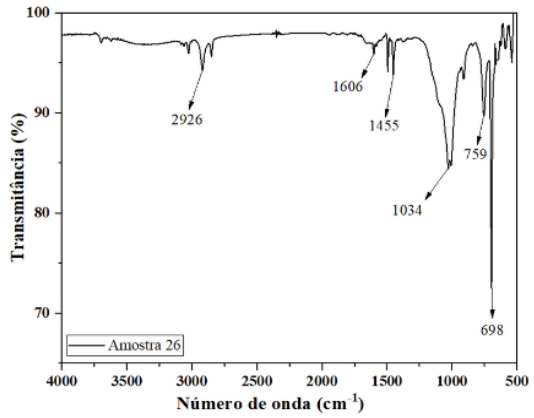

Amostra 20
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2951
2866
2919
1654
1457
1376
1000
668

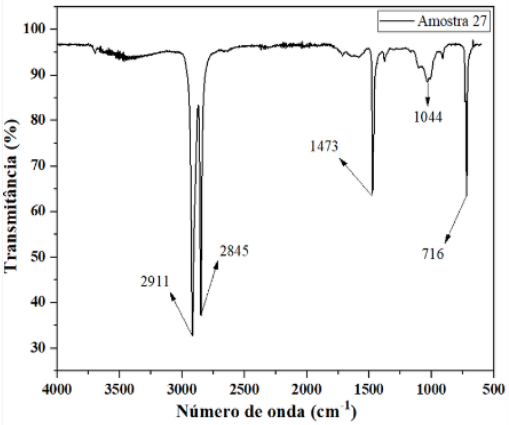

Amostra 21
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2953
2852
2915
1652
1463
1377
1031

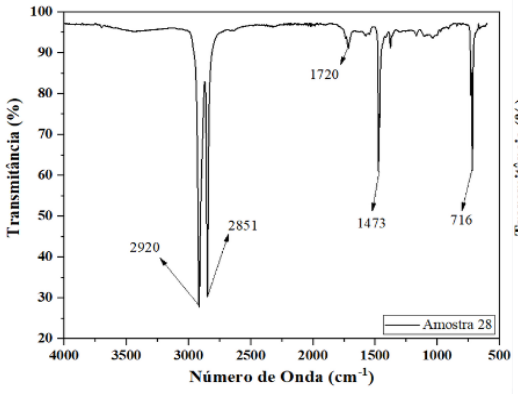

Amostra 23
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2921
1634
1464
1379
1023

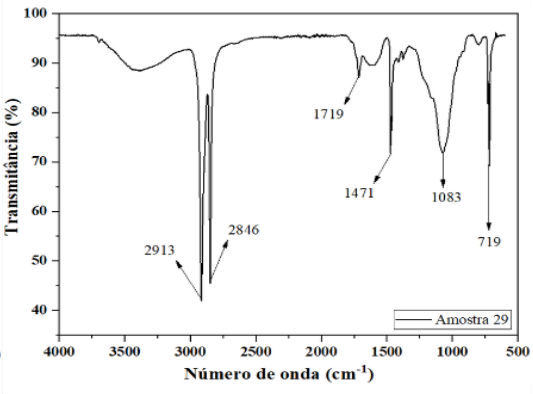

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2920
2848
1037
Amostra 24

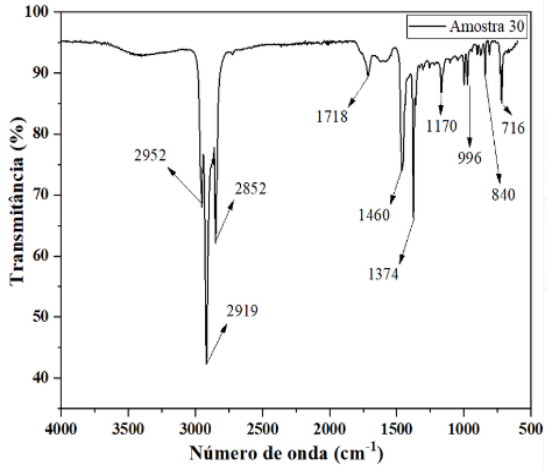

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 25
2920
2852
1032

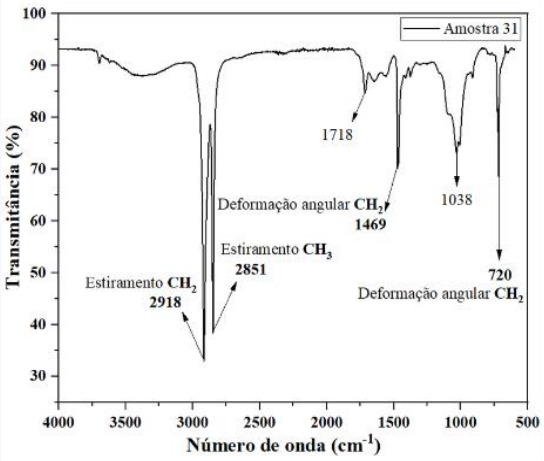

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2926
1606
1455
759
1034
698
Amostra 26

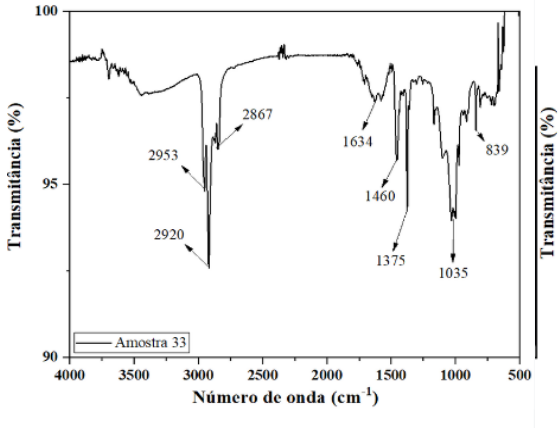

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 27
1044
1473
2845
2911
716

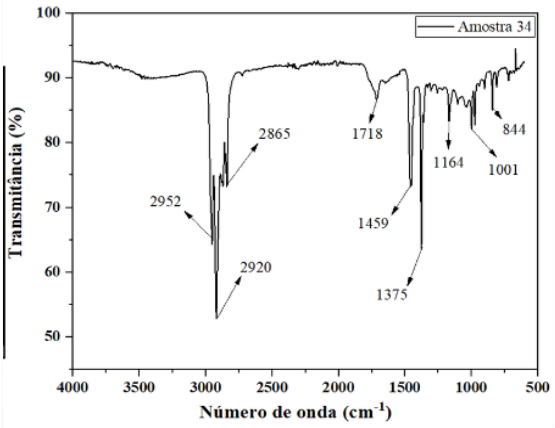

Transmitância (%)
Número de Onda (cm-1)
1720
2851
1473
716
2920
Amostra 28

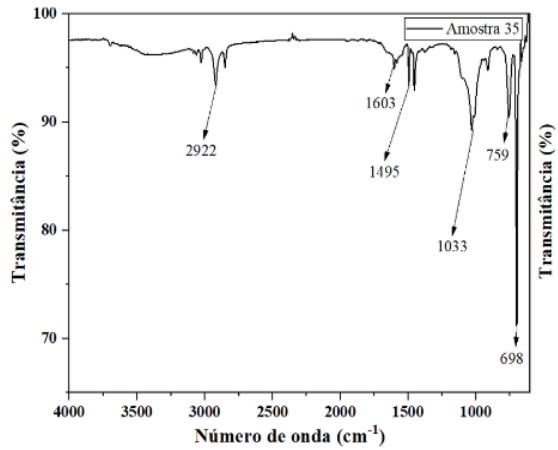

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1719
1471
1083
719
2846
2913
Amostra 29

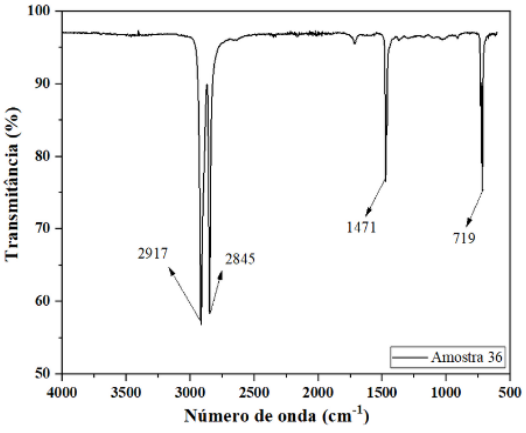

Amostra 30
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2952
2919
2852
1718
1460
1374
1170
996
840
716

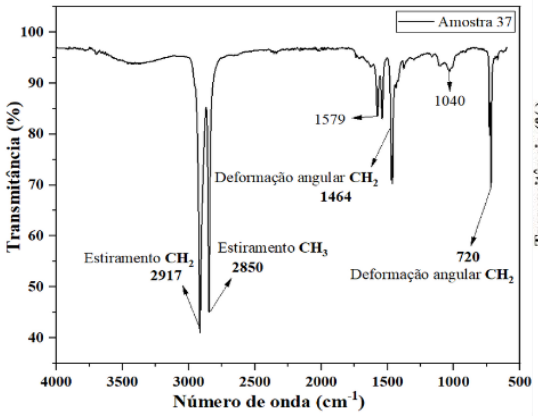

Amostra 31
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1718
Deformação angular CH2
1469
Estiramento CH3
2851
Estiramento CH2
2918
1038
720
Deformação angular CH2

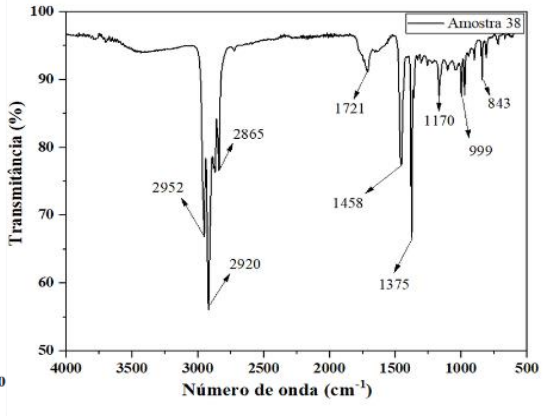

Amostra 33
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2953
2920
2867
1634
1460
1375
1035
839

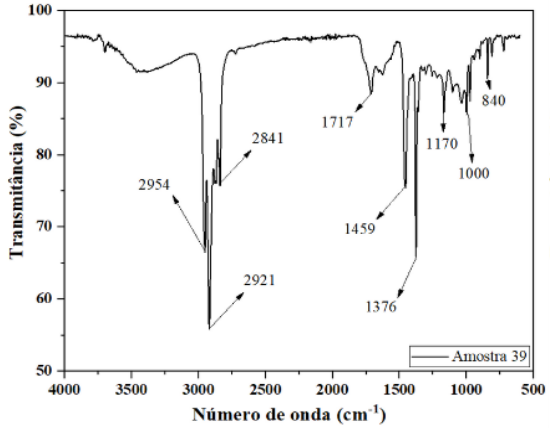

Amostra 34
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2952
2920
2865
1718
1459
1375
1164
1001
844

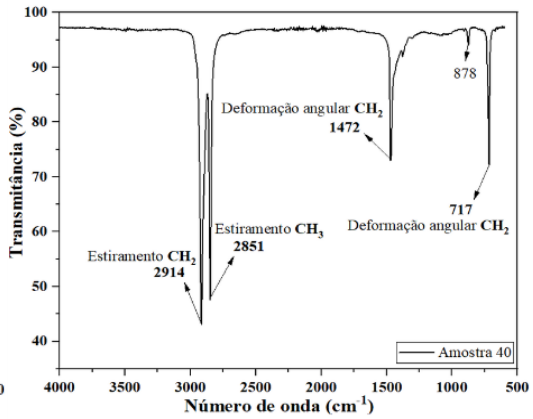

Amostra 35
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2922
1603
1495
1033
759
698

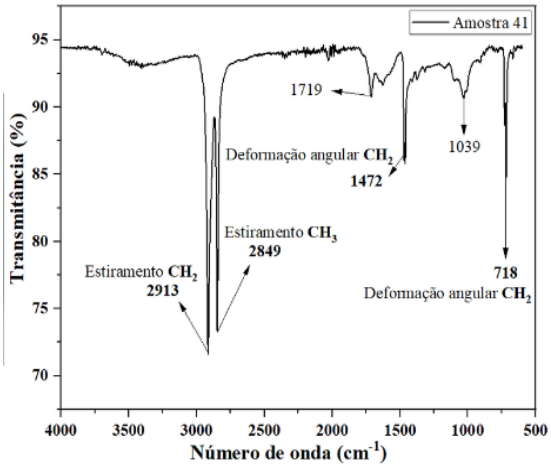

Amostra 36
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2917
2845
1471
719

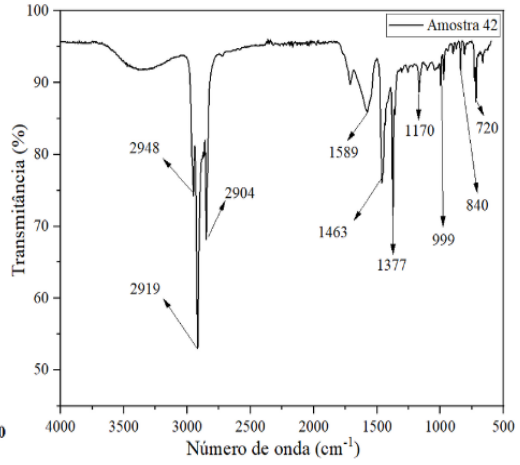

Amostra 37
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1579
1040
Deformação angular CH2
1464
Estiramento CH2
2917
Estiramento CH3
2850
720
Deformação angular CH2

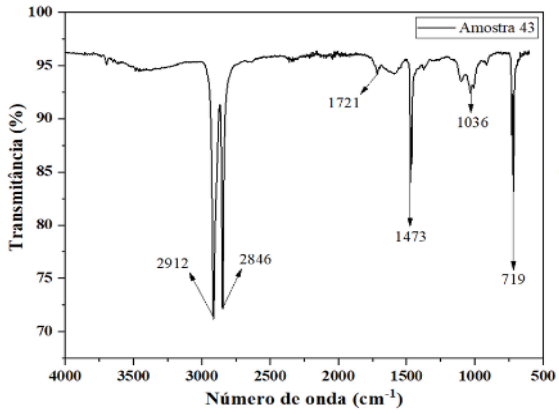

Amostra 38
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1721
843
1170
999
2865
2952
1458
2920
1375

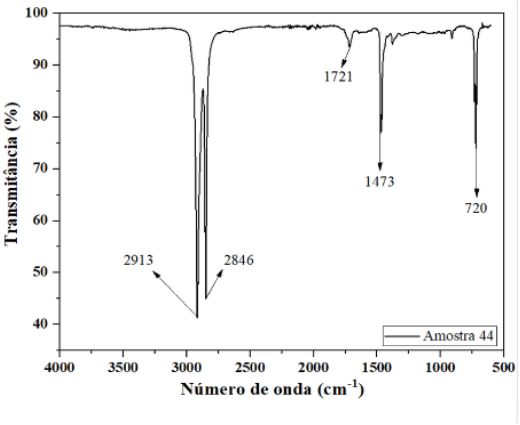

Amostra 39
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1717
840
2841
1170
2954
1000
1459
2921
1376

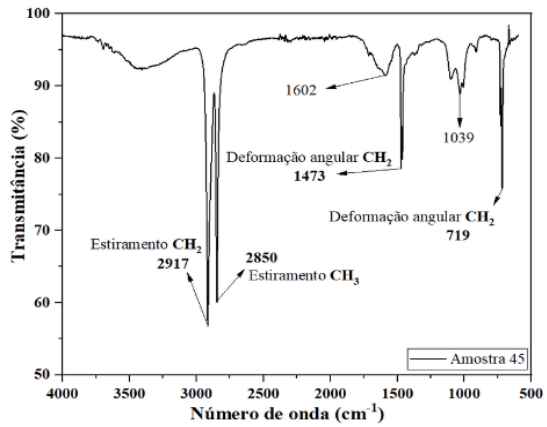

Amostra 40
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
878
Deformação angular CH2
1472
717
Deformação angular CH2
Estiramento CH3
2851
Estiramento CH2
2914

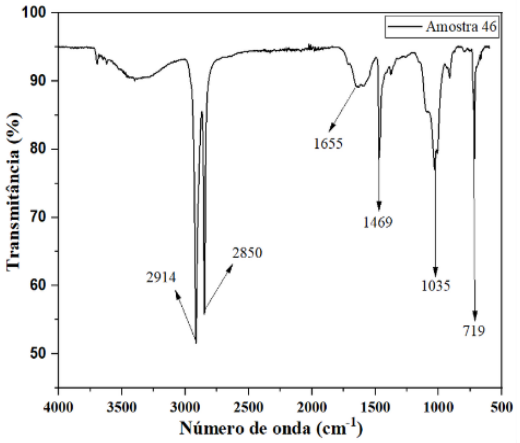

Amostra 41
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1719
1039
Deformação angular CH2
1472
Estiramento CH3
2849
Estiramento CH2
2913
718
Deformação angular CH2

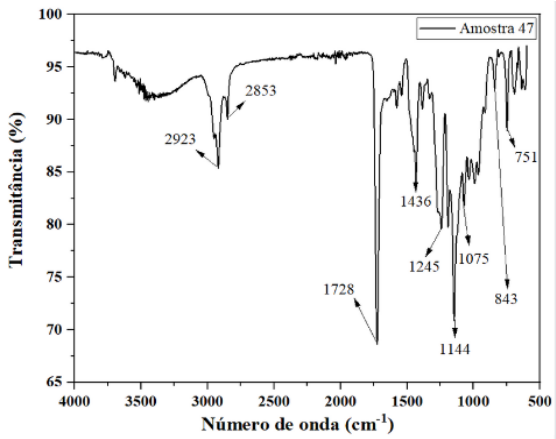

Amostra 42
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1589
1170
720
2948
2904
840
1463
999
1377
2919

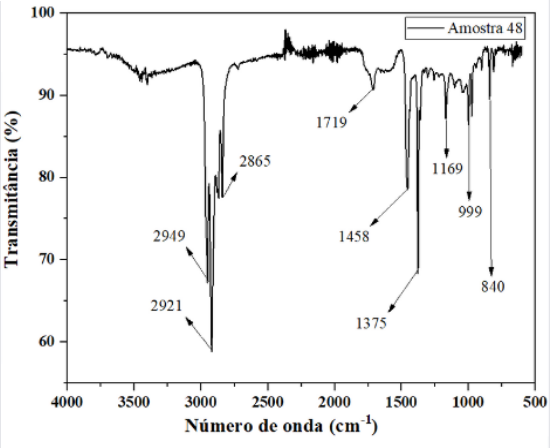

Amostra 43
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1721
1036
1473
2912
2846
719

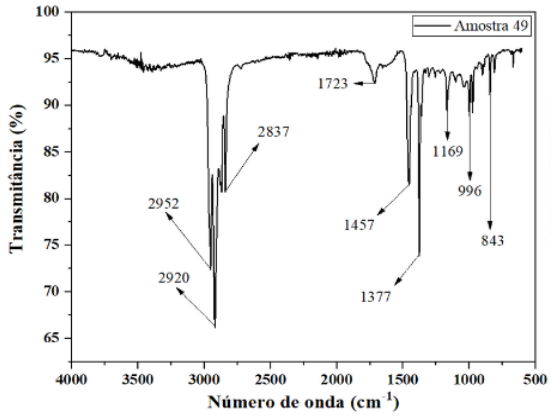

Amostra 44
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1721
1473
720
2913
2846

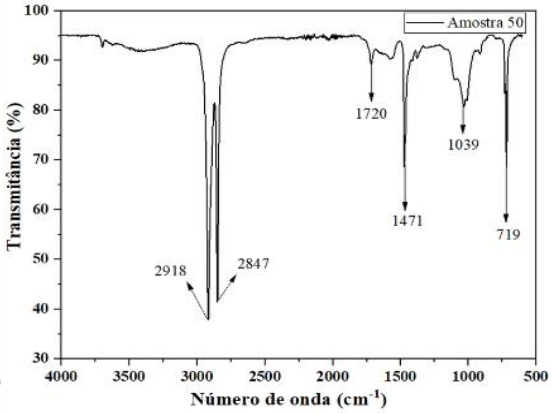

Amostra 45
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1602
1039
Deformação angular CH2
1473
Deformação angular CH2
719
Estiramento CH2
2917
2850
Estiramento CH3

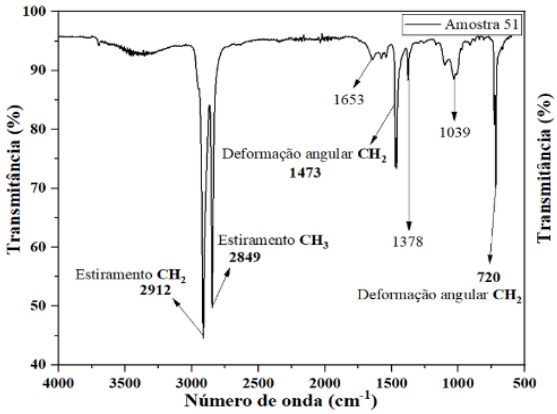

Amostra 46
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1655
1469
1035
719
2914
2850

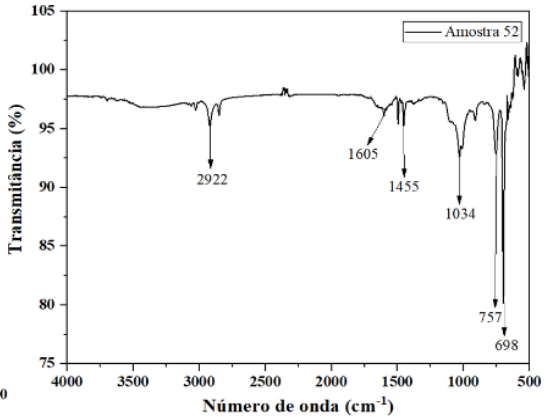

Amostra 47
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2853
2923
751
1436
1245
1075
1728
843
1144

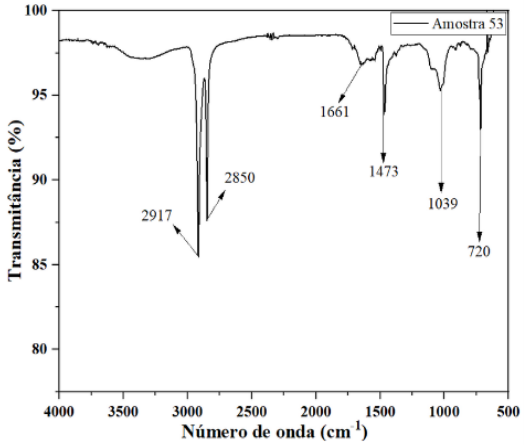

Amostra 48
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1719
2865
1169
999
2949
1458
840
2921
1375

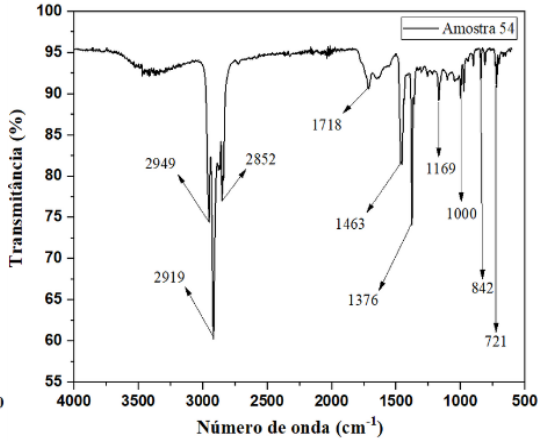

Amostra 49
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2952
2920
2837
1723
1457
1377
1169
996
843

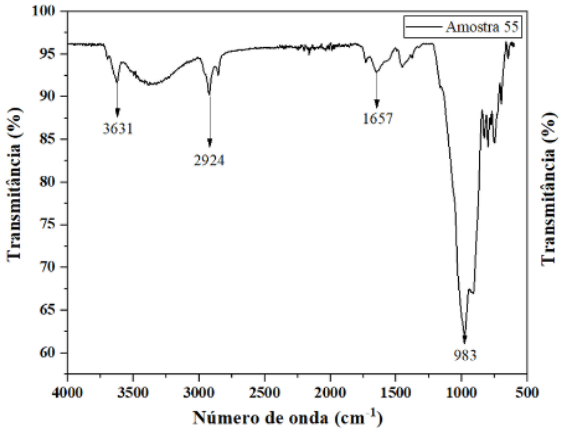

Amostra 50
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2918
2847
1720
1471
1039
719

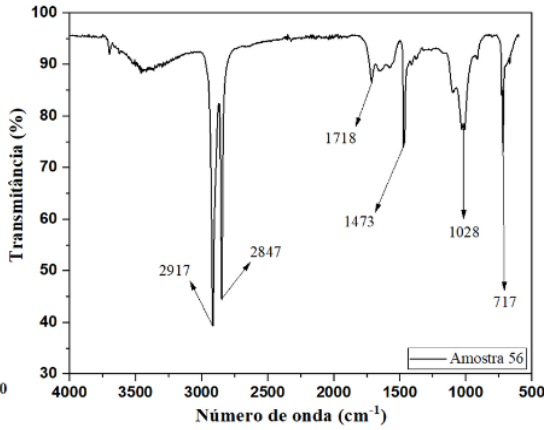

Amostra 51
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Estiramento CH2
2912
Estiramento CH3
2849
Deformação angular CH2
1473
1653
1378
1039
720
Deformação angular CH2

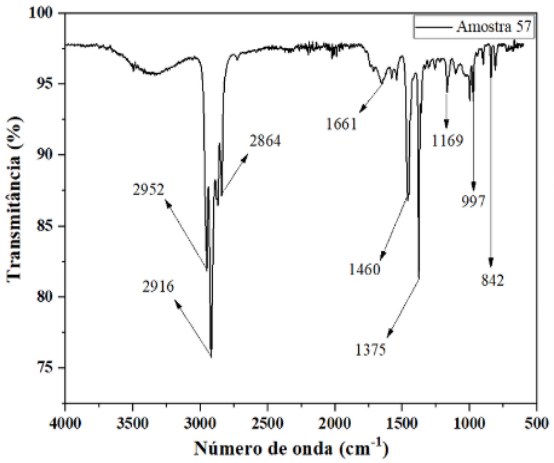

Amostra 52
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2922
1605
1455
1034
757
698

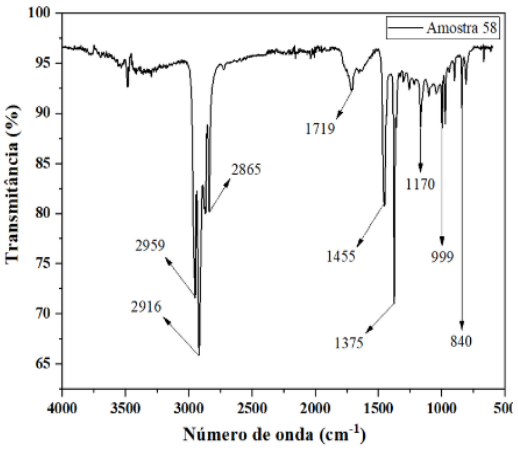

Amostra 53
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2917
2850
1661
1473
1039
720

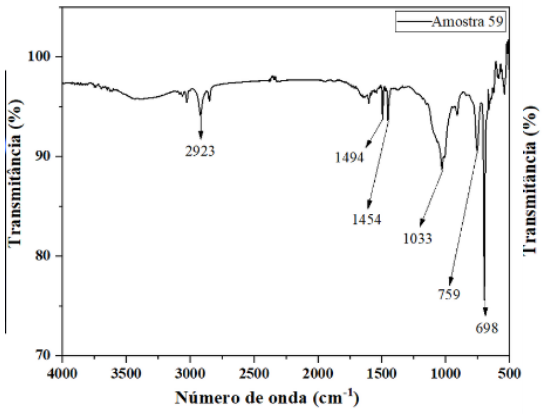

Amostra 54
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2949
2919
2852
1718
1463
1376
1169
1000
842
721

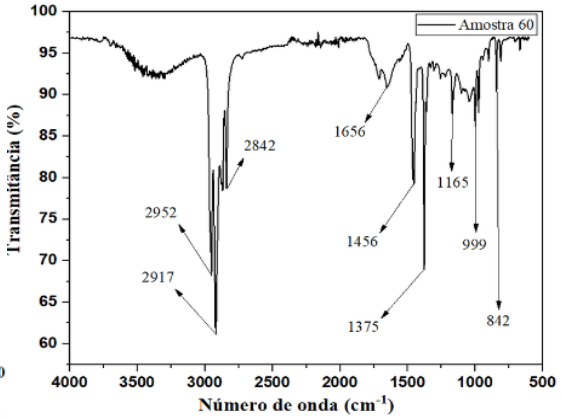

Amostra 55
3631
2924
1657
983
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

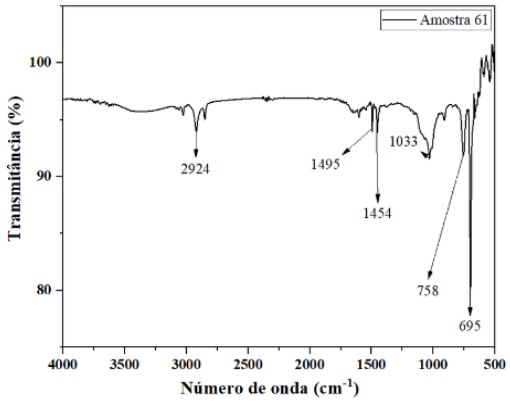

Amostra 56
1718
1473
1028
2917
2847
717
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

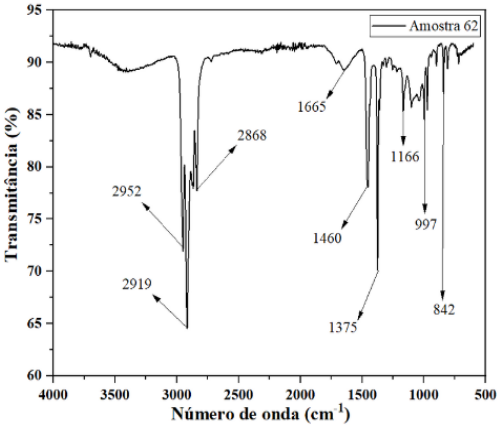

Amostra 57
2952
2916
2864
1661
1460
1375
1169
997
842
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

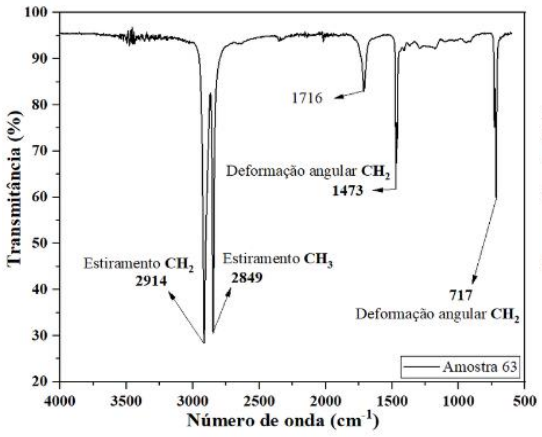

Amostra 58
2959
2916
2865
1719
1455
1375
1170
999
840
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

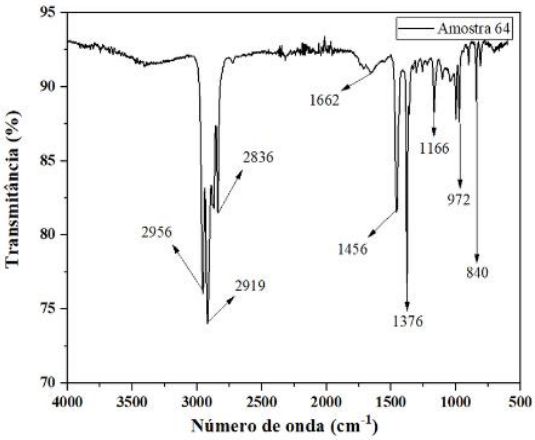

Amostra 59
2923
1494
1454
1033
759
698
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

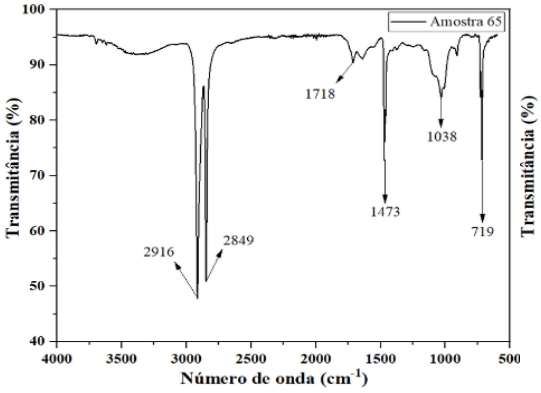

Amostra 60
2952
2917
2842
1656
1456
1375
1165
999
842
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

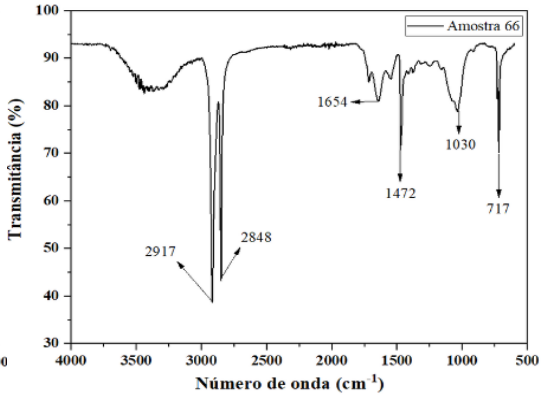

Amostra 61
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2924
1495
1454
1033
758
695

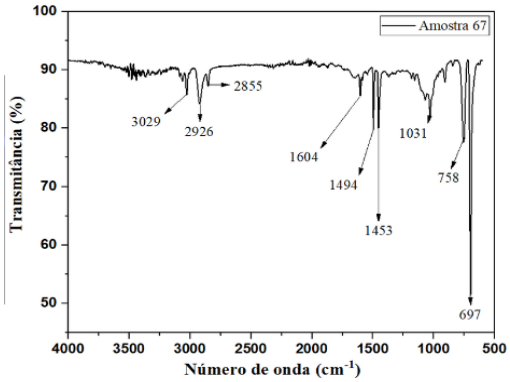

Amostra 62
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1665
2868
2952
1166
1460
997
2919
1375
842

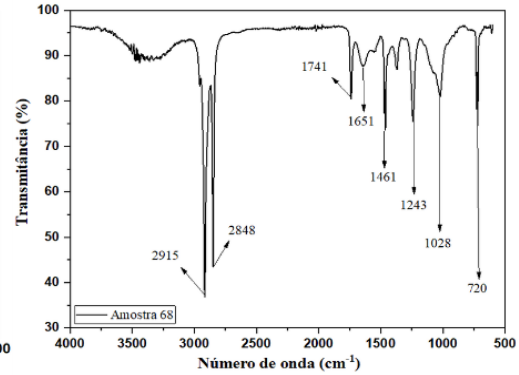

Amostra 63
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1716
Deformação angular CH2
1473
Estiramento CH2
2914
Estiramento CH3
2849
717
Deformação angular CH2

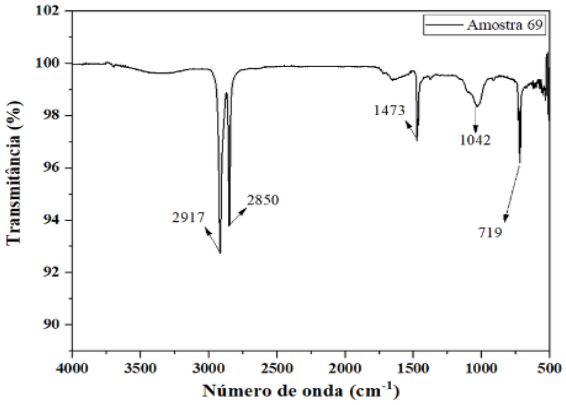

Amostra 64
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1662
1166
2836
972
2956
1456
840
2919
1376

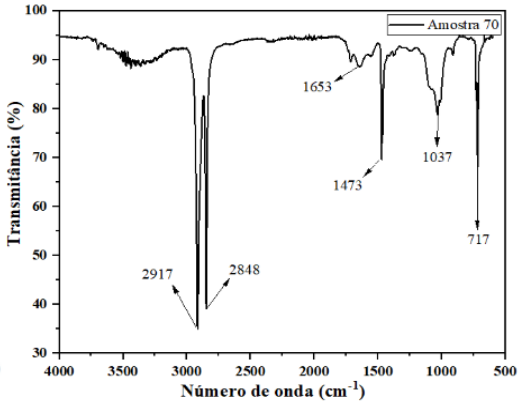

Amostra 65
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1718
1038
1473
719
2916
2849

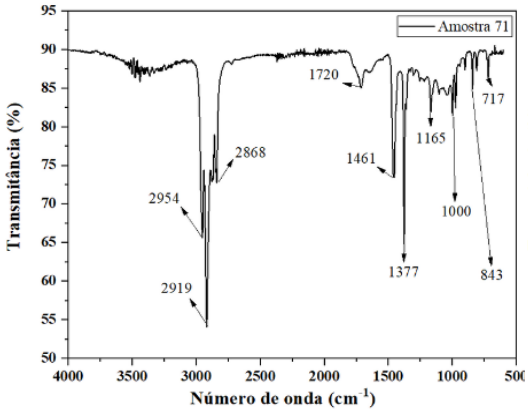

Amostra 66
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1654
1030
1472
717
2917
2848

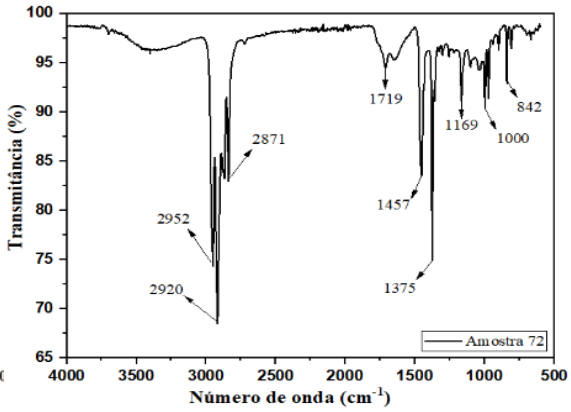

Amostra 67
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
3029
2926
2855
1604
1494
1453
1031
758
697

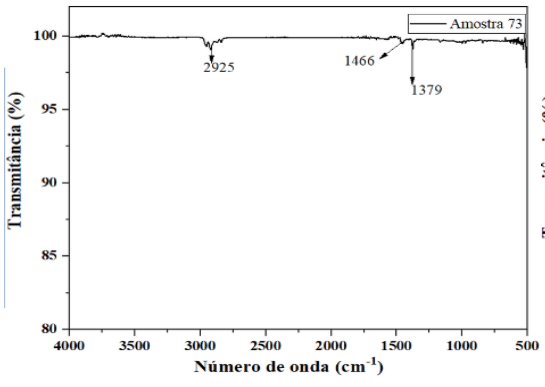

Amostra 68
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1741
1651
1461
1243
1028
720
2915
2848

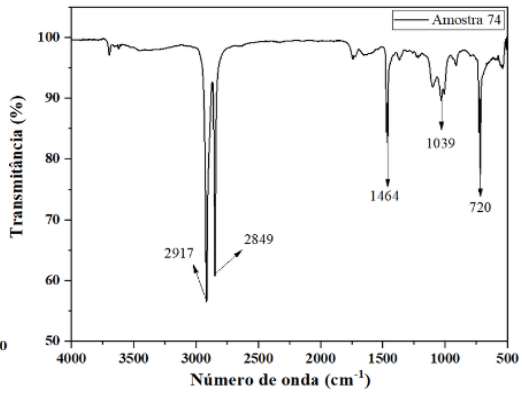

Amostra 69
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1473
1042
719
2917
2850

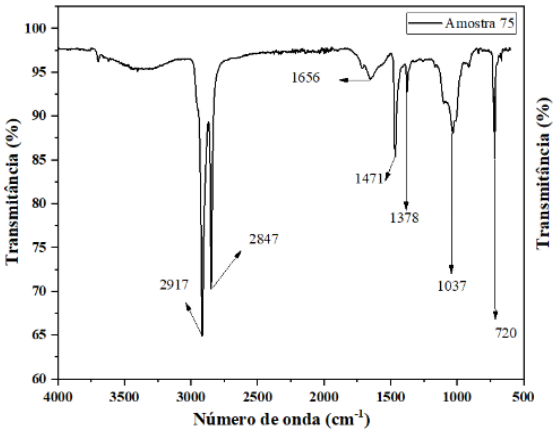

Amostra 70
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1653
1473
1037
717
2917
2848

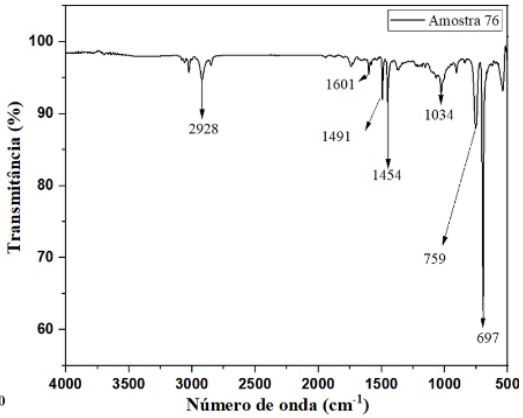

Amostra 71
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1720
1461
1165
1000
1377
843
717
2954
2868
2919

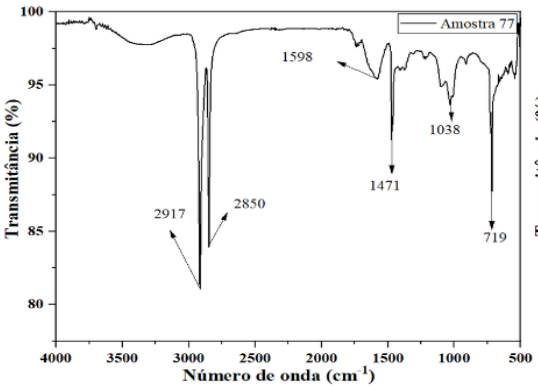

Amostra 72
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1719
1169
1000
842
1457
1375
2871
2952
2920

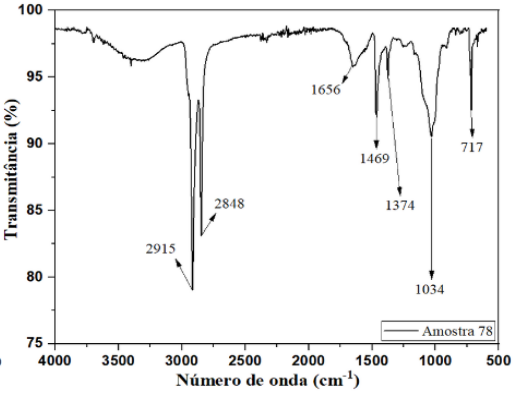

Amostra 73
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2925
1466
1379

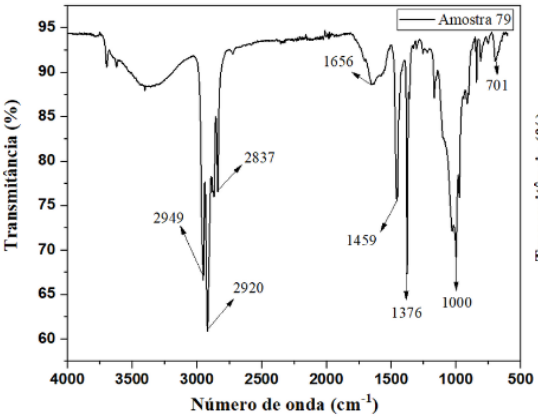

Amostra 74
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1039
1464
720
2917
2849

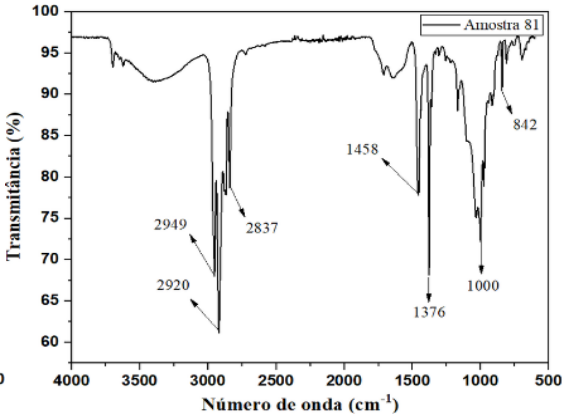

Amostra 75
1656
1471
1378
2847
2917
1037
720
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

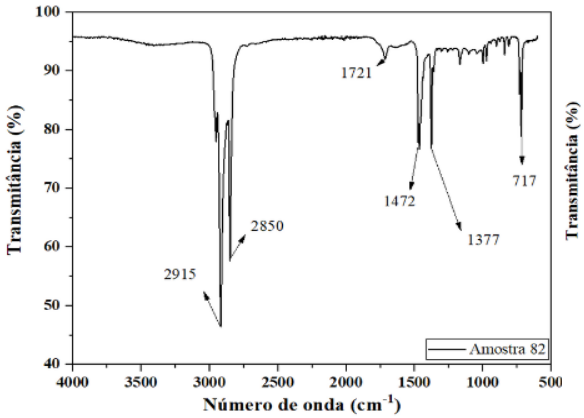

Amostra 76
1601
1034
2928
1491
1454
759
697
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

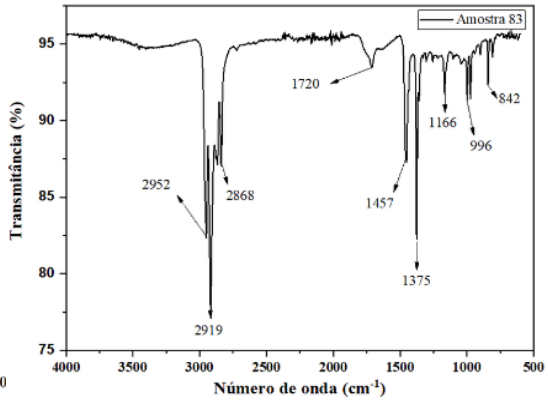

Amostra 77
1598
1038
1471
2917
2850
719
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

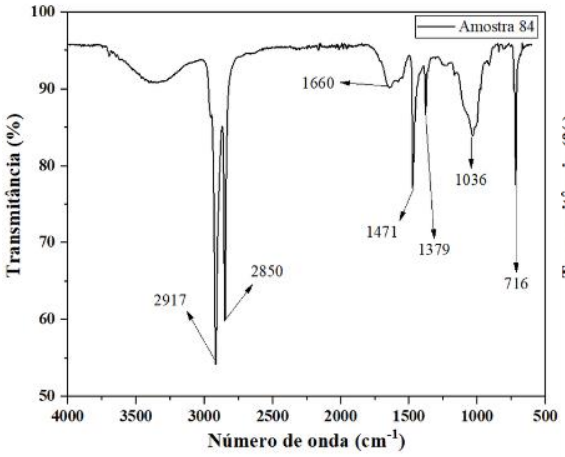

1656
1469
717
2848
1374
2915
1034
Amostra 78
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

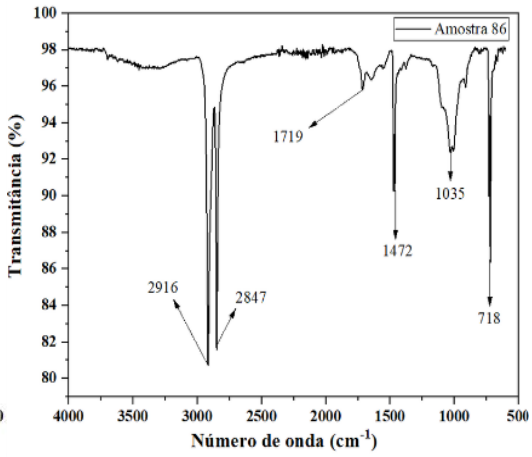

Amostra 79
1656
701
2837
2949
1459
2920
1376
1000
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

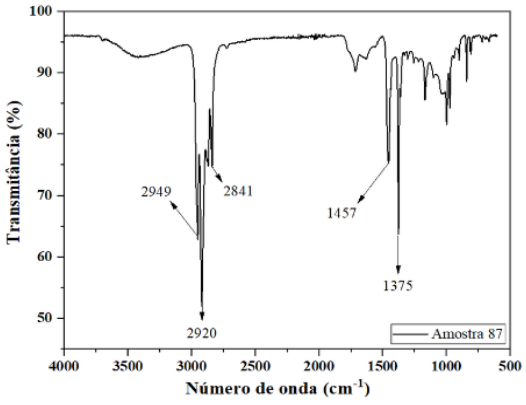

Amostra 81
842
1458
2949
2837
2920
1000
1376
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)

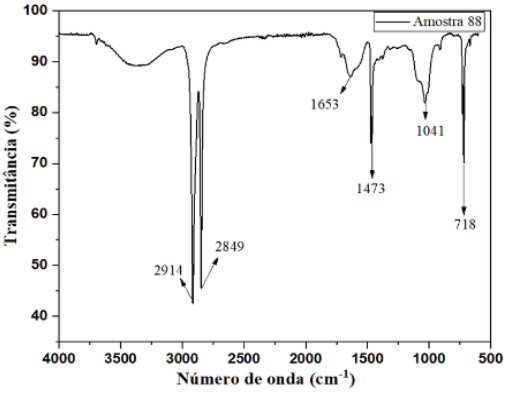

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 82
1721
1472
1377
717
2850
2915

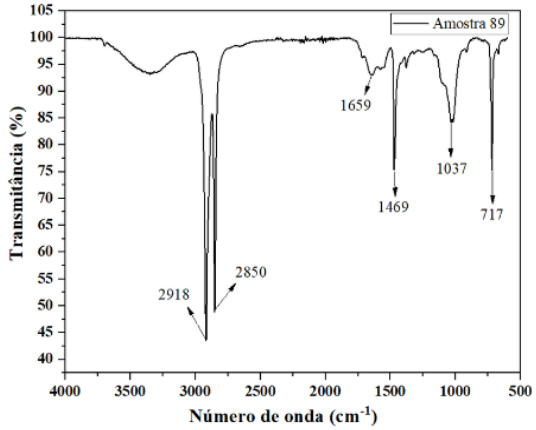

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 83
1720
1166
996
842
2952
2868
1457
1375
2919

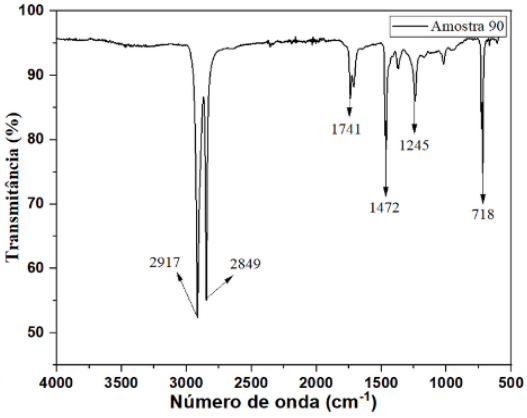

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 84
1660
1036
1471
1379
716
2850
2917

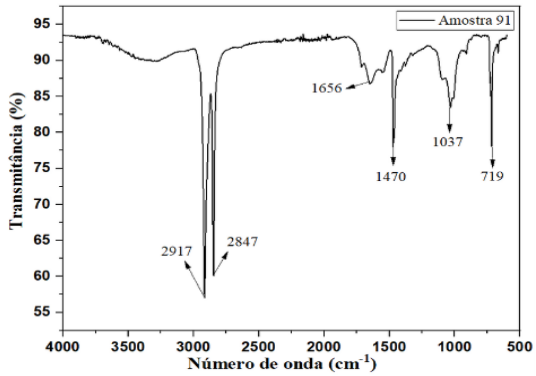

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 86
1719
1035
1472
718
2916
2847

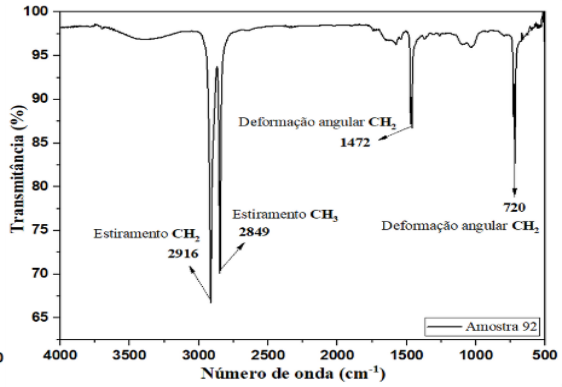

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 87
2949
2841
1457
1375
2920

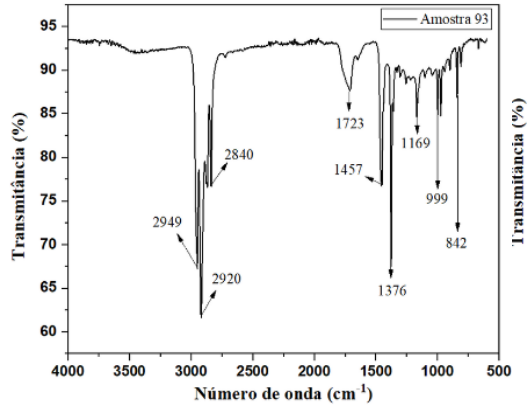

Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Amostra 88
1653
1041
1473
718
2849
2914

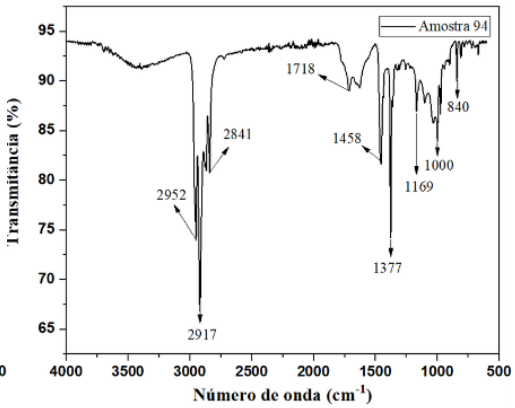

Amostra 89
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2918
2850
1659
1469
1037
717

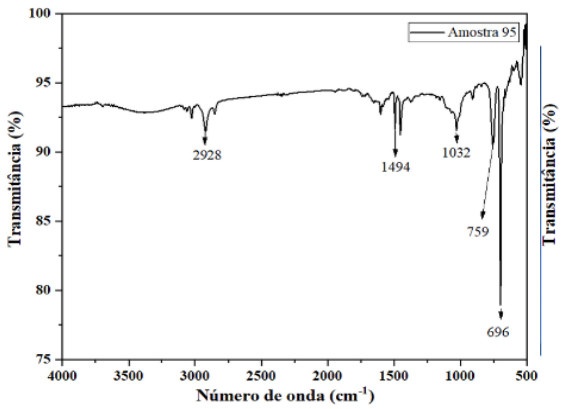

Amostra 90
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2917
2849
1741
1472
1245
718

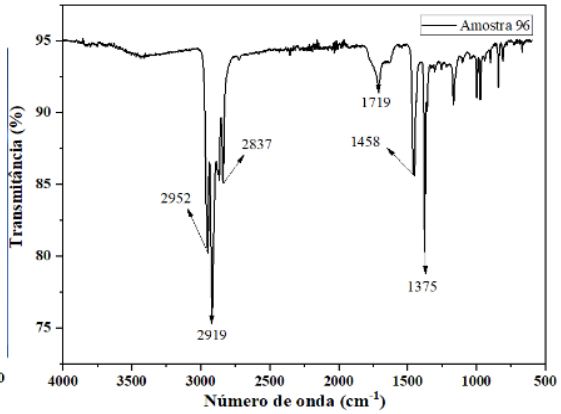

Amostra 91
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2917
2847
1656
1470
1037
719

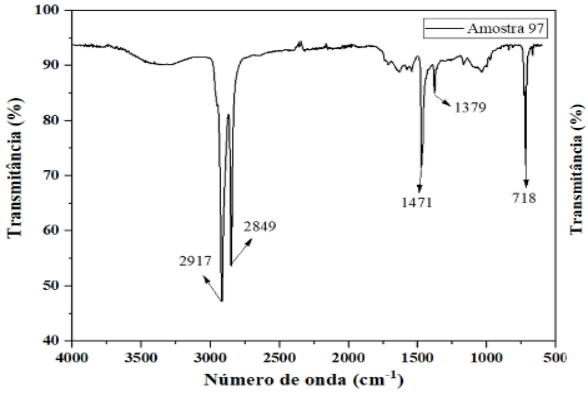

Amostra 92
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Estiramento CH2
2916
Estiramento CH3
2849
Deformação angular CH2
1472
720
Deformação angular CH2

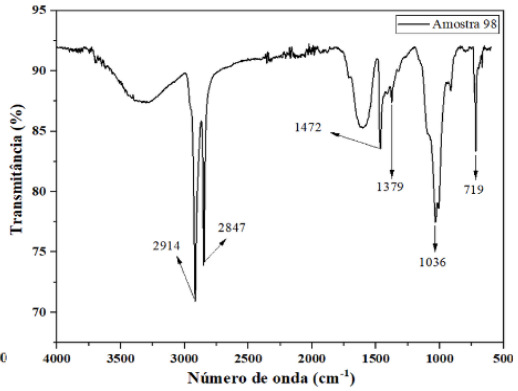

Amostra 93
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2949
2920
2840
1723
1457
1376
1169
999
842

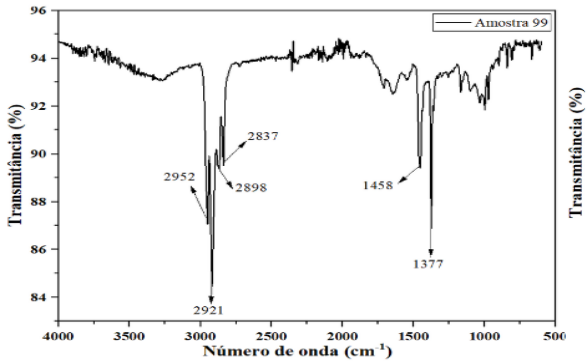

Amostra 94
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2952
2917
2841
1718
1458
1377
1169
1000
840

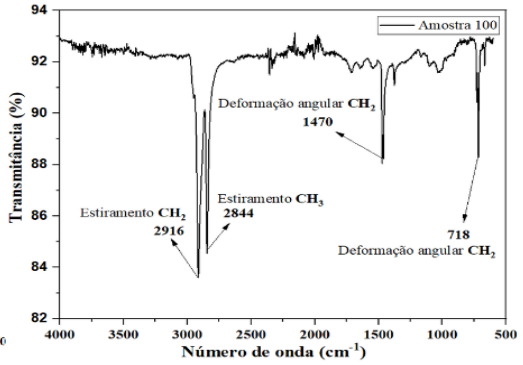

Amostra 95
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2928
1494
1032
759
696

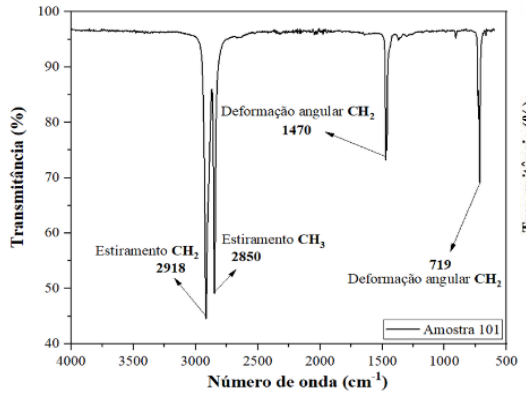

Amostra 96
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1719
2837
1458
2952
1375
2919

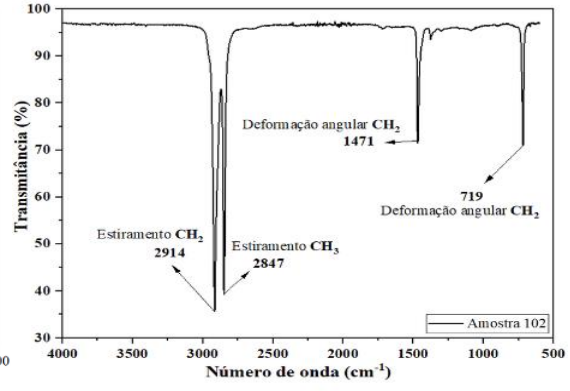

Amostra 97
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1379
1471
718
2849
2917

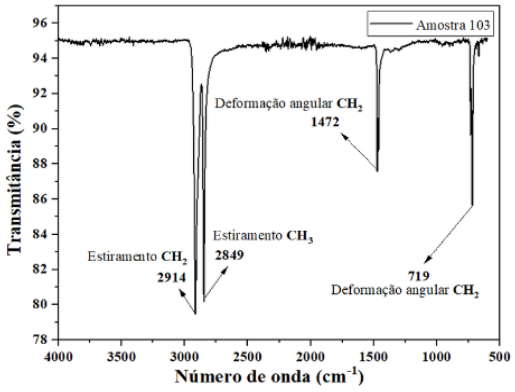

Amostra 98
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
1472
1379
719
2914
2847
1036


Amostra 99
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
2837
2952
2898
1458
1377
2921


Amostra 100
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Deformação angular CH2
1470
Estiramento CH2
2916
Estiramento CH3
2844
718
Deformação angular CH2


Amostra 101
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Deformação angular CH2
1470
Estiramento CH2
2918
Estiramento CH3
2850
719
Deformação angular CH2


Amostra 102
Transmitância (%)
Número de onda (cm-1)
Deformação angular CH2
1471
719
Deformação angular CH2
Estiramento CH2
2914
Estiramento CH3
2847



Fonte: A autora, 2023.