

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS NA
ATMOSFERA DE SÃO CARLOS – SP

Gabriel Marcondes Ferraz*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: Roberta Cerasi Urban

Coorientador: Valtencir Zucolotto

***bolsista CAPES**

SÃO CARLOS - SP

2022

Ferraz, Gabriel Marcondes

Quantificação e caracterização de microplásticos na atmosfera de São Carlos – SP / Gabriel Marcondes Ferraz -- 2022.
127f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos
Orientador (a): Roberta Cerasi Urban
Banca Examinadora: Pedro Sérgio Fadini, Maria Cristina Canela Gazotti
Bibliografia

1. Microplásticos atmosféricos. 2. Poluição microplástica. 3. Fontes de emissão de microplásticos. I. Ferraz, Gabriel Marcondes. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Marcondes Ferraz, realizada em 25/11/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Valtencir Zucolotto (USP)

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini (UFSCar)

Profa. Dra. Maria Cristina Canela (UENF)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a mim, aos meus irmãos e aos meus pais, que nunca deixaram de fazer o máximo para que eu estivesse onde estou hoje.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha orientadora, pelos inúmeros ensinamentos, companheirismo, sinceridade e disposição de me ajudar em todos os momentos.

Aos meus pais, Edlania e Pedro, por terem me dado a oportunidade de estudar e por me apoiarem em todas as decisões que tomei.

Aos meus irmãos, Eduardo e Gustavo, por terem tido papel fundamental na minha vinda à UFSCar e pelo interesse e apoio que sempre tiveram pelo meu trabalho e que deram a mim.

A todos do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. Em especial à Ingrid, Aline e Naomi e ao Gustavo pela ajuda primordial que me auxiliaram muito no término desse trabalho.

Ao Grupo de Nanomedicina e Nanotoxicologia, em especial ao prof. Valtencir Zuculotto, que abriu as portas do seu grupo para mim e sempre se dispôs a nos ajudar sempre que possível. E também ao Thales, que sempre se mostrou muito disponível e assertivo e me auxiliou nas análises Raman.

À toda Escola Estadual Doutor Álvaro Guião, em especial à coordenadora, Daniele, por disponibilizar a instituição para realizarmos os procedimentos de amostragem e pela atenção e disponibilidade que sempre nos foi dada.

Ao Professor Renato Lajarim pela paciência, ensinamentos e suporte em relação à aplicação da Quimiometria nesse trabalho.

Aos meus amigos Ana Paula, Camila, Gabriel e Karina, pelos anos inesquecíveis de convivência e por estarem na caminhada comigo até hoje.

Aos meus amigos Anna, Bruna, Everton, Hugo e Mirella pelo tremendo companheirismo.

À Química UFSCar 015 por terem me proporcionado uma das melhores fases da minha vida.

À Atom Jr., lugar no qual eu fui muito feliz e realizado.

A todos que, de alguma forma, desejaram, direta ou indiretamente, minha felicidade e sucesso.

A todos, meu muito obrigado!

LISTA DE SIGLAS

AG: Escola Estadual Doutor Álvaro Guião

AGAE: Escola Álvaro Guião – Amostragem Ativa Externa

AGPE: Escola Álvaro Guião – Amostragem Passiva Externa

AGPI: Escola Álvaro Guião – Amostragem Passiva Interna

EJA: Ensino de Jovens e Adultos

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EVA: Espuma Vinílica Acetinada

GHGs: *Green House Gas* (Gases de Efeito Estufa)

h: Hora

HCA: *Hierarchical Cluster Analysis* (Análise de Cluster Hierárquico)

KNN: *K-Nearest Neighbors* (K-Vizinhos Mais Próximos)

LDA: *Linear Discriminant Analysis* (Análise Linear Discriminante)

min: Minuto

MO: Matéria Orgânica

MPs: Microplásticos.

NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional)

NPs: Nanoplásticos

PA: Poliamida

PAN: Poliacrilonitrila

PCA: *Components Principal Analysis* (Análise de Componentes Principais)

PEAD: Polietileno de Alta Densidade

PEBD: Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL: Polietileno Linear de Baixa Densidade

PERS: Política Estadual de Resíduos Sólidos

PET: Polietileno Tereftalato

PL: Projeto de Lei

PLS-DA: *Partial Least Square – Discriminant Analysis* (Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais)

PLS-DA: *Partial Least Squares – Discriminant Analysis* (Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais)

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PTFE: Politetrafluoretileno.

PVA: Acetato de Polivinila

PVC: Policloreto de Polivinila

RMSECV: Root Mean Square Error of Cross Validation (Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada)

SIMCA: *Soft Independent Modeling of Class Analogy* (Modelagem Flexível e Independente por Analogia de Classes)

TCE-SP: Tribunal de Contas do Estado de São Paulo

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

UPA: Unidade de Pronto Atendimento

USP: Universidade de São Paulo

VL: Variáveis Latentes

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Percentual de participação de diferentes setores na cadeia consumo de plásticos no Brasil.	6
FIGURA 3.2 - Participação percentual de cada polímero consumidos no mercado brasileiro de transformação.	6
FIGURA 3.3 - Descrição do ciclo de vida dos plásticos submetidos à reciclagem	9
FIGURA 3.4 - Identificação dos produtos plásticos de acordo com a norma ABNT NBR 13230.	12
FIGURA 3.5 - Resultados da revisão realizada por Thomas et al. (2021) sobre os possíveis efeitos da presença de MPs na biota aquática.	17
FIGURA 3.6 - Possíveis rotas de exposição de seres humanos aos microplásticos.	17
FIGURA 3.7 - Esquematização dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, característicos do espalhamento Raman.	21
FIGURA 3.8 - Esquematização do modelo <i>Leave-One-Out</i> de validação cruzada aplicado a um conjunto com N amostras.	23
FIGURA 4.1 - Área de realização do estudo.	24
FIGURA 4.2 - (A) Área do município de São Carlos com a localização do sítio de amostragem (B) e (C) pontos amostrais na Escola Estadual Doutor Álvaro Guião.	27
FIGURA 4.3 - Locais de amostragem na Escola Estadual Doutor Álvaro Guião, sendo (A) a área de serviço externa, com os locais de amostragens ativa e passiva externa e (B) o local de amostragem passiva interna.	28
FIGURA 4.4 - Amostragem ativa, sendo (A) o amostrador e (B) a bomba de vácuo, o amostrador e o contador de volume.	29
FIGURA 4.5 - Amostradores passivos (A) e (B) internos e (C) externo.	30
FIGURA 4.6 – Fluxograma com o resumo do procedimento de preparo das amostras de acordo com o ambiente amostrado.	32

FIGURA 4.7 - (A) processo no ultrassom e (B) processo de degradação de matéria orgânica sob temperatura e agitação.	33
FIGURA 4.8 - Equipamento de filtração utilizado para filtrar amostras após os processos de degradação de matéria orgânica e de separação por densidade.	34
FIGURA 4.9 - Processo de separação por densidade sob (A) agitação e (B) em repouso no funil de separação.	35
FIGURA 4.10 - Sistema utilizado na identificação física das amostras: (A) o recipiente metálico e o suporte de plástico, (B) a fenda elaborada com 1 cm de espessura, (C) o microscópio digital sendo utilizado na fenda e (D) sistema completo em funcionamento.	36
FIGURA 4.11 - Micro-Espectrômetro Raman Horiba XploRA ONE utilizado na caracterização química.	37
FIGURA 4.12 - Representação da matriz de dados de predição, obtida a partir dos espectros gerados para a elaboração da biblioteca, e posterior tratamento quimiométrico. Consiste na aquisição de 118 espectros (materiais da biblioteca) e 456 variáveis (números de onda de 200–2000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1}).	40
FIGURA 5.1 - (A) Filtro contendo a amostra de material atmosférico coletado em São Carlos e (B) as quatro frações circulares cortadas utilizadas no processo.	45
FIGURA 5.2 - Imagens das fibras adicionadas antes e após o processo de degradação de matéria orgânica utilizando as condições branda (A) antes e (B) após; média (C) antes e (D) após; e forte (E) antes e (F) após o processo Fenton.	46
FIGURA 5.3 - Gráfico representando a concentração microplástica média encontrada nas amostras externas coletadas ativamente (AGAE) para as morfologias fibra e fragmento.	51
FIGURA 5.4 - Distribuição de tamanho dos microplásticos amostrador ativamente .	53
FIGURA 5.5 - Distribuição de cores dos fragmentos microplásticos identificados nas amostras coletadas com sistema ativo.	54

FIGURA 5.6 - Boxplot com dados de concentração obtidos para as amostragens passivas externas e internas, separadas por morfologia.	56
FIGURA 5.7 - Distribuição de tamanho, por morfologia, dos MPs amostrados passivamente em ambiente interno (■) e externo (■).....	58
FIGURA 5.8 - Proporção das cores dos microplásticos determinados nas amostras externas coletadas passivamente.	59
FIGURA 5.9 - Proporção das cores dos microplásticos observados nas amostras internas coletadas passivamente.	62
FIGURA 5.10 - Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) pelo número de Variáveis Latentes escolhida.....	64
FIGURA 5.11 - Exemplos de espectros obtidos para as amostras e que foram descartados por (A) não apresentaram bandas e (B) apresentaram somente fluorescência; ou (C) foram utilizados para determinação da composição da amostra por meio do modelo de predição	65
FIGURA 5.12 - Gráfico de Scores da Variável Latente 1 (VL1) versus a Variável Latente 2 (VL2).....	67
FIGURA 5.13 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 3 (■ – PET), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 3.	68
FIGURA 5.14 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 5 (▲ – Poliéster), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola -	

AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 5. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.69

FIGURA 5.15 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 8 (* – PE), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 8. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.70

FIGURA 5.16 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 9 (□ – PEG), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 9. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.71

FIGURA 5.17 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 10 (◆ – Etileno-Octeto), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 10. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.72

FIGURA 5.18 - Gráfico de predição gerados pelo modelo PLS-DA para a classe 11 (▲ – EVA, e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola

- AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 11. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.	73
FIGURA 5.19 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 12 (● – Filtro), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 12. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.	74
FIGURA 5.20 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador ativo.	76
FIGURA 5.21 - Amostra 141 (fragmento azul), caracterizado como poliéster/PET...76	
FIGURA 5.22 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador passivo.....	78
FIGURA 5.23 - Fragmentos e fibras observados e analisados nas amostras coletadas passivamente em ambiente externo, sendo (A) amostra 184 (fibra vermelha - poliéster), (B) amostra 186 (fragmento vermelho - EVA) e (C) amostra 214 (fibra verde – poliéster).....	79
FIGURA 5.24 - Fibras observadas em uma parte do filtro P7, coletado passivamente em ambiente interno.....	80
FIGURA 5.25 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no interior da escola utilizando um amostrador passivo.....	81
FIGURA 5.26 - Fragmentos e uma fibra encontrados nas amostras coletadas passivamente em ambiente externo, sendo (A) amostra 310 (poliéster/PET), (B) amostra 322 (poliéster), (C) amostra 341 (poliéster/PET) e (D) amostra 354 (poliéster/PET)	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Dados das amostragens ativas em ambos os períodos.	30
TABELA 4.2 - Dados das amostragens passivas em ambos os períodos.	31
TABELA 4.3 - Materiais utilizados para a construção da biblioteca de espectros e posterior modelagem de classificação supervisionada.	39
TABELA 4.4 - Número de espectros adquiridos por conjunto de filtros coletados. ...	41
TABELA 5.1 - Volumes e massas dos reagentes utilizados nas diferentes condições testadas no processo de oxidação de matéria orgânica	44
TABELA 5.2 - Percentual de perda de massa dos filtros após o processo Fenton nas condições branda, normal e forte.	47
TABELA 5.3 - Densidades dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação.	48
TABELA 5.4 - Sensibilidade, especificidade, erro de predição e RMSECV por classe modelada pelo modelo PLS-DA com validação cruzada <i>Leave-One-Out</i> utilizando 11 Variáveis Latentes.	64
TABELA 5.5 - Percentual de composição química para os MPs coletados em São Carlos em ambiente interno e externo, sendo PET (classe 3), Poliéster (classe 5), PE (classe 8), PEG (classe 9), Etileno-Octeno (classe 10) e EVA (classe 11). Também está incluída a classe 12, do filtro MCE.	75
TABELA 8.1 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição branda.	102
TABELA 8.2 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição média.	103
TABELA 8.3 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição forte.	104
TABELA 8.4 - Tabela contendo os dados das amostras 119 a 195.	105
TABELA 8.5 - Tabela contendo os dados das amostras 196 a 313.	106

TABELA 8.6 - Tabela contendo os dados das amostras 314 a 388.....	107
---	-----

RESUMO

QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROPLÁSTICOS NA ATMOSFERA DE SÃO CARLOS – SP

Com o uso desenfreado de plásticos, aliados ao aumento anual em sua produção, há uma grande geração de resíduos que, por muitas vezes, são descartados incorretamente, resultando em poluição plástica no ambiente, que inclui poluição macro, micro e nanoplástica. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo quantificar e caracterizar física e quimicamente MPs atmosféricos da cidade de São Carlos. Para tal, amostras contendo MPs foram coletadas, utilizando amostragem ativa e/ou passiva, no interior e exterior da Escola Estadual Doutor Álvaro Guião. Em ambiente externo, as concentrações médias de MPs nas amostras foram de $0,82 \pm 0,73$ fragmentos m^{-3} utilizando amostrador ativo, e $38,69 \pm 20,89$ fragmentos $m^{-2} dia^{-1}$ e $1,26 \pm 0,88$ fibras $m^{-2} dia^{-1}$ no período seco, e $25,63 \pm 25,51$ fragmentos $m^{-2} dia^{-1}$ e $0,29 \pm 0,51$ fibras $m^{-2} dia^{-1}$ no período chuvoso utilizando amostrador passivo. Em ambiente interno, utilizando-se amostragem passiva, a concentração média foi de $39,84 \pm 22,43$ fragmentos $m^{-2} dia^{-1}$ e $18,08 \pm 6,09$ fibras $m^{-2} dia^{-1}$ no período seco, e $10,52 \pm 17,95$ fragmentos $m^{-2} dia^{-1}$ e $7,56 \pm 4,55$ fibras $m^{-2} dia^{-1}$ no período chuvoso. Variação sazonal estatisticamente significativa foi verificada em ambiente interno para ambas as morfologias. Além disso, as concentrações de fibras, nos períodos seco e chuvoso, foram maiores em ambiente interno em relação ao externo. Os fragmentos determinados nas amostras foram menores que as fibras independentemente do tipo de amostragem e se em ambiente externo ou interno. O modelo de predição construído, modelo PLS-DA, para as 12 classes (PS, PC, PET, PLA, Poliéster, PP, PU, PE, PLA, Etileno-Octeno, EVA e Filtro MCE) com 11 Variáveis Latentes permitiu a explicação de 88,48% da variância encontrada, com um Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada geral de $7,36 \pm 6,16\%$. O componente majoritário dos MPs foi Poliéster/PET, determinados em 100% das amostras. Sua proporção variou de 29 a 100%, seguido por EVA (0 a 57%), PE (0 a 14%) e Etileno-Octeno (0 a 5%). A ubiquidade dos MPs foi demonstrada, assim como a importância de mais estudos sobre MPs atmosféricos e suas implicações no ambiente e na saúde.

Palavras-Chaves: Microplásticos atmosféricos, Poluição microplástica, Contaminação microplástica, Fontes de emissão de microplásticos.

ABSTRACT

QUANTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF MICROPLASTICS IN THE ATMOSPHERE OF SÃO CARLOS – SP

With the rampant use of plastics, combined with the annual increase in its production, a large generation of waste is often incorrectly disposed of, resulting in plastic pollution in the environment, including macro, micro, and nanoplastic pollution. Therefore, the present work aimed to quantify and characterize physical and chemically atmospheric MPs in the city of São Carlos. For this purpose, samples containing MPs were collected, using active and/or passive sampling, indoors and outdoors Doutor Álvaro Guião State School. In the outdoors, the mean concentrations of MPs in the samples were 0.82 ± 0.73 fragments m^{-3} using an active sampler, and 38.69 ± 20.89 fragments $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ and 1.26 ± 0.88 fibers $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ in the dry season, and 25.63 ± 25.51 fragments $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ and 0.29 ± 0.51 fibers $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ in the rainy season using a passive sampler. Indoors, using passive sampling, the mean concentration was 39.84 ± 22.43 fragments $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ and 18.08 ± 6.09 fibers $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ in the dry period, and 10.52 ± 17.95 fragments $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ and 7.56 ± 4.55 fibers $\text{m}^{-2} \text{day}^{-1}$ in the rainy season. Statistically significant seasonal variation was verified indoors for both morphologies. In addition, fiber concentrations, in the dry and rainy periods, were higher indoors compared to outdoors. The fragments determined in the samples were smaller than the fibers regardless of the type of sampling and whether in an outdoor or indoor ambient. The colors were variable in both morphologies. The built prediction model, the PLS-DA model, for the 12 classes (PS, PC, PET, PLA, Polyester, PP, PU, PE, PLA, Ethylene-Octene, EVA and MCE Filter) with 11 Latent Variables allowed the explanation of 88.48% of the variance found, with an overall Mean Squared Cross Validation Error of $7.36 \pm 6.16\%$. The majority component of the MPs was Polyester/PET, determined in 100% of the samples. Its proportion ranged from 29 to 100%, followed by EVA (0 to 57%), PE (0 to, 14%) and Ethylene-Octene (0 to 5%). The MPs ubiquity has been demonstrated, as well as the importance of more studies on atmospheric MPs and their implications on the environment and health.

Keys-words: Atmospheric Microplastics, Microplastics pollution, Microplastics contamination, Microplastics emission sources

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
SUMÁRIO	XVIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 A INDÚSTRIA DO PLÁSTICO.....	4
3.1.1 Produção e uso de plásticos no Brasil e no mundo	4
3.1.2 Geração de resíduos sólidos no Brasil.....	7
3.1.2.1 <i>Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) e seus aspectos operacionais</i>	7
3.1.2.2 <i>O plástico pós-consumo: realidade brasileira, paulista e são-carlense sob a ótica da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)</i>	8
3.2 MICROPLÁSTICOS	10
3.2.1 Classificação geral, origem e composição dos MPs	10
3.2.2 Presença de MPs na atmosfera: uma área de estudo emergente	12
3.2.3 Possíveis fontes e mecanismos de transporte	13
3.2.4 Implicações dos microplásticos no ambiente	16
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	20

3.4	ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	23
4.2	PROTOCOLO PARA EVITAR CONTAMINAÇÃO	25
4.3	AMOSTRAGENS	26
4.3.1	Pontos amostrais	26
4.3.2	Procedimento e realização das amostragens	29
4.4	PREPARO DE AMOSTRA	31
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	36
4.6	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	37
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
4.7.1	Análise quimiométrica	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	AMOSTRAGEM	43
5.2	PREPARO DE AMOSTRA	43
5.2.1	Oxidação de matéria orgânica	43
5.2.2	Separação por densidade	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	50
5.3.1	Amostragem ativa	50
	5.3.1.1 <i>Concentração</i>	50
	5.3.1.2 <i>Tamanho e cor</i>	53
5.3.2	Amostragem passiva.....	55
	5.3.2.1 <i>Ambiente externo</i>	55
	5.3.2.1.1 <i>Concentração</i>	55
	5.3.2.1.2 <i>Tamanho e cor</i>	57
	5.3.2.2 <i>Ambiente interno</i>	59
	5.3.2.2.1 <i>Concentração</i>	59
	5.3.2.2.2 <i>Tamanho e cor</i>	61

5.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	63
5.4.1	Modelo quimiométrico	63
5.4.2	Amostragem ativa	75
5.4.3	Amostragem passiva.....	77
5.4.3.1	<i>Ambiente externo</i>	77
5.4.3.2	<i>Ambiente interno</i>	79
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
8	APÊNDICES	102

1 INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento da baquelite, em 1907, as técnicas de fabricação de plásticos vêm sendo modernizadas (KARBALAEI et al., 2018). Apesar desse desenvolvimento no começo do século 20, somente a partir da segunda guerra mundial o uso de materiais plásticos foi disseminado fora do âmbito militar (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Dessa forma, a produção de inúmeros materiais plásticos, que possuem características como leveza, baixo custo, durabilidade, fácil confecção, e inertes e resistentes à corrosão, aumenta anualmente, contribuindo por exemplo para grandes melhorias na saúde por meio da segurança alimentar e de equipamentos médicos descartáveis (KARBALAEI et al., 2018; ONU, 2018; PRATA et al., 2020a; ZHANG et al., 2020b). Além disso, os plásticos contribuem no ramo da construção civil, e aumentam a eficiência em termos de energia, e economia de combustíveis no ramo de transportes (PLASTICS EUROPE, 2022).

Devido as características dos materiais, seus usos são amplos com aplicações quase inesgotáveis (ANDRADY, 2011), com isso, a produção anual de materiais plásticos cresceu de 1,5 milhões de toneladas em 1950 para 322 milhões de toneladas em 2015 (PLASTICEUROPE MARKET RESEARCH GROUP, 2022). Em 2017, cerca de 300 milhões de toneladas de plásticos foram produzidas, sendo que aproximadamente 50% dessa produção são de produtos do tipo *single-use* (MATSUGUMA et al., 2017). Cerca de 5 trilhões de sacolas plásticas, consumidas majoritariamente em supermercados, são produzidas todos os anos, um consumo de 10 milhões de sacolas por minuto (ONU, 2018).

A indústria plástica estima que, em 2016, apenas cerca de 45% dos materiais plásticos produzidos na Europa foram reciclados, incinerados para geração de energia ou foram para aterros sanitários (ALLEN et al., 2019). Projeções mais atuais indicam que, sem mudança de postura, mais de 12 bilhões de toneladas de resíduos plásticos estarão depositados no ambiente até 2050, frente às 4,9 bilhões de toneladas em 2015 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Até os dias atuais, somente 9% das 9 bilhões de toneladas de plástico produzidas no mundo foram recicladas (ONU, 2018).

O amplo uso desse tipo de material acarreta grande quantidade de descarte e

por ser um material persistente, pode acumular no ambiente e entrar na cadeia trófica, afetando os ecossistemas como um todo (AMBROSINI et al., 2019; ZHANG et al., 2020b).

Os resíduos plásticos incorretamente descartados podem, por meio de biodegradação, intemperismo químico e físico, lentamente se degradar ou se decompor em pequenos fragmentos ou partículas no ambiente, gerando os microplásticos e nanoplásticos (CHEN; FENG; WANG, 2020a).

A presença de microplásticos já foi reportada nos mais diversos locais e, em geral, sem serem vistos (JONES, 2019). No ambiente aquático, os MPs já foram determinados, por exemplo, na água do lago Taihu, na China, terceiro maior corpo d'água doce do país (SU et al., 2016); no estômago e intestino de uma espécie norueguesa de lagostim, peixes zebra, peixes amazônicos e comerciais brasileiros, mexilhões e caranguejos (CAU et al., 2020; FARRELL; NELSON, 2013; LU et al., 2016; NETO et al., 2020; PEGADO et al., 2018; QU et al., 2018); em sedimentos coletados no Japão, Tailândia, Malásia e África do Sul (MATSUGUMA et al., 2017); e na atmosfera da França, China, Irã, Indonésia, Inglaterra, Irlanda, Polônia e Brasil (AMATO-LOURENÇO et al., 2022a, 2022b; ASRIN; DIPAREZA, 2019; CAI et al., 2017; DRIS et al., 2015, 2016; KERNCHEN et al., 2022; KLEIN; FISCHER, 2019; LI et al., 2020; LIU et al., 2019a; ROBLIN et al., 2020; SZEWC; GRACA; DOŁĘGA, 2021; TRUONG et al., 2021; WANG et al., 2020; WRIGHT et al., 2020; ZHU et al., 2021a).

Os plásticos e fragmentos plásticos podem ser extremamente danosos ao ambiente, sendo passíveis de lixiviação de produtos tóxicos, constituintes ou aderidos aos materiais, contaminando solos, águas superficiais e subterrâneas e até sufocando ou contaminando a biota que involuntariamente os consomem (WORLD POPULATION REVIEW, 2022).

Os microplásticos, assim como os plásticos, são, hoje, onipresentes no ambiente, se tornando um registro fóssil na Terra e sugerido como um marcador do antropoceno (UNEP, 2022).

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é quantificar e caracterizar físico e quimicamente microplásticos na atmosfera da cidade de São Carlos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar a presença de partículas microplásticas atmosféricas em São Carlos;
- Quantificar os microplásticos atmosféricos e os qualificar segundo suas cores, tamanhos e morfologias, utilizando microscopia ótica;
- Realizar um estudo sazonal das concentrações de microplásticos atmosféricos em São Carlos, para avaliar a influência dos índices de precipitação na quantidade de MPs suspensos;
- Quantificar e identificar quimicamente os polímeros constituintes das partículas microplásticas por Micro Espectroscopia Raman (μ -Raman).
- Propor possíveis fontes de emissão de microplásticos para a atmosfera baseado em sua composição química, para futuramente propor estratégias de mitigação de emissões.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A INDÚSTRIA DO PLÁSTICO

3.1.1 Produção e uso de plásticos no Brasil e no mundo

O uso de plásticos trouxe extrema praticidade à vida das pessoas; porém, o aumento desenfreado de sua produção gera resíduos que, muitas vezes, são descartados incorretamente, o que resulta em poluição plástica no meio ambiente. Portanto, o mundo enfrenta a chamada “crise plástica”.

Desde a década de 1950, foram produzidos mais de 8 bilhões de toneladas mundialmente, sendo que mais de 50% desse volume foi diretamente para aterros sanitários e apenas 9% do plástico manufaturado foi reciclado (WORLD POPULATION REVIEW, 2022). Ademais, desde a década de 1970, a produção de plástico cresce anualmente mais que qualquer outra (UNEP, 2022) e, se a taxa de crescimento se mantiver como a atual, estima-se que, em 2050, 1.100 milhões de toneladas de plástico primário serão produzidos globalmente a cada ano (UNEP, 2022). Os polímeros são utilizados em diversos itens do cotidiano humano, como sacolas e filmes plásticos (PEBD), frascos de shampoo, sorvete e leite (PEAD), garrafas de água, embalagens de biscoito e produtos de limpeza (PET), copos, pratos e talhares descartáveis (PS) e canudos e tampas de garrafa (PP) (UNEP, 2018).

Apesar dos materiais plásticos possuírem inúmeras aplicações e diversas composições, o material do tipo *single-use* (uso único) se tornou um grande problema ambiental. Isso porque, conforme explicado por seu próprio nome, esse material é produzido para ser utilizado uma única vez e, portanto, seu ciclo de vida até o descarte no ambiente é curto. Entretanto, este material pode ser reutilizado, como em casos de garrafas de água, ou então estes podem ser diretamente reciclados. Cerca de 98% dos plásticos de uso único são produzidos a partir de combustíveis fósseis, e espera-se que, até 2040, as emissões de gases de efeito estufa (GHGs) associados ao ciclo de vida destes materiais deverá representar 19% do *global carbon budget* (orçamento global de carbono) (UNEP, 2022).

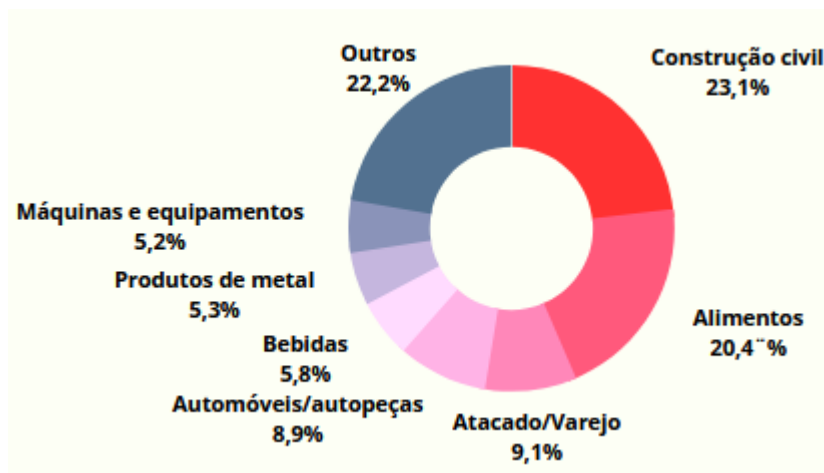
Globalmente, um milhão de garrafas plásticas são produzidas por minuto e cerca de cinco trilhões de sacolas plásticas por ano (PLASTICEUROPE MARKET RESEARCH GROUP, 2022). Atualmente, em um ano é produzida a mesma quantidade de plásticos que foi manufaturada entre 1950 e 1975 (PLASTICEUROPE MARKET RESEARCH GROUP, 2022).

De modo geral, países com maiores populações produzem maior quantidade de resíduos plásticos (WORLD POPULATION REVIEW, 2022). Em 2016, os Estados Unidos foram o maior gerador desses resíduos com 34,02 milhões de toneladas, seguido por Índia, China, Brasil, Indonésia e Rússia, com 26,33, 21,60, 10,68, 9,13 e 8,47 milhões de toneladas, respectivamente (WORLD POPULATION REVIEW, 2022). Avaliando a geração por pessoa, os maiores geradores de resíduos se encontram em países ocidentais, porém atualmente, os maiores consumos por pessoa ocorrem em países asiáticos, com cerca de 20 kg anuais (PLASTICEUROPE MARKET RESEARCH GROUP, 2022; WORLD POPULATION REVIEW, 2022).

No Brasil, a indústria de transformação plástica emprega mais de 320 mil pessoas em mais de 10 mil empresas distribuídas pelo país, com destaque para São Paulo, que concentra 4.600 empresas e 141 mil empregos (ABIPLAST, 2021). Em 2020, mais de 7,3 milhões de toneladas foram produzidas pela indústria de transformação e 7,7 milhões foram consumidas a um custo de 106 bilhões de reais (ABIPLAST, 2021). Embora o país produza uma grande quantidade de plásticos anualmente, importa (708,1 mil toneladas em 2020) mais que exporta (277,9 mil), gerando um déficit de 430,2 mil toneladas e 11,5 bilhões de reais (ABIPLAST, 2021). Com esta grande demanda, apesar de ser o sexto país mais povoado do mundo, é o quarto maior gerador de resíduos plásticos (WORLD POPULATION REVIEW, 2022).

O principal consumidor brasileiro de plásticos é o setor de construção civil (23,1%), seguido pelo alimentício (20,4%) (FIGURA 3.1).

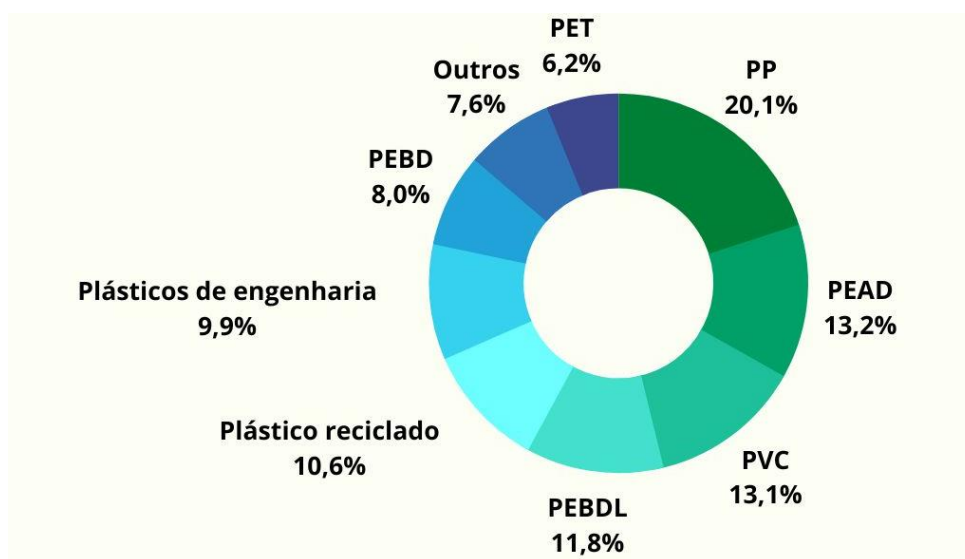
FIGURA 3.1 - Percentual de participação de diferentes setores na cadeia consumo de plásticos no Brasil.



Fonte: ABIPLAST, 2021, adaptado

Em relação aos polímeros, o Polipropileno (PP – 20,1%) e o Polietileno de Alta Densidade (PEAD – 13,2%) são os mais consumidos no mercado brasileiro de transformação (FIGURA 3.2).

FIGURA 3.2 - Participação percentual de cada polímero consumidos no mercado brasileiro de transformação.



Fonte: ABIPLAST, 2021, adaptado.

3.1.2 Geração de resíduos sólidos no Brasil

3.1.2.1 Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) e seus aspectos operacionais

A maioria das atividades desempenhadas cotidianamente podem gerar resíduos sólidos. Cada brasileiro gera, em média, cerca de 343 quilos de resíduos todos os anos (GONÇALVES, 2021). Além do problema da geração do resíduo em si, o Brasil, por seu tamanho continental, enfrenta dificuldades no gerenciamento dos mesmos nos diferentes órgãos governamentais tanto no sentido vertical (entre federação, estados e municípios) quanto horizontal (dentro de um mesmo nível organizacional) (MAIELLO; BRITTO; VALLE, 2018). Com o intuito de promover uma participação cidadã e realizar o gerenciamento dos resíduos, foi sancionada, em 2010, a Lei Nº 12.305, que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) e o Decreto Nº 10.936, de 2022, que a regulamenta e institui novas metas e objetivos (BRASIL, 2010, 2022). A PNRS foi importante para instituir todas as diretrizes, princípios e objetivos da gestão de resíduos, bem como delegar responsabilidade aos diferentes órgãos governamentais e aos trabalhadores da área de reciclagem. Isto envolvendo o poder público, o setor produtivo e a sociedade civil, além de considerar as condições ambientais, sociais, econômicas, culturais e tecnológicas (CETRULO et al., 2018; LAVNITCKI; BAUM; BECEGATO, 2018).

Algumas das metas importantes da PNRS são: a eliminação de lixões e semelhantes, nos quais ocorrem descartes inadequados de resíduos; reciclagem efetiva; tecnologias com foco na sustentabilidade; gestão e gerenciamento de diversos tipos de resíduos, bem como a responsabilidade de cada ente no processo de logística reversa e descarte de materiais (LAVNITCKI; BAUM; BECEGATO, 2018).

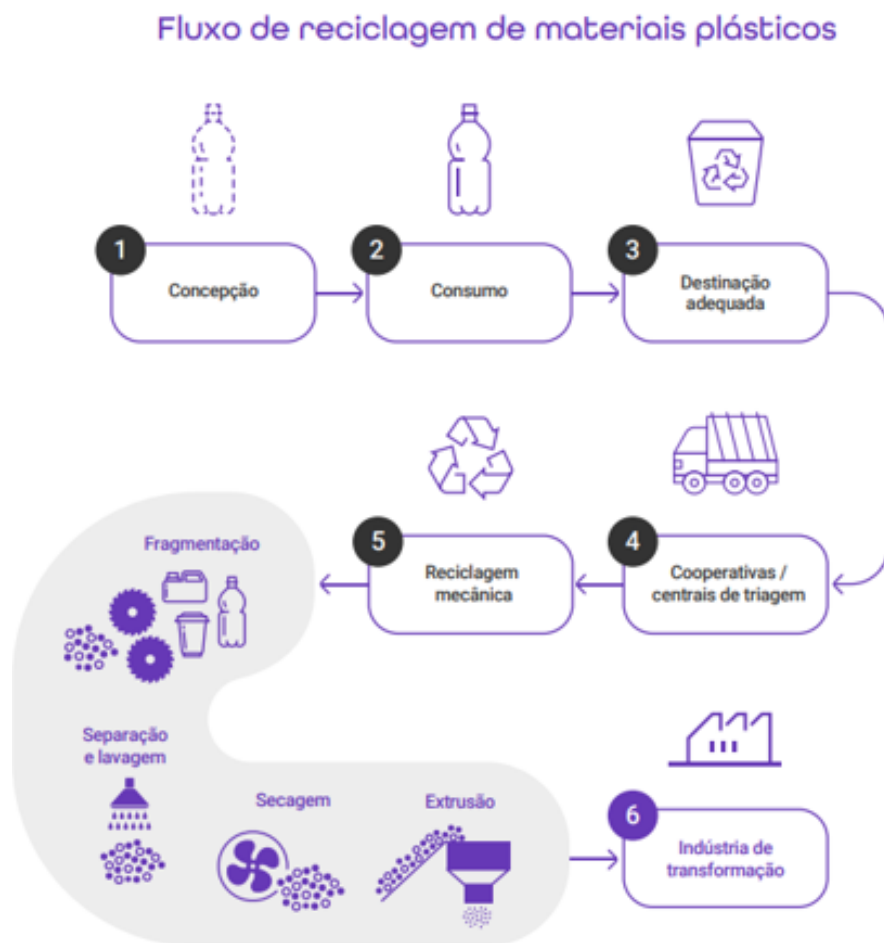
Apesar da PNRS do Brasil ser equiparada a legislações de países desenvolvidos, o país enfrenta muitos problemas para a efetivar, como a falta de estrutura, fiscalização ineficiente, falta de verbas, campanhas insuficientes para instrução da sociedade civil acerca de seu papel, entre outros (LAVNITCKI; BAUM; BECEGATO, 2018). Um estudo realizado por Cetrulo e colaboradores (2018) analisou estatisticamente diversos dados sobre geração e gestão de resíduos no Brasil para identificar possíveis mudanças após a criação da PNRS. Notou-se que, de 2009 a 2015, período estudado, a geração de resíduos sólidos nos municípios analisados

aumentou, isso porque a população também aumentou. Além disso, houve um aumento na coleta de resíduos, porém diminuição da frequência (CETRULO et al., 2018). Entretanto, nos cinco anos subsequentes à implementação da lei, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas nas taxas de reciclagem, bem como não ocorreram aumentos significativos nos números de aterros sanitários adequados (CETRULO et al., 2018). O novo decreto, de 2022, instituiu novas metas quanto à reciclagem, compostagem, lixões, logística reversa, entre outros. Demonstrando que, apesar do longo período de instituição da PNRS, sua execução em diversos aspectos ainda ideal é pouco eficaz.

3.1.2.2 O plástico pós-consumo: realidade brasileira, paulista e são-carlense sob a ótica da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS)

A destinação dos resíduos plásticos por parte do poder público é amplamente ineficiente. Além disso, a sociedade civil, por muitas vezes, destina incorretamente estes materiais, comprometendo a gestão dos resíduos e toda a logística reversa do ciclo de vida de um material. Pensando neste ciclo, a primeira etapa pós consumo, a coleta de lixo, contempla cerca de 90% dos municípios do Brasil, entretanto, dos 558 municípios, apenas 1.771 possuem coleta seletiva, meio pelo qual se inicia o processo de reciclagem (OLIVATTO et al., 2018; PIMENTEL et al., 2021). O material coletado é encaminhado para cooperativas/centrais de triagem, nas quais é separado e enviado para local adequado (FIGURA 3.3). No total, em 2019, existiam 1.083 empresas no setor de reciclagem de material plástico, gerando mais de 10 mil empregos (ABIPLAST, 2021). São Paulo detém 24,7% dos empregos desse ramo (ABIPLAST, 2021).

FIGURA 3.3 - Descrição do ciclo de vida dos plásticos submetidos à reciclagem



Fonte: ABIPLAST (2021)

A indústria de reciclagem no Brasil gerou, em 2019, 838,5 mil toneladas de resinas plásticas recicladas pós-consumo e um faturamento de 2,5 bilhões de (ABIPLAST, 2021). Apesar do grande mercado de reciclagem no Brasil, gerando mais de 10 mil empregos diretos, este está muito aquém do necessário quando considerada a quantidade de resíduos plásticos gerados todos os anos. Das 11 milhões de toneladas de lixo plástico produzidas anualmente no país, somente 145 mil são recicladas, 2,4 milhões são descartadas de forma irregular, 7,7 milhões são destinadas a aterros sanitários e mais de 1 milhão não é recolhida (COELHO, 2019). Estima-se que entre 15% e 40% dos resíduos inadequadamente manejados sejam plásticos (JAMBECK et al., 2015).

O estado de São Paulo possui legislações acerca da gestão de resíduos, como a Lei Nº 12.300 de 2006 - Política Estadual de Resíduos Sólidos (PERS), a qual é semelhante à PNRS e o Decreto Estadual Nº 57.817, de 2012 (SÃO PAULO, 2006, 2012). Em 2014, o estado instituiu o primeiro Plano de Resíduos Sólidos do Estado, com vigência por prazo indeterminado e revisões quadrienais. Nesse plano, o estado estabelece a reciclagem de 55% dos resíduos plásticos até 2035 (SÃO PAULO, 2020). Segundo o Tribunal de Contas do Estado de São Paulo (TCE-SP), 410 municípios possuem um Plano Municipal de Gerenciamento de Resíduos e 426 realizam coleta seletiva de acordo com a composição do material (TCE-SP, 2019). Entretanto, dos 645 municípios do estado, cerca de 59%, não possui políticas de incentivo para que a sociedade civil contribua com a coleta seletiva (TCE-SP, 2019).

Na cidade de São Carlos, segundo o Painel de Resíduos Sólidos elaborado pelo TCE-SP, a unidade de destinação dos resíduos sólidos é o aterro sanitário, os quais não recebem tratamento antes do aterramento (TCE-SP, 2019). Entretanto, algumas iniciativas como o Programa de Sustentabilidade Ambiental e Social por meio da PROHAB São Carlos busca a reciclagem de resíduos provenientes da construção civil, minimizando o descarte clandestino, degradação ambiental, poluição visual, entre outros (SÃO CARLOS, [s.d.]). Segundo a Universidade de São Paulo (USP), a cidade de São Carlos produz 800 toneladas diárias de lixo, sendo que 50% do total é composto por material reciclável e outros 30% são lixo orgânico, restando apenas 20% de rejeito para aterramento (G1 GLOBO, 2020). No entanto, somente 30% da população de São Carlos é contemplada com a coleta seletiva de lixo, indicando que muitos dos materiais recicláveis, como o plástico, por exemplo, acabam sendo usados pouca ou uma única vez, gerando ainda mais resíduos que serão descartados incorretamente (G1 GLOBO, 2020).

3.2 MICROPLÁSTICOS

3.2.1 Classificação geral, origem e composição dos MPs

A problemática sobre descarte incorreto e acúmulo de plástico no ambiente já é amplamente conhecida, entretanto, a utilização do termo “microplásticos” (MPs) é relativamente recente. Esse termo foi utilizado pela primeira vez por Thompson e

colaboradores (2004), em um trabalho que buscava quantificar esse tipo de material analisando-se sedimento de praias e estuários em Plymouth, UK (THOMPSON et al., 2004). Posteriormente foi realizada uma padronização na definição de MPs de acordo com seu tamanho, pois como demonstrado por Cole e colaboradores (2011), diferentes faixas eram utilizadas: menores que 10 mm (GRAHAM; THOMPSON, 2009), 5 mm (BARNES et al., 2009; BETTS, 2008), 2 mm (RYAN et al., 2009) e 1 mm (BROWNE; GALLOWAY; THOMPSON, 2010, 2007; CLAESSENS et al., 2011).

Atualmente os microplásticos são mais comumente definidos como partículas plásticas com tamanho entre 1 μm e 5 mm, enquanto os nanoplásticos (NPs) possuem tamanho menor 1 μm (ARTHUR; BAKER; BAMFORD, 2008; HARTMANN et al., 2019) Entretanto, para os NPs ainda há discussões sobre a faixa de tamanho.

Os MPs podem ser classificados de acordo com suas origens como primários ou secundários. Os primários são partículas intencionalmente manufaturadas menores que 5 mm. Microesferas plásticas utilizadas em produtos de higiene pessoal, como creme dental ou outros produtos nos quais têm como função a esfoliação física da pele, são exemplos de MPs primários (COLE et al., 2011). Diversos países e entidades baniram o uso de microesferas plásticas e derivados em produtos de higiene pessoal, dentre eles a União Europeia, desde 2015, e os Estados Unidos, desde 2017 (TRAGER, 2016; UN NEWS, 2015). No Brasil, há um projeto de lei (PL) em tramitação, no qual é preconizado o banimento da fabricação e circulação de produtos de higiene pessoal que possuem microesferas plásticas intencionalmente adicionadas, porém esse PL está na Câmara dos Deputados desde 2016 (BRASIL, 2016; CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2016). *Pellets* utilizados nas indústrias para a confecção de diferentes tipos de plásticos, são outros exemplos de MPs primários. Já os MPs secundários são originados após processos físicos, químicos e/ou biológicos, como degradação e/ou fragmentação de plásticos maiores, como sacolas plásticas, garrafas PET e redes de pesca (COLE et al., 2011; HARTMANN et al., 2019). Abrasões mecânicas causadas por chuvas e ventos podem fragmentar plásticos maiores em menores (BEAUDRY, 2019). Andrady (2011) ressalta que exposição à radiação solar é um mecanismo eficiente de quebra. Os MPs também podem ser gerados através de calor, oxidação e biodegradação (BEAUDRY, 2019).

Os MPs podem ainda ser classificados de acordo com sua composição e morfologia (HARTMANN et al., 2019). As distinções nas formas afetam a aerodinâmica dos MPs e, portanto, podem ser importantes para os estudos de transportes atmosféricos (ZHANG et al., 2020c). Já a identificação dos polímeros constituintes dos MPs pode auxiliar na análise da fonte de emissão. A norma ABNT NBR 13230 identifica os polímeros mais comuns com números de 1 a 7 em produtos comerciais, como pode ser observado na FIGURA 3.4 (COLTRO et al., 2008).

FIGURA 3.4 - Identificação dos produtos plásticos de acordo com a norma ABNT NBR 13230.

Como identificar os tipos de materiais nos produtos plásticos?



Fonte: ABIPLAST, 2021.

Em estudos realizados no compartimento atmosférico, alguns desses polímeros foram identificados (ALLEN et al., 2020; DRIS et al., 2015, 2016).

3.2.2 Presença de MPs na atmosfera: uma área de estudo emergente

O primeiro estudo reportando a presença de microplásticos na atmosfera foi realizado em Paris, na França, e publicado em 2015 (DRIS et al., 2015). Neste estudo, foram quantificados entre 29 e 280 partículas $m^{-2} dia^{-1}$ em precipitações atmosféricas (DRIS et al., 2015). Posteriormente, outros estudos foram realizados em cidades na China, no Irã e na Indonésia, por exemplo (ALLEN et al., 2019; ASRIN; DIPAREZA, 2019; LI et al., 2020; LIU et al., 2019a). Na China foram quantificados MPs atmosféricos coletados ativamente ao longo de diferentes corpos d'água, sendo $4,2 \pm 2,5$ itens por $100 m^{-3}$ no Estuário do Rio Pérola, $0,4 \pm 0,6$ itens por $100 m^{-3}$ no mar da China Meridional e $0,8 \pm 1,3$ itens por $100 m^{-3}$ no leste do Oceano Índico (WANG et

al., 2020). Também na China, foram reportadas concentrações de 175 a 313 partículas $\text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ e de 0 a 4,18 itens m^{-3} em amostras coletadas ativamente nas cidades de Doungguan e Shangai, respectivamente (CAI et al., 2017; LIU et al., 2019b). Zhu e colaboradores (2021) analisaram a concentração de MPs atmosféricos coletados de forma ativa em cinco megacidades chinesas e reportaram a presença de 358 ± 132 itens m^{-3} nas cidades da região nordeste do país, concentração maior do que os 230 ± 94 itens m^{-3} encontrados nas cidades do sudeste (ZHU et al., 2021b). No Irã, um estudo realizado na cidade de Asaluyeh identificou 60 partículas g^{-1} em amostras de poeira coletadas nas ruas (ABBASI et al., 2019). Na Indonésia, entre 131 e 174 itens m^{-3} foram quantificados em amostras coletadas ativamente em Surabaya (ASRIN; DIPAREZA, 2019).

Em um estudo realizado nos Estados Unidos foram quantificadas 132 partículas $\text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ em amostras de deposição úmida, equivalente a mais de 1.000 toneladas métricas anuais de deposição plástica em locais protegidos no oeste do país (BRAHNEY et al., 2020). Outro estudo realizado nos Estados Unidos, mais especificamente na Califórnia reportou a presença de $0,6 \pm 0,6$ fibras e $5,6 \pm 3,2$ fragmentos m^{-3} em ambiente externo e $3,3 \pm 2,9$ fibras e $12,6 \pm 8,0$ fragmentos m^{-3} em ambiente interno (GASTON et al., 2020).

Estudos europeus também reportaram a presença MPs em ambientes internos. Em Paris, França, foram quantificadas de 1,0 a 60,0 fibras m^{-3} em ambientes internos –, com proporção aproximadamente 33% das fibras de origem microplástica; de 1,5 a 13,9 itens m^{-3} foram quantificados em diversos sítios amostrais na Espanha; e de 0 a 30, 12, e de 136,5 a 512,0 partículas $\text{m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ em Gdynia (Polônia), na Irlanda e em Hamburgo (Alemanha), respectivamente (DRIS et al., 2016; GONZÁLEZ-PLEITER et al., 2021; KLEIN; FISCHER, 2019; ROBLIN et al., 2020; SZEWC; GRACA; DOŁĘGA, 2021).

3.2.3 Possíveis fontes e mecanismos de transporte

Os MPs presentes na atmosfera podem ser associados à diversas fontes de MPs. Embora a identificação da fonte não seja trivial, a avaliação das características

do material e utilizando modelos de trajetória a fonte pode ser identificada (WANG et al., 2020).

Os MPs atmosféricos podem ser originados em atividades antrópicas comuns, como emissões industriais, tráfego, construção civil e ressuspensão (CHEN; FENG; WANG, 2020a). Podem também ser gerados de descarte incorreto de plásticos, que podem sofrer degradação, e na incineração de lixo, a qual pode liberar partículas milimétricas e submilimétricas no processo (LIU et al., 2019b). Também é frequente o uso de lodo de esgoto como fertilizante, o qual pode estar contaminado com partículas microplásticas, ou seja, uma fonte potencial de emissão desse tipo de material (WRIGHT; KELLY, 2017). Estima-se que atividades relacionadas à agricultura tenham ressuspensão cerca de $0,31 \pm 0,13 \times 10^{12}$ g ano⁻¹ de MPs (EVANGELIOU et al., 2022).

O desgaste de pneus também se mostra uma possível fonte de emissão de microplásticos para a atmosfera. Estima-se que a emissão *per capita* de micropartículas plásticas varie entre 0,23 e 4,7 kg ano⁻¹ (KOLE et al., 2017). O tráfego contribui com a ressuspensão de $0,28 \pm 0,12 \times 10^{12}$ g ano⁻¹ de microplásticos depositados nas estradas (EVANGELIOU et al., 2022). Estima-se que globalmente, de forma geral, a emissão de MPs seja de $9,6 \pm 3,6 \times 10^{12}$ g ano⁻¹ (EVANGELIOU et al., 2022).

As fibras, morfologia determinada em diversos estudos atmosféricos, podem ter origem em processos como lavagens de roupas sintéticas e abrasão mecânica provocada pelo uso cotidiano (DRIS et al., 2016). O PP e PET são comumente utilizados na produção de fibra de poliéster e tecidos têxteis em geral, além de materiais de embalagens (ALLEN et al., 2019), e muitos estudos identificaram majoritariamente polipropileno, poliestireno, polietileno e polietileno tereftalato como componentes dos MPs em amostras de precipitação atmosférica (CHEN; FENG; WANG, 2020b). Além das fibras sintéticas (polipropileno, poliamida, poliéster, acrílico, etc.), podem estar presentes na atmosfera fibras naturais (não microplásticas – como algodão, seda e juta) e as chamadas artificiais (viscose, acetato de celulose, etc.), estas últimas têm composição de origem natural, porém passam por um processo de manufatura.

Uma vez no ambiente, as propriedades dos MPs, como cor, tamanho, morfologia e, principalmente, mobilidade entre os diferentes compartimentos ambientais, podem ser alteradas por diversos processos (EVANGELIOU et al., 2022), sendo as condições meteorológicas e ambientais importantes nestes processos (HORTON; DIXON, 2018).

Em um estudo realizado entre o Mar do Sul da China e o Oceano Índico Oriental foi verificado através de simulações de trajetórias de massas de ar que os MPs atmosféricos na região do Mar do Sul da China eram provenientes das Filipinas, indicando ainda o transporte na atmosfera a longas distâncias (WANG et al., 2020). De fato, a presença de microplásticos em ambientes remotos, distantes de qualquer possível fonte de emissão corrobora com a tese que o transporte de MPs por massas de ar ocorre, principalmente, devido a sua dinâmica muito mais rápida (EVANGELIOU et al., 2022).

Outra hipótese que tenta explicar o transporte do ambiente terrestre para o ambiente aquático, é a chamada “ciclo do plástico”, esta não é excluyente ao transporte realizado por meio de massas de ar (HORTON et al., 2017). Nesse ciclo, os oceanos, solos, rios e lagos e seus sedimentos são considerados reservatórios de MPs, e o transporte pode ocorrer por inúmeros mecanismos, como despejos de efluentes industriais, erosão do solo, escoamento urbano e efluentes de estações de tratamento (HORTON et al., 2017). Este transporte pode ocorrer das cidades para o oceano através do deságue dos rios, para os solos com o uso de lodo como fertilizante e para a própria atmosfera. Um estudo estimou que entre 0,8 e $2,7 \times 10^{12}$ g MPs são inseridas nos oceanos por ano por meio de 1.000 rios ao redor do mundo (MEIJER et al., 2021). Dado o grande volume de água nos oceanos, este ambiente aquático pode ser um importante reservatório de MPs e, conseqüentemente os microplásticos marinhos podem ser importantes fontes de emissão de MPs para outros compartimentos ambientais. Anualmente aproximadamente $6,7 - 7,4 \times 10^{15}$ g de aerossóis marinhos de até 20 μm são emitidos para a atmosfera por ações de ondas e ventos (SOFIEV et al., 2011). Os sais marinhos e a matéria orgânica são alguns componentes destes aerossóis (ALLEN et al., 2020). Entretanto, um estudo recente realizado por Evangeliou e colaboradores (2022) estimou que 1,4% dos MPs dos oceanos ($122 \pm 65 \times 10^{12}$ g) são transportados para o continente anualmente.

Cabe destacar aqui que o estudo de áreas remotas possibilita a compreensão da extensão da poluição microplástica no ambiente, bem como as tendências históricas registradas por meio de testemunhos de gelo (ZHANG et al., 2019)

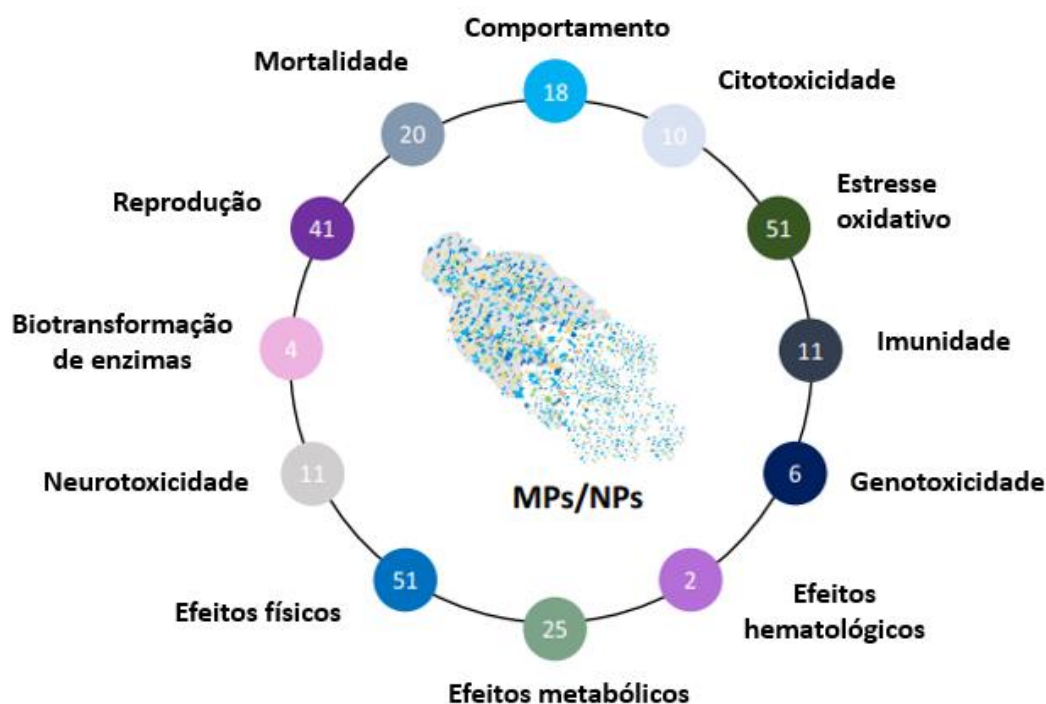
3.2.4 Implicações dos microplásticos no ambiente

Começando pelo solo, estudos reportaram que a presença de MPs alterou a densidade e a capacidade de retenção de umidade no solo, modificando consequentemente as atividades microbianas e enzimáticas e representando um risco ecotoxicológico (DE SOUZA MACHADO et al., 2018). Além disso, sugere-se que os MPs são agentes antrópicos estressores a longo prazo (DE SOUZA MACHADO et al., 2018). Isto porque os MPs podem alterar as propriedades químicas e físicas do solo, principalmente por sorverem poluentes orgânicos e inorgânicos em sua superfície, alterando a concentração e disponibilidade de substâncias no solo (XU et al., 2019). É importante destacar que diversos fatores podem influenciar as consequências dos MPs no solo, como concentração, morfologia e tamanho (XU et al., 2019). Dentre os efeitos identificados na microfauna e mesofauna, podem ser citados danos intestinais, estresse oxidativo e translocação; já na macrofauna, como minhocas e caracóis, foi observado principalmente déficit energético devido à ingestão de MPs, além de estresse oxidativo (XU et al., 2019). Nas plantas, determinadas concentrações de MPs podem acarretar retardamento de germinação, indicando possíveis eco e genotoxicidade (XU et al., 2019). Embora alguns estudos envolvendo a interação MPs–biota–solo tenham sido publicados, estes ainda são muito escassos e limitados, sendo que grande parte deles apenas simula concentrações e substratos devido à dificuldade da reprodução exatas dessas condições.

Em ambientes aquáticos, diversos fatores podem influenciar a biodisponibilidade dos MPs e assim seus efeitos toxicológicos, como tamanho, morfologia, composição e densidade (KUKKOLA et al., 2021). Um estudo realizado por Thomas e colaboradores (2021) mapeou os possíveis efeitos adversos causados pela exposição da biota aquática aos MPs. O estudo revisou 94 artigos e elencou os efeitos encontrados, sendo majoritariamente efeitos físicos (51), estresse oxidativo (51), efeitos reprodutivos (41), efeitos metabólicos (25), entre outros. Novamente, é

importante destacar que estes resultados devem ser interpretados com cautela, pois os estudos, em geral, utilizam altas concentrações de MPs e o monitoramento dos efeitos causados não são triviais.

FIGURA 3.5 - Resultados da revisão realizada por Thomas et al. (2021) sobre os possíveis efeitos da presença de MPs na biota aquática.



Fonte: Thomas et al. (2021), adaptado.

Para os seres humanos, há três vias de exposição possíveis, como mostrado na FIGURA 3.6.

FIGURA 3.6 - Possíveis rotas de exposição de seres humanos aos microplásticos.



Fonte: PRATA et al., 2020b, adaptado.

A ingestão de microplásticos por seres humanos pode ocorrer devido ao consumo de animais marinhos previamente contaminados, como mexilhões, peixes, bivalves, caranguejos, ostras, entre outros (BARROS; CALADO; ARAÚJO, 2020; GONÇALVES et al., 2020; PRATA et al., 2020b; SANTANA et al., 2016; VIEIRA et al., 2021). Estudos também reportaram a presença de MPs em sal e água, os quais também serão ingeridos (EERKES-MEDRANO; LESLIE; QUINN, 2019; LEE et al., 2019). Estima-se que, anualmente, uma pessoa ingere entre 39.000 e 52.000 partículas microplásticas, com adicional de 90.000 partículas para aqueles que consomem água engarrafada (COX et al., 2019). Entretanto, a estimativa da quantidade ingerida é ainda incerta, assim como os efeitos da mesma.

A inalação de MPs suspensos no ar pode ocorrer e está intimamente relacionada ao diâmetro aerodinâmico das partículas, ou seja, do tamanho e densidade do material (GASPERI et al., 2018). As partículas são classificadas como respiráveis (<100 µm), torácicas (<25 µm) e inaláveis (<10 µm). As respiráveis são capazes de penetrarem no trato respiratório, as torácicas podem chegar até as vias áreas dos pulmões, enquanto as inaláveis, de menor tamanho, podem penetrar além dos bronquíolos, depositando-se na região de troca de gases dos pulmões (BRASIL, 2009). Um estudo brasileiro, conduzido por Amato e colaboradores (2021), analisou 20 pulmões de indivíduos não-fumantes moradores da cidade de São Paulo há mais de 10 anos e identificou a presença de materiais sintéticos em 13 dos 20 pulmões analisados, totalizando 31 itens, sendo 87,5% fragmentos, com tamanho médio de $3,92 \pm 0,67$ µm e 12,5% fibras, com tamanho médio de $3,44 \pm 1,35$ µm (AMATO-LOURENÇO et al., 2021).

Por fim, o contato dérmico que pode ser considerado como a rota de exposição menos significativa, e está associado, majoritariamente, à exposição a aditivos e monômeros (PRATA et al., 2020b). Nos processos de manufaturas de plásticos, resinas são comumente utilizadas, sendo estas uma mistura de diferentes tipos de polímeros e aditivos (THOMPSON et al., 2009). Inúmeros aditivos podem estar presentes na composição do material, como corantes, estabilizadores ultravioleta, agentes retardantes de chama, plastificantes e agentes antimicrobianos (THOMPSON et al., 2009). Por exemplo, o retardante de chama da classe dos éteres difenílicos polibromados (PBDEs), além de alguns surfactantes, como o ácido perfluorooctanóico

(PFOA), estão sorvidos em fibras têxteis (TEUTEN et al., 2009). Outro exemplo de substância muito utilizada na produção de plásticos é o plastificante Di(2-etilhexilftalato) (DEHP), que pode ser encontrado em tintas, lubrificantes e cosméticos (COWI, 2009). Além disso, outros compostos podem ser sorvidos no ambiente nestes materiais. Portanto, diversos compostos orgânicos como hidrocarbonetos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), pesticidas clorados, alquilfenóis, hexanos hexaclorados, bifenilos policlorados (PCBs), e Bisfenol A podem estar presentes nas partículas MPs (THOMPSON et al., 2009). Destes, parte são aditivos, e outros são sorvidos aos microplásticos no ambiente (THOMPSON et al., 2009). Muitos destes compostos já foram caracterizados como desreguladores endócrinos, entretanto, os efeitos destes aditivos e materiais sorvidos são outra lacuna de conhecimento acerca dos MPs no ambiente e na saúde humana, porém sabe-se que eles podem atuar como carreadores de patógenos, metais e compostos orgânicos (CAMPANALE et al., 2020).

Os microplásticos podem resultar em estresse oxidativo, citotoxicidade, prejuízo à função imunológica, possibilitando o desenvolvimento de doenças autoimunes e imunossupressoras, genotoxicidade, apoptose, necrose e translocação para outras partes do corpo humano, podendo levar a inflamações que aumentam o risco de câncer (PRATA et al., 2020; WRIGHT; KELLY, 2017). As implicações biológicas e biocinéticas de micropartículas no corpo humano dependem do tamanho, composição, morfologia, solubilidade e estado de agregação (NEL et al., 2006).

Um levantamento realizado por Prata (2018) reportou diversas doenças desenvolvidas por trabalhadores da indústria têxtil, como alveolite alérgica, bronquite crônica, redução da capacidade de respiração, aumento de câncer de intestino e pulmão, asma, tosse, falta de ar, entre outros (PRATA 2018).

Além disso, há indícios que os MPs podem ser bioacumulados e biomagnificados (NELMS et al., 2018; REISSER et al., 2014; ROCHMAN et al., 2013; SILVA et al., 2019; TEUTEN et al., 2009). Um estudo demonstrou que fibras plásticas são persistentes em fluido fisiológico em testes realizados *in vitro* (GASPERI et al., 2018). Diversos polímeros (polipropileno, polietileno e policarbonato) não sofreram

alteração na composição ou forma quando expostos à fluido sintético de pulmão por 180 dias (GASPERI et al., 2018).

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

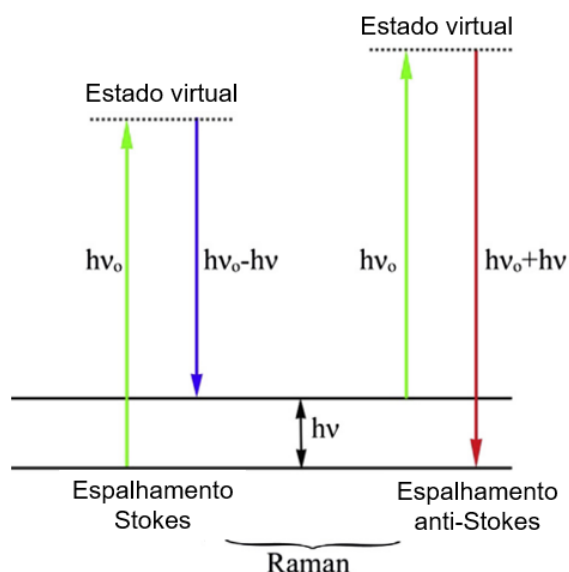
O fenômeno de espalhamento Raman foi previsto inicialmente por Smekal em 1923 e demonstrado experimentalmente por Chandrasekar Venkataraman Raman, um físico indiano, em 1928 (WITHNALL, 2005). A técnica se baseia na dispersão inelástica da radiação eletromagnética, a partir de radiação monocromática incidida na amostra, a qual resulta em informações estruturais (GOH; ISMAIL; NG, 2017).

Quando uma radiação eletromagnética monocromática, com energia $h\nu_0$, incide sob uma amostra, a energia pode ser espalhada, refletida ou absorvida (GOH; ISMAIL; NG, 2017; JOHN; GEORGE, 2017).

Os fótons que continuam com a mesma energia incidente após incidir sobre a amostra sofre o chamado espalhamento de Rayleigh. Apenas uma pequena fração, entre um fóton a cada 10^6 a 10^8 fótons, possui energia diferente da incidida, gerando o chamado espalhamento Raman (JONES et al., 2019). O espalhamento Raman está relacionado com a energia dos fótons incidentes e os níveis energéticos vibracionais da molécula (GOH; ISMAIL; NG, 2017).

A radiação espalhada com uma frequência menor que a incidente, se chama radiação Stokes, enquanto a com maior frequência, radiação anti-Stokes, como pode ser observado na FIGURA 3.7. A mudança na frequência está relacionada à mudança na polarizabilidade das moléculas, resultando em informações das amostras (JOHN; GEORGE, 2017).

FIGURA 3.7 - Esquematização dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, característicos do espalhamento Raman.



Fonte: John e George (2017).

É importante ressaltar que o espalhamento ocorre através de um estado quântico virtual-intermediário, baseado na mudança na polarizabilidade da molécula. Dessa forma, o espectro Raman é gerado com bandas características da estrutura da amostra (JONES et al., 2019).

O espectrômetro Raman é tipicamente composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um monocromador e um detector. A radiação é incidida e os espectros Raman são gerados a partir das alterações vibracionais na molécula, que, após absorção de luz incidente, resultam na alteração do momento dipolar, e os fótons com energias distintas são capturados e processados (GOH; ISMAIL; NG, 2017).

3.4 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

A quimiometria é definida como “uma ciência química que usa estatística e métodos matemáticos, para planejar ou selecionar experimentos e fornecer a maior quantidade de informações químicas analisando dados” (VARMUZA; FILZMOSER, 2009, p. 15). Isto é, a quimiometria busca extrair informações relevantes de dados

complexos, como dados espectrais e cromatográficos (VARMUZA; FILZMOSER, 2009).

Os métodos não-supervisionados, como a Análise de Cluster Hierárquico (HCA, do inglês: *Hierarchical Cluster Analysis*) e a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês: *Components Principal Analysis*), não requerem quaisquer conhecimentos prévios sobre as amostras, gerando agrupamento entre elas de acordo com as suas similaridades (SMITH, 2015).

Os métodos supervisionados, como o Regra dos vizinhos mais próximos (KNN, do inglês: *K-Nearest Neighbors*), Modelagem Flexível e Independente por Analogia de Classes (SIMCA, do inglês: *Soft Independent Modeling Of Class Analogy*), Análise Linear Discriminante (LDA, do inglês: *Linear Discriminant Analysis*) e a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA, do inglês: *Partial Least Square – Discriminant Analysis*), diferentemente dos métodos supervisionados, utilizam amostras de referência para classificar as amostras desconhecidas (SMITH, 2015). O reconhecimento de padrões é feito da seguinte forma: um modelo de predição é construído, chamado de conjunto de calibração, com amostras com características previamente conhecidas. O modelo então é utilizado para determinar o pertencimento ou não-pertencimento das amostras desconhecidas nas classes definidas no conjunto de treinamento (SMITH, 2015).

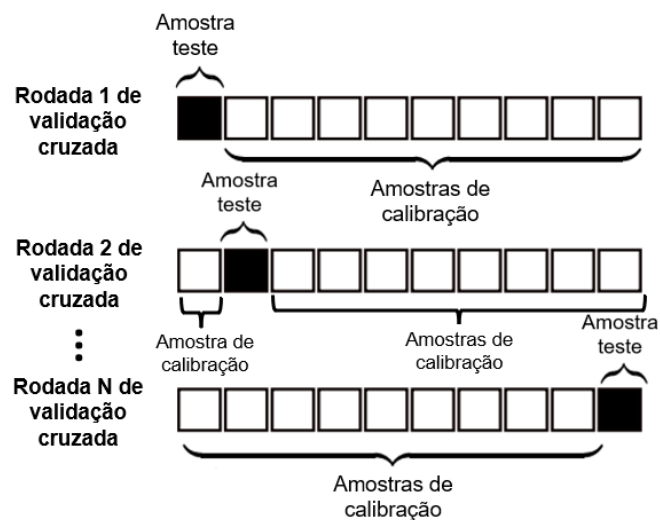
O método PLS-DA busca relacionar uma matriz X, com os dados conhecidos (conjunto de calibração) com um vetor ou matriz Y, com os dados das amostras desconhecidas a serem classificadas (VARMUZA; FILZMOSER, 2009).

As predições dos modelos PLS-DA são realizadas de forma binária. Para cada classe, é associado um código binário, 0 e 1, sendo que, para determinada classe, somente amostras dessa classe são classificadas como 1, e o restante como 0, e assim repetidamente para todas as classes (VARMUZA; FILZMOSER, 2009). Dessa forma, o modelo determina um código para as amostras desconhecidas de acordo com a similaridade com determinada classe, definindo o pertencimento da amostra ou não a ela.

Para quantificar o erro associado ao modelo de predição, a Validação Cruzada (CV, do inglês *Cross-Validation*) é comumente utilizada. Na validação cruzada, o

conjunto de calibração é dividido em N subgrupos, nos quais parte das amostras é separada entre conjunto de predição e outra parte em conjunto teste (BERRAR, 2019). O conjunto teste é então submetido à classificação, verificando se a predição foi bem-sucedida. Dessa forma, é gerado o Erro Quadrático Médio Conjunto De Validação Cruzada (RMSECV, do inglês: *Root Mean Square Error Of Cross Validation*). O método *Leave-One-Out* é um exemplo de validação cruzada e pode ser observado na FIGURA 3.8. Este método de validação cruzada consiste na construção de subconjuntos amostrais do mesmo tamanho, no qual uma amostra é utilizada para teste e as demais para predição. O processo é realizado N vezes (sendo N = número de amostras) até que todas as amostras sejam testadas e, a partir disso, é realizada a predição, assim como calculado o Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada do modelo, que é associado à capacidade do modelo de prever corretamente amostras do conjunto de calibração (JAIN; DUBES; CHEN, 1987; LUYPAERT; ZHANG; MASSART, 2003).

FIGURA 3.8 - Esquematização do modelo *Leave-One-Out* de validação cruzada aplicado a um conjunto com N amostras.



Fonte: Berrar (2019), adaptado.

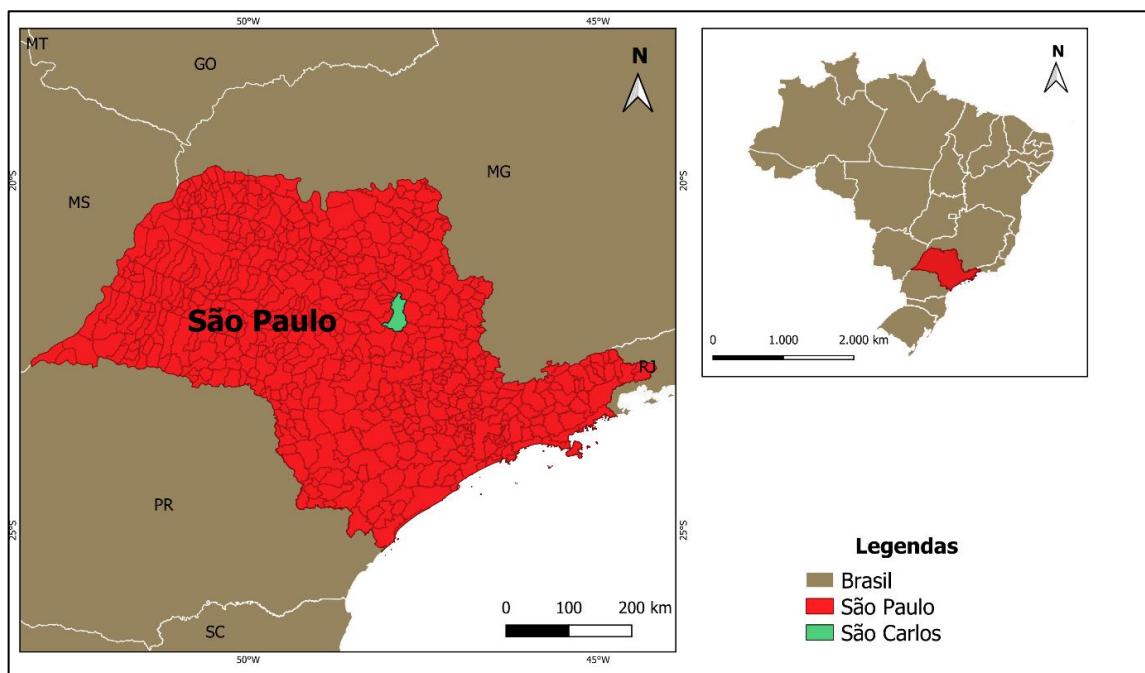
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

São Carlos é uma cidade do interior de São Paulo, fundada em 1857, localizada no centro-leste do estado (22°01'04"S, 47°53'27"W) a aproximadamente 230 km da

capital (FIGURA 4.1) (SÃO CARLOS, 2021a, 2021b). A cidade possui população estimada para 2021 de 256 mil habitantes e uma área de 1.136 km², sendo a 25ª maior cidade em área e a 33ª em população do estado (IBGE, 2021).

FIGURA 4.1 - Área de realização do estudo.



Fonte: autoria própria

A economia da cidade é bastante diversificada, com a presença de empresas nacionais e multinacionais, e do setor agropecuário, que desempenha papel importante na produção de leite, carnes bovina e de frango, além de cana-de-açúcar, laranja e milho (FECOMERCIOSP, 2017; SÃO CARLOS, 2021a). São Carlos é conhecida como a “Capital da Tecnologia” desde 2011, devido à presença de um consolidado polo científico e tecnológico, abrangendo a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), dois *campi* da Universidade de São Paulo (USP) e duas unidades da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (FECOMERCIOSP, 2017).

4.2 PROTOCOLO PARA EVITAR CONTAMINAÇÃO

Todas as vidrarias utilizadas foram descontaminadas antes da utilização, incluindo os frascos para preparo de detergente e armazenamento de água ultrapura. Todos os reagentes líquidos e soluções utilizados no preparo de amostras foram filtrados três vezes em filtros de fibra de vidro (Macherey-Nagel, tamanho de poro 0,45 µm) antes do uso.

Inicialmente, todos os itens que seriam utilizados na coleta, preparo e análise das amostras foram deixados imersos em detergente Extran® 2% (Supelco® MA 02 neutro) durante 24 h. Posteriormente, utilizou-se gaze hospitalar 100% algodão para lavagem destes itens. Por fim, estes foram enxaguados com água de torneira e água ultrapura (Sartorius arium® comfort I), por cinco vezes cada água. Após secos, todos os itens foram embalados em papel alumínio e aqueles que não eram graduados ou volumétricos, foram calcinados a 450 °C por cinco horas. Os filtros utilizados nas amostragens e no preparo das amostras também foram calcinados a 450 °C (fibra de vidro) e 900 °C (fibra de quartzo), exceto os filtros mistos de ésteres e acetato de celulose.

Todos os itens foram armazenados embalados em caixas de papelão forradas com papel alumínio.

A montagem dos amostradores foi realizada em uma sala totalmente vedada, contendo um insuflador e um equipamento de descontaminação (DMD solutions UD 60). Ademais, a montagem ocorreu dentro de uma capela de fluxo horizontal (DMD solutions HFB 120). Cada sistema de amostragem foi embalado com papel alumínio e armazenado em caixas de papelão individuais.

Para controle de contaminação também foram utilizados brancos: filtros de fibra de quartzo não amostrados processados junto às amostras, sendo um branco e três amostras por processamento.

Durante todos os processos de montagem e desmontagem do sistema de amostragem, procedimento de amostragem, preparo de amostras e análises foram utilizados roupas e jaleco 100% algodão e luvas nitrílicas. Assim como foi elaborado

um caderno de anotações, no qual constava-se o tipo e a cor das roupas utilizadas em cada etapa do trabalho.

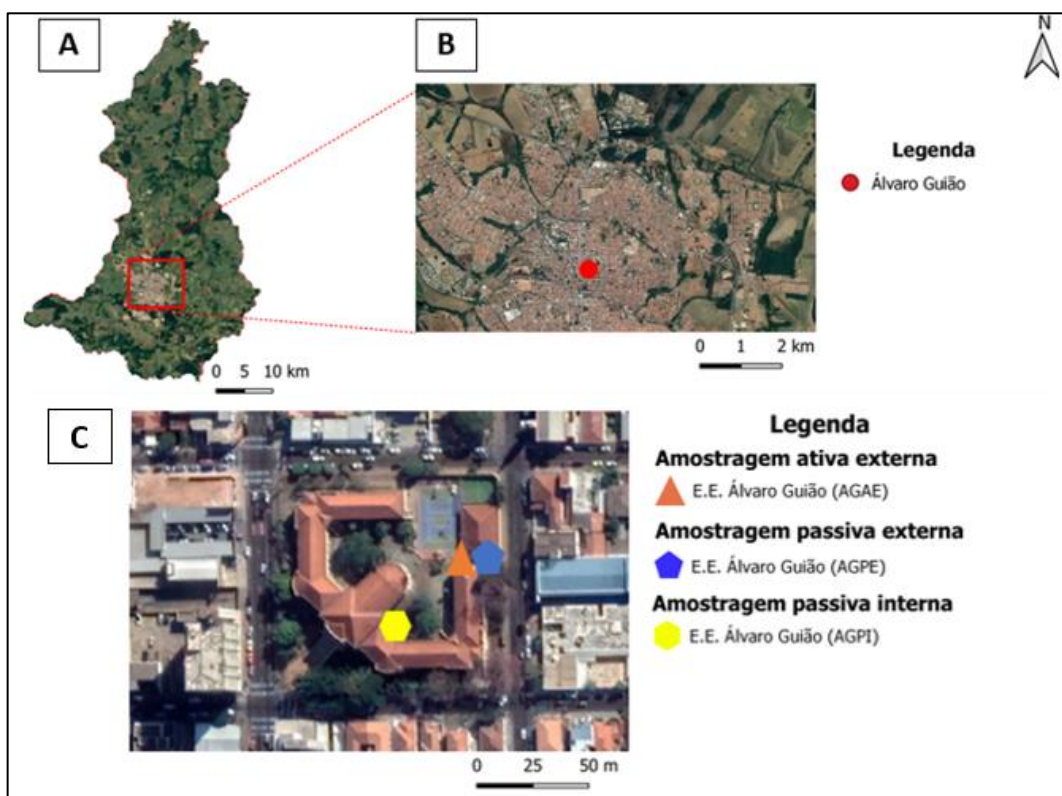
Esses procedimentos foram adotados para evitar a contaminação por MPs suspensos no ar e provenientes das roupas.

4.3 AMOSTRAGENS

4.3.1 Pontos amostrais

As amostragens ocorreram na Escola Estadual Doutor Álvaro Guião (AG - FIGURA 4.2). A escola (22°00'48"S, 47°53'25"W) é uma instituição de educação básica inaugurada em 22 de março de 1911. A escola funciona no prédio atual desde 1916, e possuía mais de 1.400 alunos e 55 discentes no ano de 2020 (BRAGA, 2017b; QEDU, 2020). Por estar localizada na região central da cidade, há um grande fluxo de veículos e pessoas no exterior, assim como há grande fluxo de pessoas em seu interior.

FIGURA 4.2 - (A) Área do município de São Carlos com a localização do sítio de amostragem (B) e (C) pontos amostrais na Escola Estadual Doutor Álvaro Guião.



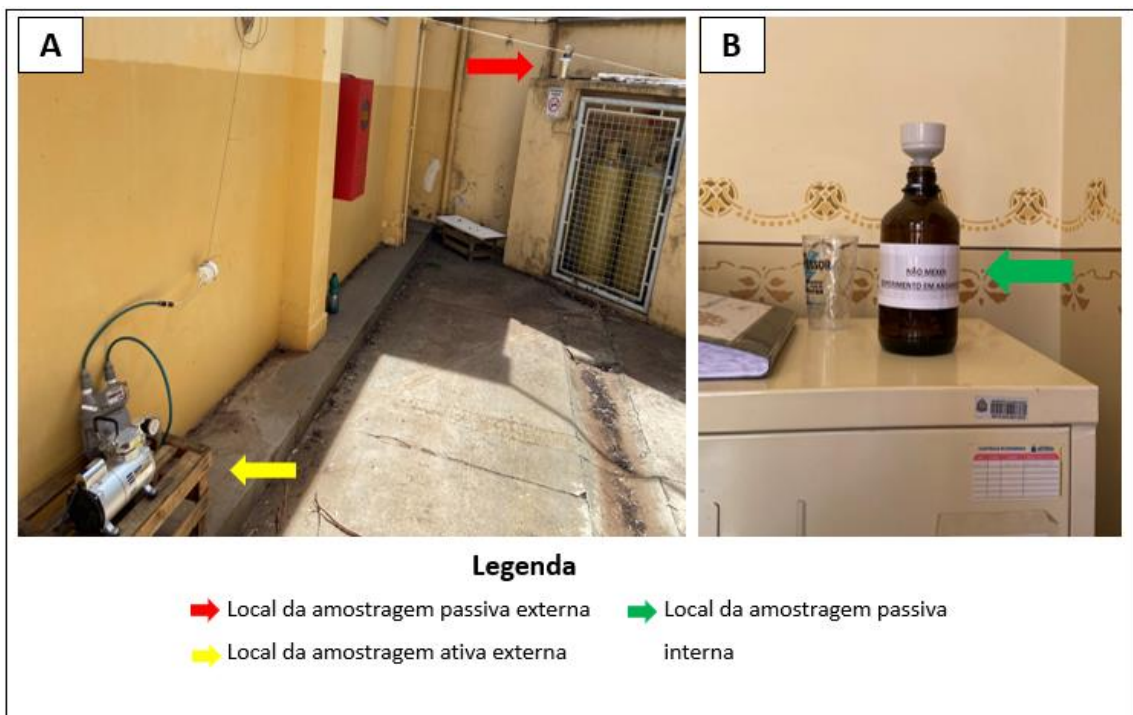
Fonte: autoria própria¹

No sítio de amostragem foram realizadas amostragens passivas em ambientes interno (AGPI) e externo (AGPE), e ativa em ambiente externo (AGAE -FIGURA 4.2), resultando em três amostras por campanha de amostragem. Na área de serviço da escola foi instalado o sistema ativo, a cerca de 40 cm de altura do chão, assim como um sistema de amostragem passiva, colocado em cima da casa de gás, cerca de 170 cm do chão (FIGURA 4.3A). Já o amostrador passivo interno foi posicionado na sala da coordenação da instituição, que possui 12 m², duas portas, uma janela e é utilizada

¹ O mapa foi feito através do software *open source* QGIS (versão 3.16.13) utilizando-se as coordenadas dos locais obtidas através do Google Maps (<https://www.google.com.br/maps>)

cerca de 14 horas por dia. O amostrador foi colocado na parte de cima de um armário, a aproximadamente 160 cm do chão (FIGURA 4.3B).

FIGURA 4.3 - Locais de amostragem na Escola Estadual Doutor Álvaro Guião, sendo (A) a área de serviço externa, com os locais de amostragens ativa e passiva externa e (B) o local de amostragem passiva interna.²



Fonte: autoria própria

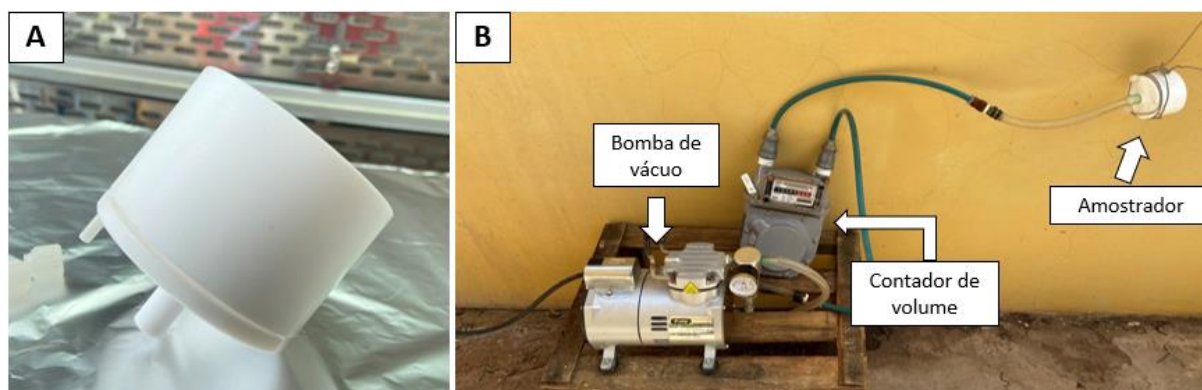
² Por estar localizado na sala da coordenação da instituição, por questões de privacidade o local não foi fotografado, apenas o armário no qual o aparelho de amostragem passiva interna se encontra.

4.3.2 Procedimento e realização das amostragens

Todas as amostras de microplásticos atmosféricos foram coletadas em filtros de fibra de quartzo (Whatman® QM-A; diâmetro de 4,7 cm). No laboratório, após as amostragens, os filtros foram retirados com o auxílio de uma pinça, colocados em vidros relógios, embalados em papel alumínio, etiquetados e armazenados em caixa de papelão forrada com papel alumínio para posteriores análises física e química.

Um amostrador de Teflon (Politetrafluoroetileno, PTFE), previamente descontaminado foi utilizado para as amostragens ativas. O amostrador (FIGURA 4.4A), foi conectado a um contador de volume (LAO G1,6) e uma bomba de vácuo (New Pump NOF-650) com fluxo entre 30 e 35 L min⁻¹ (FIGURA 4.4B).

FIGURA 4.4 - Amostragem ativa, sendo (A) o amostrador e (B) a bomba de vácuo, o amostrador e o contador de volume.



Fonte: autoria própria

As amostras foram coletadas em nove campanhas de amostragem, sendo seis nos períodos secos de 2021 e 2022 (A1–A3 e P7–P9) e três no período chuvoso de 2021–2022 (P4-P6).

As amostragens ativas foram realizadas durante seis dias. No total, três amostras foram coletadas de forma ativa no período seco de 2021 (TABELA 4.1).

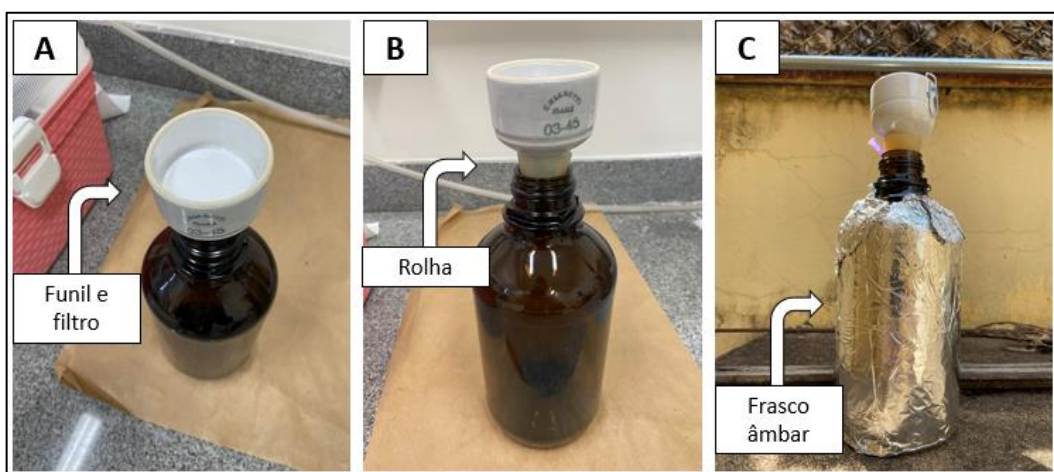
TABELA 4.1 – Dados das amostragens ativas em ambos os períodos.

Amostragem ativa						
Campanha	Código	Período	Intervalo de amostragem	Número de amostras coletadas	Dias	Volume coletado (m ³)
1	A1	Seco	13/07/21 a 19/07/21	1	6	316,6
2	A2	Seco	27/07/21 a 02/08/21	1	6	301,2
3	A3	Seco	17/08/21 a 23/08/21	1	6	277,1

Fonte: autoria própria

Para as amostragens passivas, os sistemas de amostragens foram confeccionados utilizando frascos âmbar de 1 L, rolhas de silicone com furo central e funis de Buchner (4,7 cm de diâmetro). A rolha de silicone funciona como um acoplador entre o frasco e o funil de Buchner, de modo a deixá-lo firme e sem risco de queda (FIGURA 4.5).

FIGURA 4.5 - Amostradores passivos (A) e (B) internos e (C) externo.



Fonte: autoria própria

Cada campanha de amostragem passiva teve duração entre 14 e 19 dias, como pode ser observado na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - Dados das amostragens passivas em ambos os períodos.

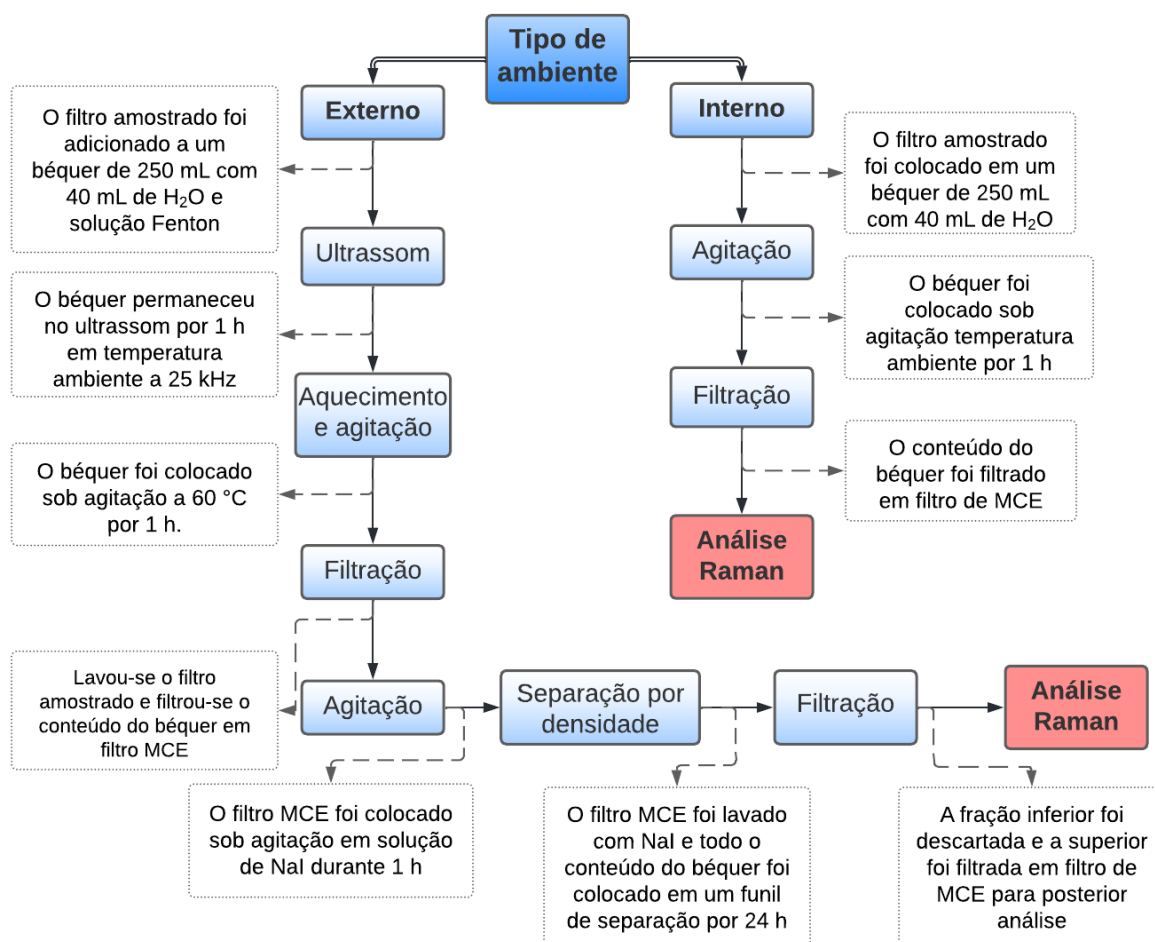
Amostragem passiva					
Campanha	Código	Período	Intervalo de amostragem	Número de amostras coletadas	Dias
4	P4	Chuvoso	16/11/21 a 30/11/21	2	14
5	P5	Chuvoso	27/01/22 a 15/02/22	2	19
6	P6	Chuvoso	15/02/22 a 03/03/22	2	16
7	P7	Seco	24/05/22 a 07/06/22	2	14
8	P8	Seco	07/06/22 a 21/06/22	2	14
9	P9	Seco	21/06/22 a 05/07/22	2	14

Fonte: autoria própria

4.4 PREPARO DE AMOSTRA

O processo de preparo de amostra: oxidação da matéria orgânica (MO) e separação por densidade, foi adaptado do protocolo elaborado pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), o qual contempla amostras de sedimento e água (MARINE DEBRIS PROGRAM, 2015). A adaptação ocorreu para viabilizar as análises das amostras atmosféricas, as quais estavam contidas em filtro de fibra de quartzo. Ademais, cada etapa do protocolo foi otimizada e o procedimento geral pode ser observado na FIGURA 4.6.

FIGURA 4.6 – Fluxograma com o resumo do procedimento de preparo das amostras de acordo com o ambiente amostrado.



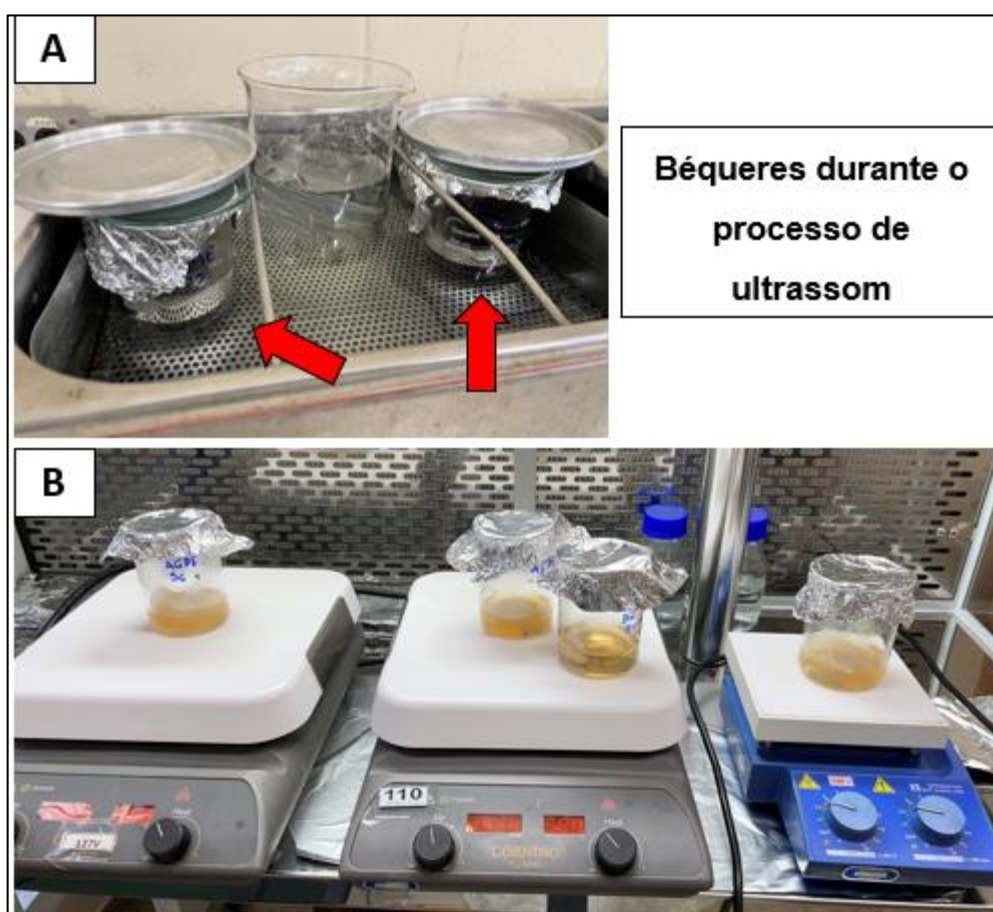
Fonte: autoria própria

Para amostras coletadas em ambiente externo, utilizou-se o processo Fenton para oxidar a matéria orgânica. Inicialmente, na capela de fluxo laminar, em um béquer de 250 mL adicionou-se 40 mL de água ultrapura e 0,05 mol de sulfato de ferro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth PA – ACS) em 8 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 mol L^{-1} (EMSURE® 95-97%). Em seguida, adicionou-se 8 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 29% (Synth – PA). Por fim, o filtro contendo a amostra ou o branco foi inserido no béquer com a parte amostrada voltada para baixo.

O processo de degradação de matéria orgânica e para facilitar a transferência do conteúdo amostrado contido no filtro para a solução, foi realizado um banho de ultrassom, a temperatura ambiente, 25 kHz por 1 h (FIGURA 4.7A). Posteriormente,

a solução foi mantida sob aquecimento entre 50 °C e 60 °C, por mais 1 h, com agitação a aproximadamente 120 rpm (FIGURA 4.7B) utilizando uma chapa de aquecimento (Corning PC-620D e CERAMAG Midi, IKA Works). Este aquecimento foi realizado para finalizar a degradação de matéria orgânica. Todo o processo foi realizado com o béquer tampado com papel alumínio, apenas com uma saída para liberação dos gases gerados.

FIGURA 4.7 - (A) processo no ultrassom e (B) processo de degradação de matéria orgânica sob temperatura e agitação.



Fonte: autoria própria

Após o resfriamento da solução até temperatura ambiente, com o auxílio de uma pinça de aço inox, o filtro foi removido da solução e lavado dez vezes de cada

lado, dentro do béquer, com água ultrapura (Sartorius arium® comfort I). O filtro foi descartado e a solução foi filtrada à vácuo em filtro misto de ésteres e acetato de celulose (MCE, Merck, 47mm e tamanho de poro 0,45 µm) utilizando-se um sistema de filtração (Uniglas) e bomba de vácuo (New Pump NOF-650) (FIGURA 4.8). Após o término da filtração, o béquer foi lavado dez vezes com água ultrapura. O sistema de filtração foi tampado com papel alumínio parcialmente enquanto o filtro secava com o vácuo para evitar contaminação. Todos estes procedimentos foram realizados dentro da capela de fluxo laminar.

FIGURA 4.8 - Equipamento de filtração utilizado para filtrar amostras após os processos de degradação de matéria orgânica e de separação por densidade.

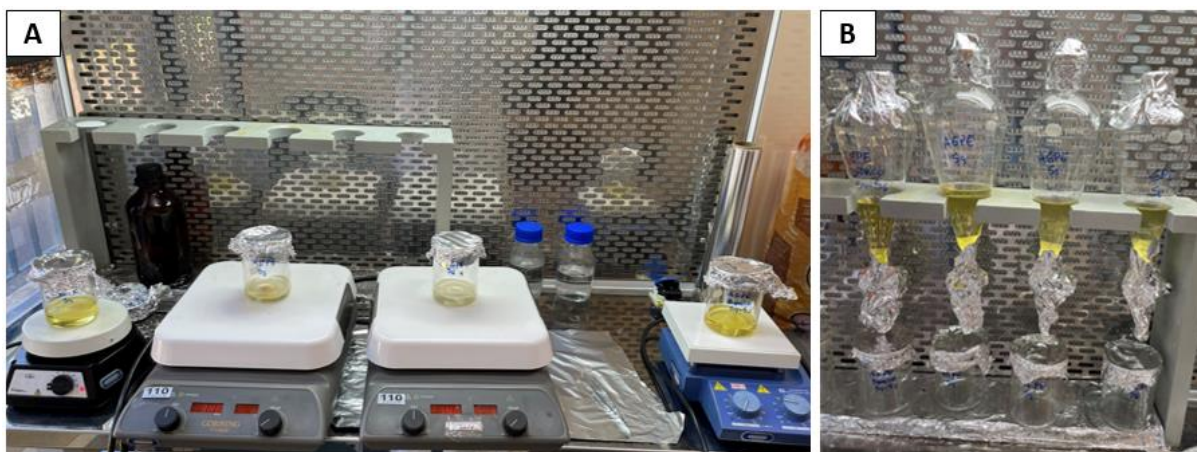


Fonte: autoria própria

Por fim, o filtro foi transferido para o mesmo béquer, para a realização do processo de separação por densidade. Devido à diferença entre as densidades da matéria orgânica remanescente da oxidação, os compostos inorgânicos presentes e os microplásticos, foi realizada uma separação por densidade utilizando iodeto de

sódio (NaI, Synth – PA). No béquer de 250 mL utilizado na etapa anterior e contendo o filtro de MCE, foi adicionada solução de NaI $1,7 \text{ g mL}^{-1}$ (aproximadamente 100 mL), e esta mistura foi mantido por 1 h sob agitação a aproximadamente 140 rpm (FIGURA 4.9A). Após esse período, com o auxílio de uma pinça de aço inox, o filtro foi retirado da solução e lavado dez vezes com solução de NaI para assegurar transferência completa de todo material aderido ao filtro para a solução. A solução foi, então, transferida para um funil de separação de 500 mL. O béquer utilizado foi lavado dez vezes com solução de NaI. O funil de separação permaneceu em repouso por 24 horas (FIGURA 4.9B). Após esse período, o material inorgânico e a matéria orgânica não oxidada, que são mais densos, foram retirados do funil de separação e inseridos em um béquer fundo. A solução restante foi filtrada utilizando-se um novo filtro misto de MCE. Posteriormente, lavou-se o funil de separação com NaI e a solução de NaI filtrada foi separada para posterior reutilização. O filtro e o sistema de filtração foram lavados com água ultrapura, após a remoção da solução de NaI do sistema, e o sistema de filtração foi tampado até a secagem do filtro, que foi então transferido para um vidro relógio. Estes, filtro + vidro de relógio, foram embalados com papel alumínio, etiquetados e armazenados em caixa de papelão forrada com papel alumínio.

FIGURA 4.9 - Processo de separação por densidade sob (A) agitação e (B) em repouso no funil de separação.



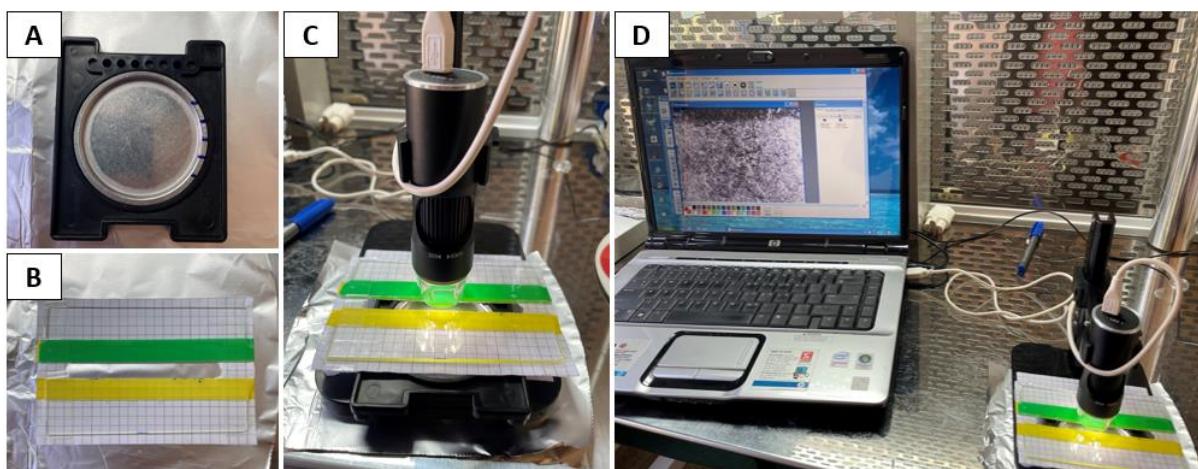
Fonte: autoria própria

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As caracterizações da morfologia, da cor e do tamanho foram realizadas por meio de microscopia óptica. Para tal, utilizou-se um microscópio digital (XCSOURCE 20X-800X 8 LED USB) previamente calibrado. O filtro foi inserido dentro de um recipiente metálico circular, o qual foi alocado dentro do suporte plástico do microscópio (FIGURA 4.10A). Para a análise, foi elaborada uma fenda de 1 cm de espessura gerada pelo espaçamento de duas lâminas de vidro (FIGURA 4.10B). O foco do microscópio foi direcionado para a fenda, que foi deslocada verticalmente sob o suporte plástico para que toda a área do filtro fosse analisada (FIGURA 4.10C). O filtro foi dividido em cinco partes de 1 cm de espessura cada e fotos de todo o filtro foram coletadas para posterior caracterização (FIGURA 4.10D).

A partir das fotos as partículas foram classificadas como fragmentos, fibras ou microesferas. Quanto à cor, classificadas em branco/transparente, vermelho, azul, verde, preto e amarelo. Por fim, foram divididos nas seguintes faixas de tamanho: < 60, 60 - 100, 100 - 250, 250 - 500, 500 - 1000, 1000 - 3000 e 3000 - 5000 μm . As fibras e fragmentos foram classificados de acordo com o comprimento e as microesferas de acordo com o diâmetro.

FIGURA 4.10 - Sistema utilizado na identificação física das amostras: (A) o recipiente metálico e o suporte de plástico, (B) a fenda elaborada com 1 cm de espessura, (C) o microscópio digital sendo utilizado na fenda e (D) sistema completo em funcionamento.

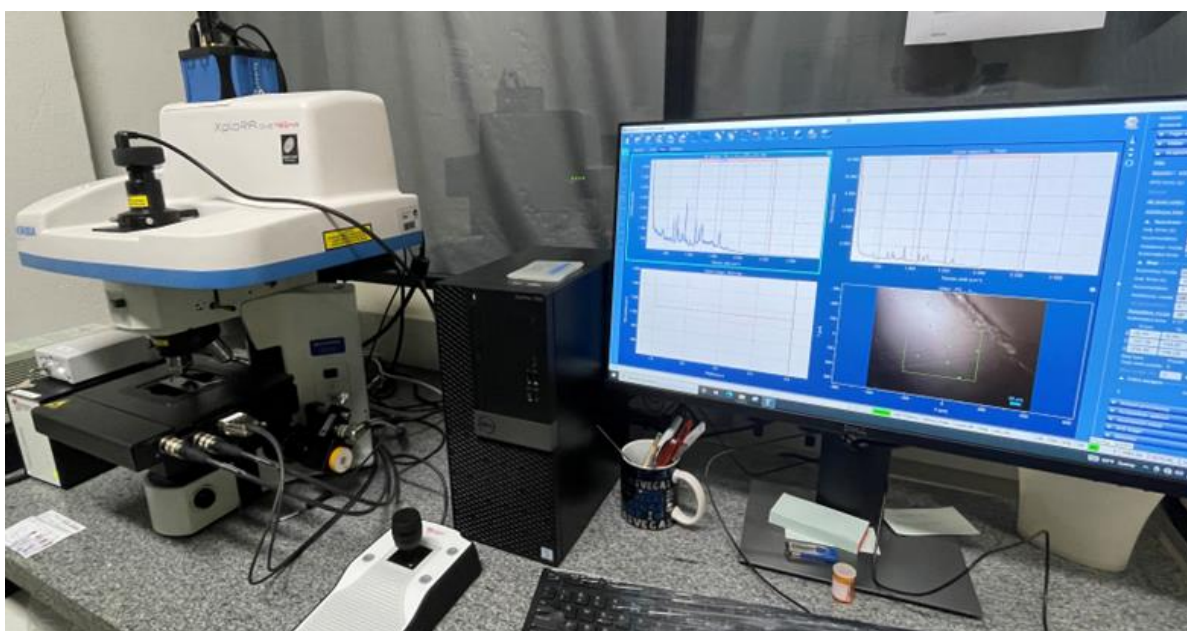


Fonte: autoria própria

4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Micro-Espectroscopia Raman (μ -Raman), equipamento Horiba XploRA ONE (Horiba Jobin Yvon, Japão) acoplado a um microscópio confocal BX41 (Olympus, Japão) (FIGURA 4.11), foi a técnica utilizada na identificação química dos polímeros presentes nas partículas plásticas.

FIGURA 4.11 - Micro-Espectrômetro Raman Horiba XploRA ONE utilizado na caracterização química.



Fonte: autoria própria

As análises foram conduzidas utilizando 785 nm, como comprimento de onda entre 1% e 50% de potência do laser, lentes objetivas de 10x e 50x, 1 acumulação e 15 segundos de exposição. A faixa espectral foi de 60–3400 cm^{-1} com grade de difração de 400 gr mm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . O mapeamento da superfície do filtro foi realizado utilizando o modo ponto-a-ponto e a lente de 10x. Já a aquisição química foi realizada com a lente de 50x, para minimizar o tamanho do *spot* do laser. Para cada filtro, foram selecionados cerca de 70 itens distintos de forma aleatória, dentre fragmentos e fibras. Os espectros foram obtidos pelo software LabSpec 6 e os dados

foram exportados sem processos de pré-tratamento para serem tratados quimiometricamente.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As concentrações de microplásticos presentes nas amostras foram expressas em itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para as amostras coletadas de maneira passiva (AGPE e AGPI) e em itens m^{-3} para as amostras coletadas ativamente (AGAE). Para tal determinação, inicialmente, todas as partículas, maiores que 25 μm e menores que 5 mm presentes nos filtros após o tratamento das amostras foram contabilizadas. O limite inferior foi definido para aumentar a confiabilidade das contagens. Posteriormente, foi definida através da caracterização química a fração de microplásticos no total de partículas contabilizadas. Para a determinação da fração, foram realizadas aquisições espectrais em 70 partículas selecionadas aleatoriamente, entre fibras e fragmentos. O resultado - fração - foi extrapolado para o total de partículas. Para verificar os possíveis efeitos da sazonalidade nestes dados, foi realizado o teste não-paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney U ($\alpha = 0,1$). O teste foi realizado nas amostras resultantes de amostragens passivas externa e interna utilizando o software Minitab® 19.2020.1.

Como o número de amostras por período foi pequeno ($n = 3$ para AGPI e AGPE e $n = 2$ para AGAE), e para evitar a baixa performance do teste de normalidade com este número de amostras, não foi realizado teste de normalidade dos dados,.

4.7.1 Análise quimiométrica

Para a qualificação das partículas plásticas presentes nas amostras, uma biblioteca de espectros foi gerada a partir de pellets (PS, PC, PET, PLA, PU, PE, PEG, Etileno-Octeno e EVA), tecidos (Poliéster) e filtro MCE, com composição polimérica conhecida (TABELA 4.3). Estes materiais foram classificados em 12 classes de acordo com a composição do polímero.

TABELA 4.3 - Materiais utilizados para a construção da biblioteca de espectros e posterior modelagem de classificação supervisionada.

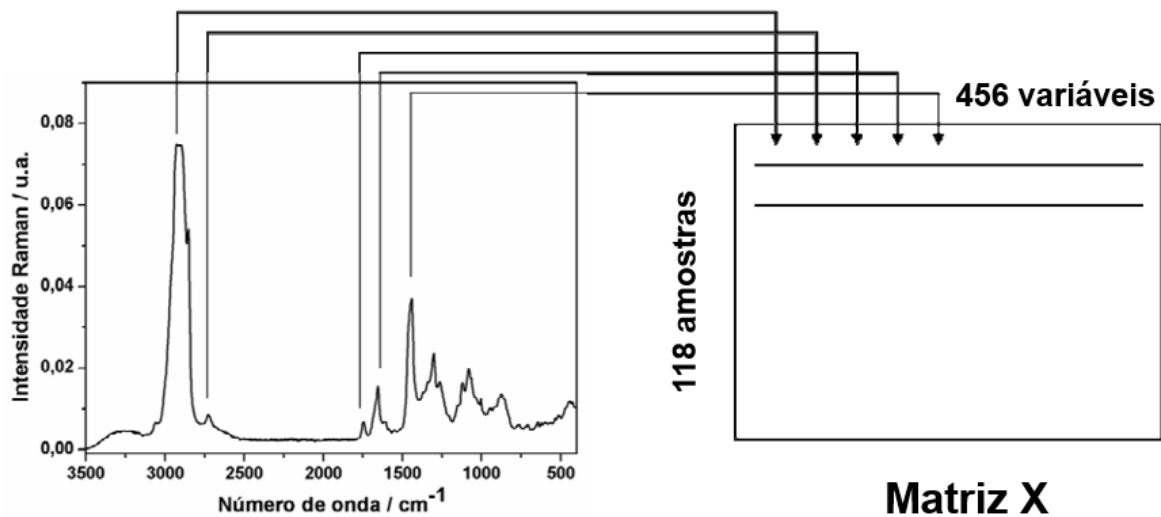
Classe	Material	Classe	Material
1	Poliestireno (PS)	7	Poliuretano (PU)
2	Polycarbonato (PC)	8	Polietileno (PE)
3	Polietileno tereftalato (PET)	9	Polietilenoglicol (PEG)
4	Poliácido láctico (PLA)	10	Etileno-octeno
5	Poliéster	11	Espuma vinílica acetinada (EVA)
6	Polipropileno (PP)	12	Filtro misto de ésteres e acetado de celulose (MCE)

Fonte: autoria própria

Foram adquiridos dois espectros por *pellet*, totalizando, por classe, quatro (PET e PP), cinco (EVA e Filtro), dez (PS, PC, PLA, PEG e Etileno-Octeno) e 20 (PU e PE) espectros. Já para o poliéster, foram selecionados pontos distintos em dois tipos diferentes de tecidos 100% poliéster (Cetim e Oxford), gerando dez espectros no total. Dessa forma, a biblioteca foi construída com 118 espectros, 108 de originados de *pellets* e 10 de tecidos.

Os espectros para a biblioteca foram adquiridos nas mesmas condições utilizadas para as amostras atmosféricas, descritas na seção 4.6. Os espectros foram organizados em uma matriz, na qual as colunas representam a intensidade em cada número de onda, enquanto nas linhas foram ordenados os materiais (FIGURA 4.12).

FIGURA 4.12 - Representação da matriz de dados de predição, obtida a partir dos espectros gerados para a elaboração da biblioteca, e posterior tratamento quimiométrico. Consiste na aquisição de 118 espectros (materiais da biblioteca) e 456 variáveis (números de onda de 200–2000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1}).



Fonte: DE ALMEIDA (2011), adaptado.

Para cada conjunto de amostras foram adquiridos entre 110 e 211 espectros por período, além de 70 espectros para os brancos (TABELA 4.4). Os conjuntos de amostras foram definidos considerando o local de amostragem e o tipo de amostrador, ou seja, foram definidos três conjuntos: 1) passivo externo, 2) passivo interno e 3) amostragem ativa. Antes do pré-processamento dos dados, os espectros das partículas que não apresentaram sinal, das que apresentaram sinal com baixa relação sinal/ruído e das que apresentaram fluorescência, foram descartados, para evitar classificações incorretas.

TABELA 4.4 - Número de espectros adquiridos por conjunto de filtros coletados.

Conjunto	Espectros adquiridos	Filtros analisados
Ativo externo - período seco (AGAE)	110	A1 e A2
Passivo externo - período chuvoso (AGPE)	210	P4 a P6
Passivo externo - período seco (AGPE)	209	P7 a P9
Passivo interno - período chuvoso (AGPI)	204	P4 a P6
Passivo externo - período seco (AGPI)	211	P7 a P9
Branco 1: passivo externo - período chuvoso (AGPE)	70	Branco P4 a P7
Branco 2: passivo interno - período chuvoso (AGPI)	70	Branco P4 a P7

Fonte: autoria própria

O pré-processamento dos espectros foi realizado utilizando o software MatLab® R2010b (The Math-Works, Natick, Estados Unidos) e empregando sequencialmente os seguintes processos:

- I. Primeira derivada utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay, com uma janela de 9 pontos e polinômio de ordem dois;
- II. Normalização;
- III. Alisamento utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay, com uma janela de 5 pontos e polinômio de ordem um;
- IV. Centragem na média.

O método Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA, do inglês: *Partial Least Square – Discriminant Analysis*) foi utilizado para a classificação supervisionada. Este tratamento foi realizado empregando o pacote PLS ToolBox 5.2 (Eigenvector Technologies, Manson, Estados Unidos). A matriz de dados com os espectros da biblioteca foi submetida à validação cruzada pelo método *Leave-One-Out*, utilizando a raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV, do

inglês: *Root Mean Square Error of Cross Validation*) para estabelecer o número de Variáveis Latentes (VL) ideal para o modelo quimiométrico.

As composições das partículas presentes nas amostras atmosféricas determinadas utilizando os gráficos de predição gerados pelo PLS Toolbox e a classificação pré-estabelecida dos polímeros analisados para a elaboração da biblioteca (TABELA 4.3).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AMOSTRAGEM

As amostragens passivas, como supracitado, foram realizadas em ambientes internos - deposição seca - e externos - deposição total: composta pela deposição seca (MPs atmosféricos suspensos sendo depositados por gravidade) e deposição úmida (chuva). Para permitir estas amostragens, inicialmente testou-se a capacidade de escoamento da água pelos funis de Buchner de diâmetros de 47 mm e 150 mm, equipados com filtros de fibra de vidro ou quartzo, acoplados a frascos de 1 ou 4 L, simulando um dia de chuva. As velocidades de escoamento para os dois filtros e tamanhos de frascos foram muito similares, no entanto, foi necessária a inserção de uma agulha na rolha de silicone para igualar a pressão interna e externa e impedir que um escoamento com baixa velocidade proporcionasse perda de amostra em um evento de chuva muito intenso. Ademais, embora o filtro de fibra de quartzo tenha apresentado menor molhabilidade, este foi selecionado devido à possibilidade de utilização de maiores temperaturas no tratamento térmico antes das amostragens. Além disso, dados os volumes de chuva observados nos anos anteriores e que é mais viável tratar termicamente a 500 °C os frascos menores em relação aos maiores, os frascos de 1 L foram utilizados nas amostragens. Cabe destacar aqui que os volumes de chuva não foram suficientes para transbordamento em qualquer dos eventos de chuva que ocorreram durante as amostragens.

5.2 PREPARO DE AMOSTRA

5.2.1 Oxidação de matéria orgânica

O protocolo elaborado pelo National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) foi utilizado como base para o preparo de amostra. A oxidação da matéria orgânica foi realizada utilizando o Processo Fenton, que consiste na produção do radical hidroxila na presença de ferro (II) e peróxido de hidrogênio, em condições ácidas, o qual oxida compostos orgânicos. O processo foi testado em quatro concentrações distintas, como mostrado na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Volumes e massas dos reagentes utilizados nas diferentes condições testadas no processo de oxidação de matéria orgânica

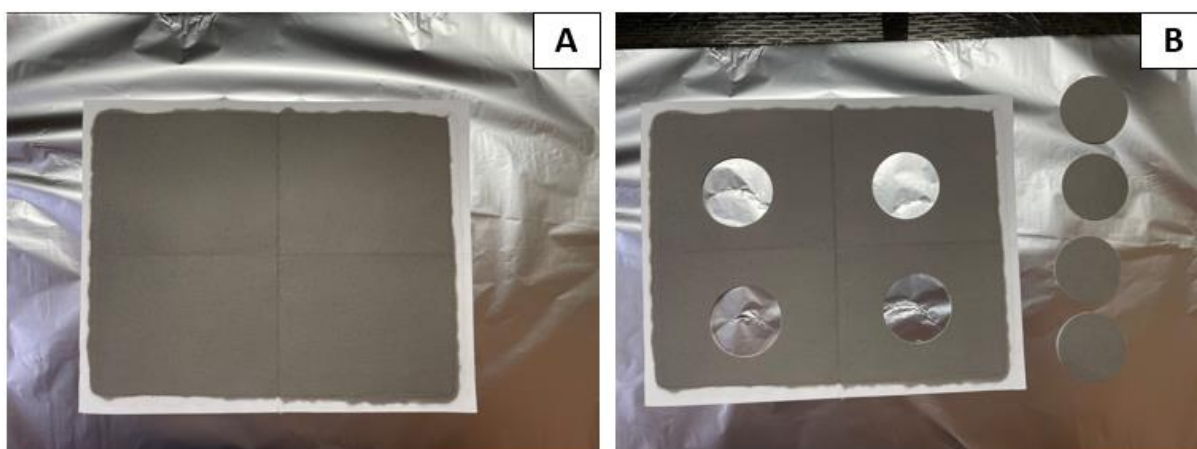
Reagentes \ Condição	Branda	Média	Forte	Extraforte
Água	36 mL	32 mL	24 mL	0 mL
Ácido sulfúrico 0,1 mol L ⁻¹	2 mL	4 mL	8 mL	20 mL
Peróxido de hidrogênio 29%	2 mL	4 mL	8 mL	20 mL
Sulfato de ferro II	0,0278 g	0,0556 g	0,1112 g	0,2278 g

Fonte: autoria própria

As diferentes condições foram empregadas em filtros testes provenientes de outro projeto, no qual foram realizadas amostragens entre 2015 e 2017 utilizando filtros de fibra de quartzo (Whatman® QM-A, 203 mm x 254 mm) e um amostrador de grande volume (AGV) para partículas menores que 10 µm (Energética AGV MP₁₀). Fibras de poliéster (100% poliéster), jeans misto (57% algodão e 43% poliéster), malha mista (65% poliéster e 35% algodão) e PP em pó foram acrescentados ao filtro contendo o material atmosférico para analisar se o processo oxidativo era adequado ao tratamento das amostras coletadas em São Carlos, permitindo a degradação de matéria orgânica sem degradação dos materiais plásticos.

Para os testes, foram separados três filtros distintos cujas massas de material atmosférico eram conhecidas, os quais foram analisados gravimetricamente antes e após o teste de oxidação (ver apêndice A). Cada filtro foi utilizado em uma réplica de análise, sendo que, em cada filtro, quatro círculos (17,35 cm²) foram cortados um para cada condição: branda (B1-B3), média (B4-B6), forte (B7-B9) e extraforte (FIGURA 5.1).

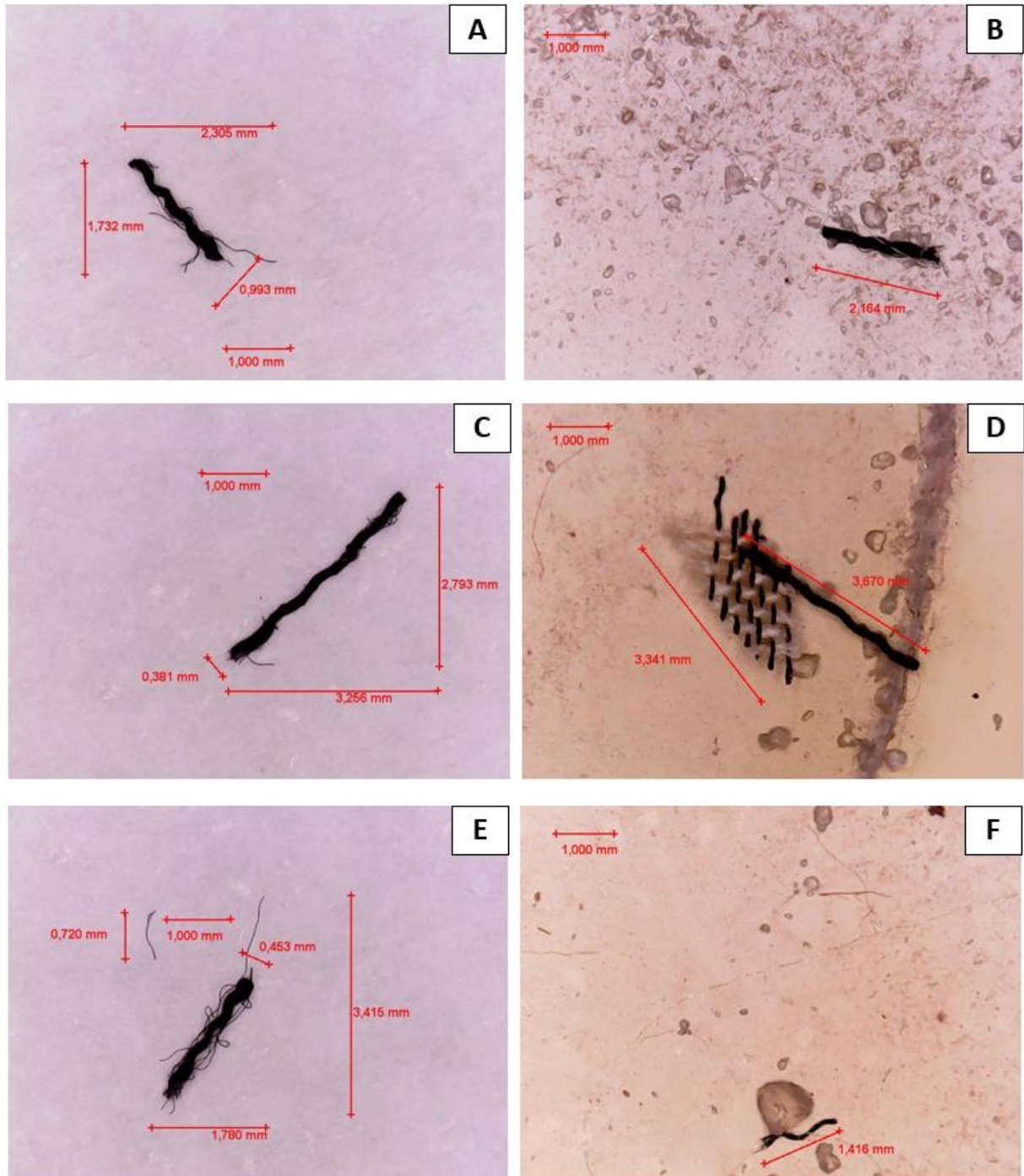
FIGURA 5.1 - (A) Filtro contendo a amostra de material atmosférico coletado em São Carlos e (B) as quatro frações circulares cortadas utilizadas no processo.



Fonte: autoria própria

Em cada béquer foram adicionados a solução oxidante previamente definida, a fração do filtro, as fibras têxteis e o PP em pó. O preparo das amostras foi o mesmo para as quatro condições, conforme descrito no item 4.4. A condição extraforte permaneceu muito instável mesmo em temperatura mais baixa que as demais (50° C), os béqueres superaqueceram e a solução borbulhou excessivamente, atingindo o papel alumínio que os tampavam. Nas condições branda, média e forte também houve liberação de gases durante o aquecimento, resultado da oxidação da matéria orgânica presente, no entanto, a liberação de gases, diretamente proporcional à concentração de oxidante, não foi instável. Após 1 h, o aquecimento e agitação foram desligados e os béqueres foram mantidos em repouso por 24 h. As soluções foram então filtradas e os filtros analisados microscopicamente quanto à presença das fibras têxteis e do PP adicionados (FIGURA 5.2).

FIGURA 5.2 - Imagens das fibras adicionadas antes e após o processo de degradação de matéria orgânica utilizando as condições branda (A) antes e (B) após; média (C) antes e (D) após; e forte (E) antes e (F) após o processo Fenton.



Fonte: autoria própria.

Em todas as concentrações de solução oxidante, exceto na condição extraforte que foi descartada, não foram observadas degradações das fibras adicionadas, assim

como do pó de PP. As imagens apresentadas são da malha mista por esta ser a mais abundante na produção têxtil brasileira.

Além da análise ótica, foi realizada uma análise gravimétrica antes e após o processo de oxidação. Os dados obtidos podem ser observados na TABELA 5.2. Os dados completos se encontram no apêndice A, nas tabelas TABELA 8.1, 8.2 e 8.3.

TABELA 5.2 - Percentual de perda de massa dos filtros após o processo Fenton nas condições branda, normal e forte.

Condição branda		Condição média		Condição forte	
Filtro	Média de perda de massa	Filtro	Média de perda de massa	Filtro	Média de perda de massa
B1	9,9%	B4	7,2%	B7	8,4%
B2	8,8%	B5	8,8%	B8	8,5%
B3	9,4%	B6	8,6%	B9	6,9%
Média	9,3%	Média	8,9%	Média	7,8%
Desvio Padrão	0,5%	Desvio Padrão	1,5%	Desvio Padrão	0,8%
Branco (B1-B3)*	9,3%	Branco (B4-B6)*	10,8%	Branco (B7-B9)*	7,3%

*Filtros contendo as amostras sem acréscimo de fibras ou pó de PP

Fonte: autoria própria.

O percentual de perda de massa foi de $9,3\% \pm 0,5\%$ na condição branda, $8,9\% \pm 1,5\%$ na condição média, e $7,8\% \pm 0,8\%$ na condição forte. As perdas de massas dos filtros brancos (sem adição de plásticos) dos processos brando e forte foram similares as das amostras dopadas (com plásticos adicionados às amostras de material atmosférico). Para estas amostras a perda de massa foi resultado, provavelmente, da degradação de matéria orgânica presente no filtro, o que já era esperado. Na condição média a perda de massa no filtro sem adição de plásticos foi maior que na presença de plásticos, isso pode ser resultado da minimização da degradação de matéria orgânica na presença dos plásticos, e conseqüente não degradação completa na presença do adicional. Entretanto, neste caso, comportamento similar seria esperado para a condição mais branda. A partir dos resultados das análises microscópica e gravimétrica, a condição forte foi a selecionada para as degradações subsequentes.

Os filtros amostrados em ambiente externo possuem grande concentração de matéria orgânica e, por esse motivo, as amostras coletadas em ambiente externo foram submetidas ao processo de degradação de matéria orgânica na condição forte. Para os filtros coletados em ambiente interno (AGPI), devido às baixas concentrações de matéria orgânica, e a grande quantidade de fibras, estes não foram submetidos ao processo de oxidação de matéria orgânica, para evitar a possível degradação das fibras têxteis presentes no filtro, encontradas em grandes quantidades.

5.2.2 Separação por densidade

Assim como o processo de degradação de matéria orgânica, o de separação por densidade também foi adaptado do protocolo elaborado pelo NOAA. Este processo se faz necessário para que as partículas plásticas sejam separadas de sais inorgânicos naturais e/ou aqueles comumente formados durante o processo Fenton de oxidação de matéria orgânica. Para tal, utiliza-se soluções de densidade elevada, superior à da maioria dos polímeros (TABELA 5.3), permitindo que os microplásticos fiquem na fase superior, flutuando, e possam ser recolhidos como sobrenadantes.

TABELA 5.3 - Densidades dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação.

(Continua)

Polímero	Densidade (g.cm ⁻³)
Borracha natural	0,92
Polietileno de baixa densidade (LDPE)	0,91-0,93
Polietileno de alta densidade (HDPE)	0,94-0,97
Polipropileno (PP)	0,85-0,94
Poliestireno (PS)	0,96-1,05
Poliamida (PA6 e PA66)	1,12-1,14

TABELA 5.3 - Densidades dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação.

(Conclusão)

Policarbonato (PC)	1,2
Acetato de celulose	1,28
Policloreto de vinila (PVC)	1,38
Ácido polilático	1,21-1,43
Politereftalato de etileno	1,34-1,39
Poliacetal	1,41

Fonte: LAMBERT; WAGNER (2018), adaptado.

Os sais normalmente utilizados para o prepara da solução para separação por densidade são o Iodeto de Sódio (NaI) (ABBASI et al., 2019; PRATA et al., 2020c) e o Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$) (DEHGHANI; MOORE; AKHBARIZADEH, 2017; DRIS et al., 2017; KAYA; YURTSEVER; BAYRAKTAR, 2018), os quais foram testados neste estudo.

Inicialmente foi testado o preparo de soluções de $ZnCl_2$, que tem menor custo e maior solubilidade, o que poderia permitir o preparo de soluções de maiores densidades. Preparou-se uma solução de $ZnCl_2$ com densidade esperada de $2,0 \text{ g mL}^{-1}$ e outra de $2,5 \text{ g mL}^{-1}$. As soluções foram mantidas sob agitação, utilizando um agitador magnético para completa solubilização e, posteriormente filtradas três vezes em filtro de fibra de vidro com poro de $0,45 \mu\text{m}$. O valor da densidade calculada após o processo foi de $1,66 \text{ g mL}^{-1}$, embora tenha sido adicionada quantidade de $ZnCl_2$ suficiente para preparar soluções mais densas. Esta solução acarretou danos nos filtros, dado que o $ZnCl_2$ é corrosivo. Deste modo, uma solução de NaI foi testada posteriormente, e para seu preparo foi utilizado mesmo procedimento. Neste caso, a densidade obtida $1,74 \text{ g mL}^{-1}$ foi similar à esperada de $1,8 \text{ g mL}^{-1}$, além de proporcionar melhor a separação entre as fases em relação a solução de $ZnCl_2$. Portanto, a solução de NaI foi utilizada nas separações por densidade.

Para os filtros coletados em ambiente interno (AGPI), devido às baixas concentrações de matéria inorgânica natural e matéria orgânica, e a grande quantidade de fibras, estes não foram submetidos ao processo de separação por densidade, somente à agitação em água a temperatura ambiente, para transferir o material amostrado no filtro de fibra de quartzo para o filtro misto de ésteres e acetato de celulose. Filtro este que também foi testado e se mostrou o mais adequado entre acetato de celulose, teflon e fibra de vidro, dado os menores sinais de fluorescência e na região espectral dos polímeros no Raman, as melhores acuidades visuais dada a trama das suas fibras, além de não degradar com a solução de separação por densidade.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

5.3.1 Amostragem ativa

5.3.1.1 Concentração

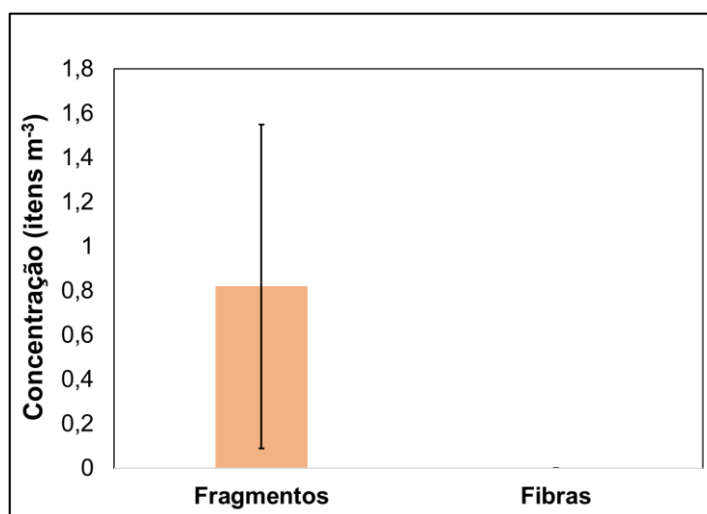
As concentrações, assim como as características físicas que serão apresentadas nesta seção e nas subsequentes são relativas exclusivamente aos microplásticos maiores que 25 μm , embora as amostras contivessem partículas não plásticas que não foram degradadas e/ou separadas no preparo das amostras.

Como já descrito na seção 4.5, as partículas foram analisadas com o auxílio de um microscópio digital, e no processo todas àquelas maiores que o limite inferior foram contabilizadas, assim como determinadas suas cor e morfologia. Posteriormente, por meio da caracterização química, cujos resultados serão apresentados na seção 5.4, foi determinada a porcentagem de microplásticos no total de partículas analisadas (cerca de 70 partículas foram analisadas dentre os $1235,8 \pm 432,1$ itens presentes nos filtros analisados). Esta análise de porcentagem também foi realizada por cor e tamanho. A porcentagem determinada na parcela analisada foi extrapolada para o total de partículas contabilizadas no filtro.

Nas amostras coletadas utilizando bomba de sucção de ar, as concentrações de fragmentos foram de 0,30 e 1,33 itens m^{-3} , com média de $0,82 \pm 0,73$ itens m^{-3} (FIGURA 5.3). Cabe destacar aqui que estas amostras foram coletadas e analisadas

apenas para complementar o estudo, e, portanto, as amostras foram coletadas no período no qual eram esperadas maiores concentrações de microplásticos e embora tenham sido coletadas 3 amostras, apenas 2 foram analisadas.

FIGURA 5.3 - Gráfico representando a concentração microplástica média encontrada nas amostras externas coletadas ativamente (AGAE) para as morfologias fibra e fragmento.



Fonte: autoria própria

A concentração determinada neste trabalho está incluída na faixa reportada em um estudo conduzido em Xangai, China, concentrações de 0 a 4,18 itens m⁻³, com média de $1,42 \pm 1,42$ itens m⁻³ (LIU et al., 2019b). Estudos conduzidos por Abbasi e colaboradores (2019, 2023) também quantificaram concentrações similares, 0,017 itens m⁻³ (mediana de 0,0065 m⁻³) e 0,3 a 1,1 itens m⁻³ (média = 1 item m⁻³) nas cidades de Ahvaz e Asaluyeh, no Irã (ABBASI et al., 2019, 2023). Ainda no Irã, Akhbarizadeh e colaboradores reportaram concentrações entre 0 e 14,2 itens m⁻³, com médias de 2,1 e 10,3 itens m⁻³ em dias normais e secos, e com alta concentração de particulados, respectivamente (AKHBARIZADEH et al., 2021). Na Turquia, concentrações de 0,26 a 12,9 itens m⁻³ foram reportadas por Kaya e colaboradores (2018), em um terminal localizado na entrada de uma Universidade (TUNAHAN KAYA; YURTSEVER; ÇİFTÇİ BAYRAKTAR, 2018). Shruti e colaboradores (2022) quantificaram concentrações

similares às determinadas neste trabalho no México, $0,205 \pm 0,061$ e $0,110 \pm 0,055$ itens m^{-3} em amostras de material particulado grosso (MP_{10}) e fino ($MP_{2,5}$), respectivamente (SHRUTI et al., 2022). No Brasil, em um estudo conduzido no maior centro médico da América Latina, em São Paulo, foram quantificadas concentrações de microplásticos de 0,0 a 24,02 itens m^{-3} , o qual também contém a concentração determinada neste trabalho (AMATO-LOURENÇO et al., 2022a). Por outro lado, nos Estados Unidos, a média de concentração foi maior que a determinada em São Carlos, concentrações de $5,6 \pm 3,2$ fragmentos m^{-3} em ambiente externo (GASTON et al., 2020). Maiores concentrações também já foram reportadas em um estudo conduzido em uma cidade costeira no leste chinês, concentração média de 189 ± 85 itens m^{-3} , e em cinco megacidades chinesas: Pequim, Tianjin, Xangai, Nanjing e Hangzhou, concentrações variando entre 104 e 650 itens m^{-3} , com média de 282 ± 127 itens m^{-3} (LIAO et al., 2021; ZHU et al., 2021a). Na Alemanha, em três cidades ao longo do rio Weser foram reportadas concentrações de 121, 37 e 115 itens m^{-3} (KERNCHEN et al., 2022).

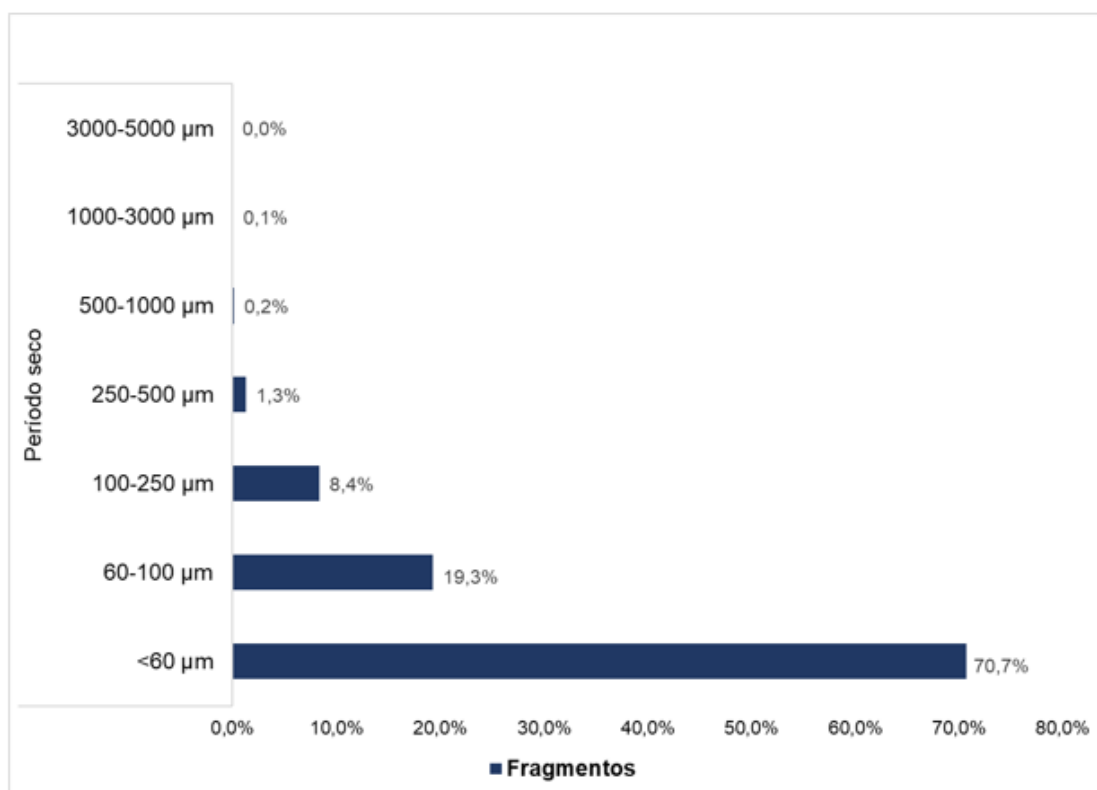
Os fatores que influenciam a concentração de microplásticos na atmosfera ainda não estão bem definidos. No entanto, densidade populacional, localização do amostrador, fatores climáticos e métodos de análise são já foram citados como fatores importantes.

Como pode ser observado (FIGURA 5.3) apenas fragmentos foram determinados nestas amostras coletadas ativamente. Este comportamento pode ser explicado devido ao próprio sistema de amostragem e à localização do amostrador. A amostragem foi conduzida na área de serviço da escola Álvaro Guião, que fica entre duas ruas da cidade com elevado tráfego veicular, o qual além de ser um emissor de fragmentos plásticos, por meio do desgaste de pneus e betume, possui também um papel relevante na ressuspensão de particulado depositado (ABBASI et al., 2019; EVANGELIOU et al., 2022). Ademais, outros estudos que utilizaram amostragem ativa também observaram maiores proporções de fragmentos em relação às fibras. Liao e colaboradores (2021), reportaram que dos MPs quantificados em Wenzhou (China), $89,6 \pm 2,3\%$ eram fragmentos (LIAO et al., 2021). No Irã, 63% dos MPs presentes no material particulado fino ($MP_{2,5}$) foram fragmentos, seguido por fibras (27%) e filmes (10%) (AKHBARIZADEH et al., 2021).

5.3.1.2 Tamanho e cor

Os fragmentos microplásticos observados nas amostras coletadas utilizando amostrador ativo foram distribuídos em todas as seguintes faixas de tamanho estudadas, exceto a maior que 3000 μm (FIGURA 5.4).

FIGURA 5.4 - Distribuição de tamanho dos microplásticos amostrador ativamente.



Fonte: autoria própria

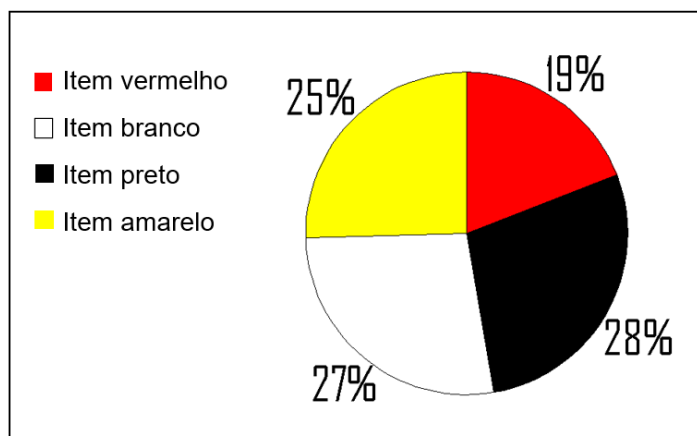
Majoritariamente os fragmentos MPs foram menores que 60 μm , $70,7 \pm 9,2\%$, e as proporções diminuindo com o aumento do tamanho. Mais de 99% MPs caracterizados estão na faixa de até 500 μm . Estudos conduzidos ao longo do globo caracterizaram fragmentos em diversas faixas de tamanho, principalmente as menores, semelhantes às obtidas nesse trabalho. Na Alemanha, ao longo do curso do rio Weser, 79% dos MPs determinados foram menores que 10 μm (KERNCHEN et al., 2022), já em Xangai, mais de 50% dos MPs possuem tamanho entre 23 e 500 μm (LIU et al., 2019b). Em Wenzhou, o tamanho variou de 5 a 1.794 μm (LIAO et al.,

2021); em cinco megacidades chinesas, de 5,9 a 1475,3 μm (ZHU et al., 2021a); na Turquia, entre 50 e 500 μm (TUNAHAN KAYA; YURTSEVER; ÇIFTÇI BAYRAKTAR, 2018) e no Brasil, os fragmentos variaram de 50,12 a 877,09 μm , com média de 110,23 \pm 4,20 μm (AMATO-LOURENÇO et al., 2022a).

Com relação a cor, os fragmentos determinados foram majoritariamente pretos (28%), seguidos por brancos (27%), amarelos (25%) e vermelhos (19%), conforme demonstrado na

FIGURA 5.5. Não foram observados fragmentos azuis e verdes. Comparando os outros estudos foram observadas grandes variabilidades de cores. Fragmentos pretos e cinzas foram os mais abundantes no trabalho de Abbasi e colaboradores (2023), entre 60 e 70% dos MPs caracterizados (ABBASI et al., 2023). Akhbarizadeh e colaboradores (2021) reportaram a predominância de MPs brancos/transparentes (39%), seguidos por pretos (21%), vermelhos (20%) e outros (20%), enquanto Kernchen e colaboradores (2022) obtiveram 82% de partículas brancas (AKHBARIZADEH et al., 2021; KERNCHEN et al., 2022).

FIGURA 5.5 - Distribuição de cores dos fragmentos microplásticos identificados nas amostras coletadas com sistema ativo.



Fonte: autoria própria

5.3.2 Amostragem passiva

5.3.2.1 Ambiente externo

5.3.2.1.1 Concentração

Cabe destacar que um branco foi caracterizado quimicamente, a fim de eliminar possíveis contaminações. No branco foram determinadas as composições de três fragmentos amarelos, seis fragmentos brancos e uma fibra branca, os quais foram subtraídos das amostras P4, P5 e P6, individualmente.

As concentrações de fragmentos MPs nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando sistema passivo variaram de 0,00 a 62,51 itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (FIGURA 5.6). No período seco, foi determinada uma concentração média de fragmentos de $38,69 \pm 20,89$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$, e no período chuvoso a média foi de $25,63 \pm 25,51$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Para as fibras, no período seco, a média foi de $1,26 \pm 0,88$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$, e no período chuvoso a concentração média foi de $0,29 \pm 0,51$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Embora os valores das medianas no período seco tenham sido superiores, não foram verificadas diferenças estatisticamente significativas entre os períodos (teste de Wilcoxon-Mann-Whitney; $\alpha = 0,1$; p-Valor = 0,331 e 0,188, para fragmentos e fibras), o que pode ser devido à grande amplitude nas concentrações determinadas. Variação sazonal foi observada no hemisfério norte, com maiores concentrações entre março e maio e dezembro e fevereiro (primavera e inverno, respectivamente) em relação ao período compreendido entre junho e novembro (verão e outono) (HUANG et al., 2021). Variação sazonal também foi observada quando comparados os períodos seco e chuvoso (ROBLIN et al., 2020; SU et al., 2020; WANG et al., 2020). Durante o período chuvoso, a deposição de MPs dobrou em relação ao período seco em um estudo realizado no mar Báltico, sendo que, fatores como velocidade dos ventos e umidade também influenciaram neste comportamento (SZEWC; GRACA; DOŁĘGA, 2021). Por outro lado, em outros estudos realizados em Paris, França, e Ho Chi Minh, Vietnã, não foram observadas relações entre as concentrações de MPs na atmosfera e a média de precipitação diária e/ou a precipitação acumulada (DRIS et al., 2016; TRUONG et al., 2021).

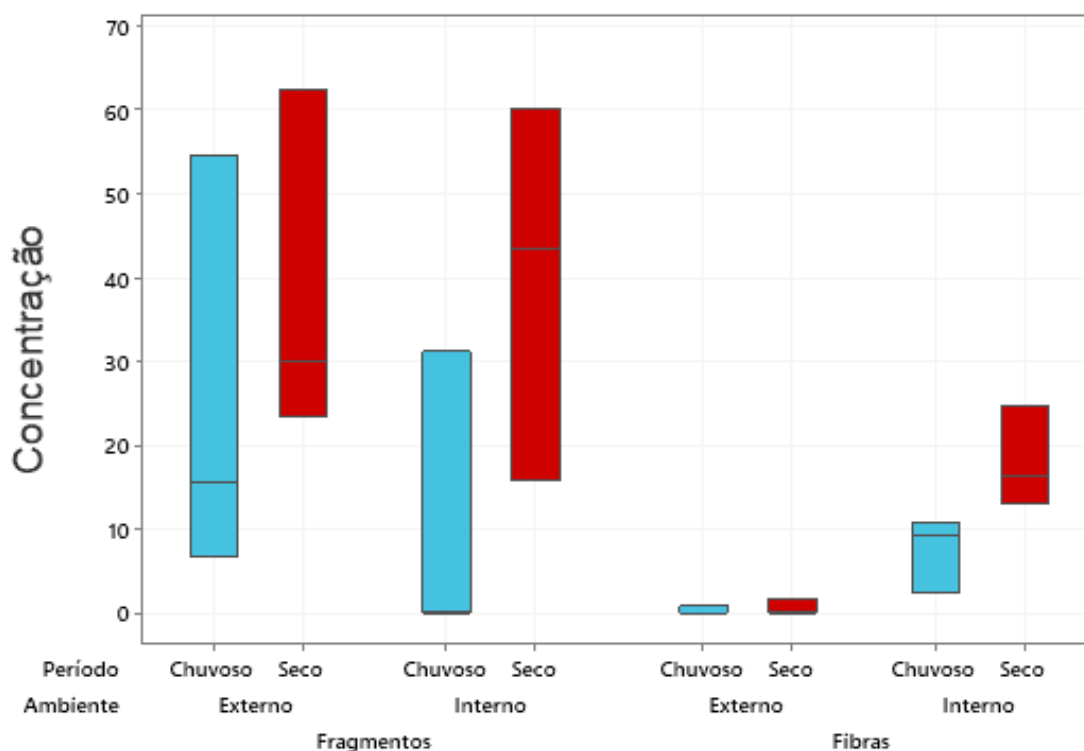
Além disso, a concentração de fragmentos em relação à de fibras, apresentou diferença estatisticamente significativa, sendo maior em ambos períodos (*teste de*

Wilcoxon-Mann-Whitney - $\alpha = 0,1$; período chuvoso: p-Valor = 0,040, período seco: p-Valor = 0,038).

De fato, as concentrações são, em geral, influenciadas por fatores antrópicos, densidade populacional, localização, condições meteorológicas e topografia dos sítios amostrais, incluindo a presença de prédios (ENYOH et al., 2019). Entretanto, cabe destacar que, apesar da concentração microplástica ter sido maior, no geral, no período seco, a distribuição e a variação temporal na concentração dos MPs ainda não foi compreendida (KNOBLOCH et al., 2021).

Para este sistema de amostragem, os fragmentos foram majoritários, mesmo comportamento observado na amostragem ativa (FIGURA 5.6).

FIGURA 5.6 - Boxplot com dados de concentração obtidos para as amostragens passivas externas e internas, separadas por morfologia.



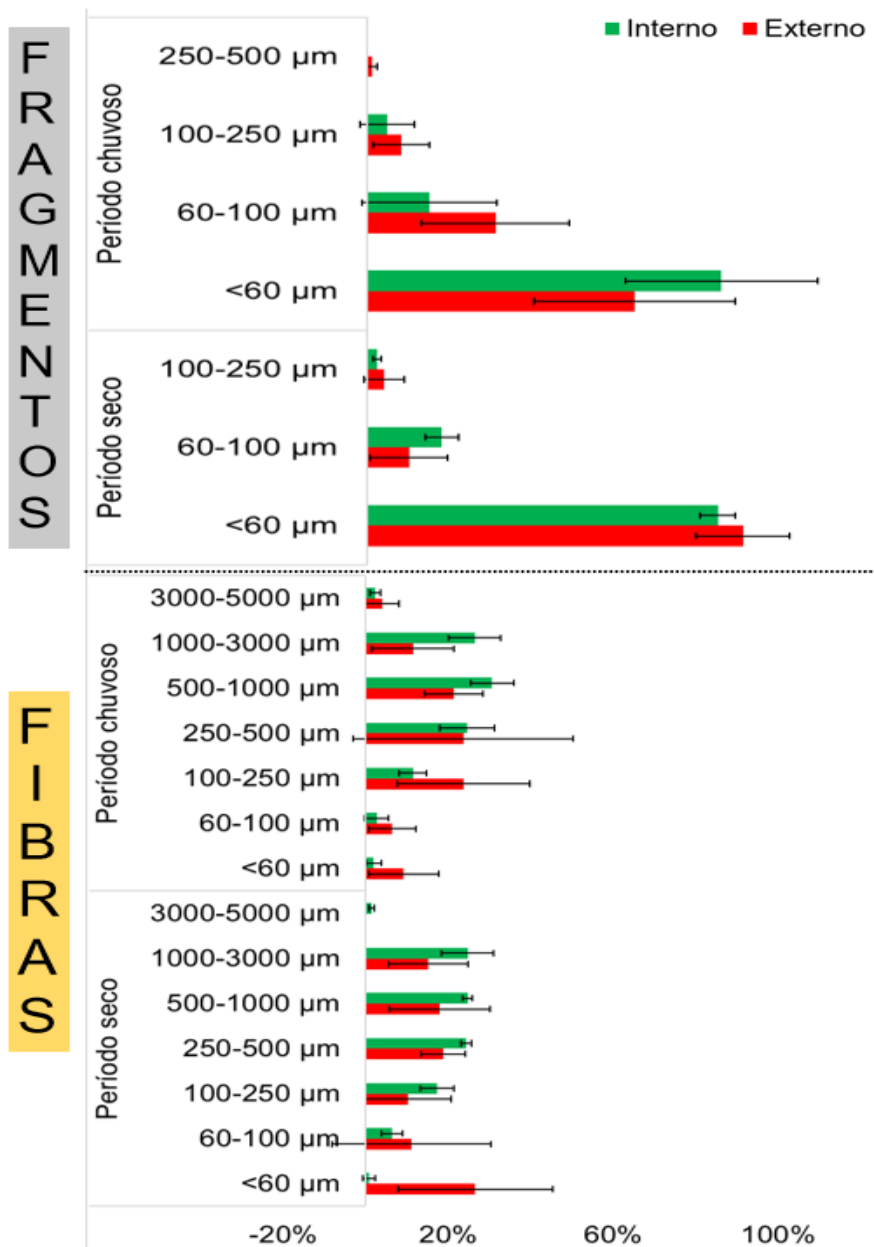
Fonte: autoria própria

As concentrações de MPs determinadas neste trabalho, principalmente a de fragmentos, foram concordantes com as obtidas em outros trabalhos que analisaram deposição total. Estudos realizados na China reportaram a presença de 36 ± 7 itens $m^{-2} dia^{-1}$ em Dongguan e entre 51 e 178 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na atmosfera de Guangzhou, com média de 114 ± 40 itens $m^{-2} dia^{-1}$ (CAI et al., 2017; HUANG et al., 2021). Em estudos realizados na Europa foram reportados 275 e 99 ± 85 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na Alemanha, e 59 ± 32 e 712 ± 162 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na Inglaterra, para MPs não-fibrosos e fibrosos, respectivamente, 12 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na Irlanda, 10 ± 8 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na Polônia e 110 ± 96 itens $m^{-2} dia^{-1}$ na França (DRIS et al., 2016; KERNCHEM et al., 2022; KLEIN; FISCHER, 2019; ROBLIN et al., 2020; SZEWC; GRACA; DOŁĘGA, 2021; WRIGHT et al., 2020). No Brasil, na cidade de São Paulo, a concentração média de MPs depositada, deposição total foi de $123,20 \pm 47,09$ itens $m^{-2} dia^{-1}$ (AMATO-LOURENÇO et al., 2022b).

5.3.2.1.2 Tamanho e cor

Nas amostras coletadas em ambiente externo utilizando amostrador passivo novamente o tamanho majoritário para os fragmentos MPs foi menor que 60 μm , com $61,1 \pm 23,0\%$ no período chuvoso e $86,1 \pm 10,5\%$ no período seco (FIGURA 5.7). O mesmo comportamento observado para a amostragem ativa foi obtido para a passiva, com diminuição da proporção com o aumento do tamanho, porém enquanto no período chuvoso fragmentos de até 3.000 μm estavam presentes, assim como na amostragem ativa, no período seco fragmentos de até 500 μm foram verificados (FIGURA 5.7). As fibras se distribuíram mais uniformemente nas diversas faixas de tamanhos, sendo a fração majoritária de 250–500 μm no período chuvoso com $52,6 \pm 26,7\%$ dos MPs nessa faixa e menor que 60 μm no período seco, com $29,1 \pm 16,7\%$ dos MPs nessa faixa (FIGURA 5.7).

FIGURA 5.7 - Distribuição de tamanho, por morfologia, dos MPs amostrados passivamente em ambiente interno (■) e externo (■).

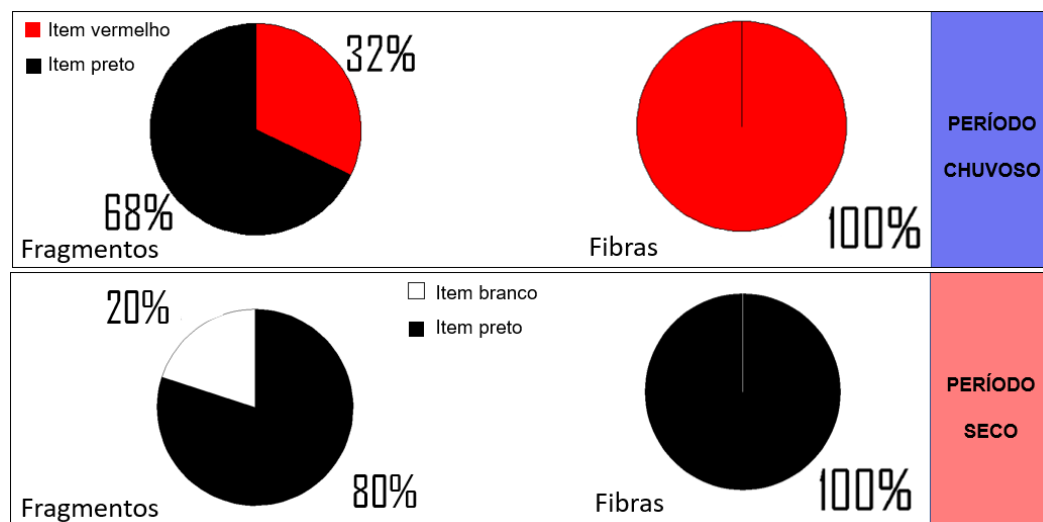


Fonte: autoria própria

Em outros estudos, os fragmentos apresentaram majoritariamente tamanhos entre 50 e 200 µm (HUANG et al., 2021), enquanto as fibras variaram de 50 a 5.000 µm (DRIS et al., 2016; WRIGHT et al., 2020; SZEWC; GRACA; DOŁĘGA, 2021; ROBLIN et al., 2020 e CAI et al., 2017).

Os fragmentos observados foram majoritariamente pretos, independente do período do ano, seguidos por vermelhos e brancos, conforme demonstrado na FIGURA 5.8. Já as fibras foram majoritariamente pretas no período seco e vermelhas no chuvoso (FIGURA 5.8).

FIGURA 5.8 - Proporção das cores dos microplásticos determinados nas amostras externas coletadas passivamente.



Fonte: autoria própria

5.3.2.2 Ambiente interno

5.3.2.2.1 Concentração

Nas análises das amostras coletadas em ambiente interno, assim como realizado em ambiente externo, um branco foi caracterizado quimicamente. Nele foram determinados três fragmentos pretos, seis fragmentos brancos e uma fibra branca, os quais foram subtraídos das amostras P4, P5 e P6, individualmente.

As concentrações de fragmentos MPs nas amostras coletadas no interior da escola utilizando sistema passivo (de 0,00 a 60,16 itens m⁻² dia⁻¹ – FIGURA 5.6) não apresentaram diferença estatística significativa em relação a amostragem no ambiente externo (*teste de Wilcoxon-Mann-Whitney*; $\alpha = 0,1$; p-Valor = 0,809 e 0,500, para os períodos chuvoso e seco, respectivamente). No período seco, foi determinada

uma concentração média de fragmentos de $39,84 \pm 22,43$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$, e no período chuvoso a média foi de $10,52 \pm 17,95$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Para as fibras, no período seco a média foi de $18,08 \pm 6,09$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$, e no período chuvoso a concentração média foi de $7,56 \pm 4,55$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (FIGURA 5.6), valores maiores e estatisticamente significativos (*teste de Wilcoxon-Mann-Whitney*; $\alpha = 0,1$; p-Valor = 0,038 e 0,040, para os períodos chuvoso e seco, respectivamente) que os determinados nas amostras coletadas no exterior da escola.

Os resultados foram similares aos relatados por Cui e colaboradores (2022), que analisaram diferentes casas e determinaram concentrações de $86,16 \pm 36,52$, $78,84 \pm 28,76$, $88,88 \pm 39,22$ e $96,37 \pm 23,13$ itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (CUI et al., 2022). Além disso, os resultados obtidos em São Carlos estão na faixa de concentração determinada no estudo que analisou poeira coletada em uma residência na Austrália, 2 e 6169 fibras itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (SOLTANI; TAYLOR; WILSON, 2021). No entanto, foram menores que os reportados por Zhang e colaboradores (2020), a concentração variou de 2100 a 29000 itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ em um dormitório, 600 a 4500 itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ em um escritório e 500 a 6000 itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ em um corredor (ZHANG et al., 2020a); e em um estudo que analisou a deposição em 20 residências, concentração média foi de 1414 ± 1022 itens $m^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (JENNER et al., 2021).

Ao contrário do observado em ambiente externo, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas na concentração entre fragmentos e fibras, em ambos períodos (*teste de Wilcoxon-Mann-Whitney* - $\alpha = 0,1$; período chuvoso: p-Valor = 0,809, período seco: p-Valor = 0,191), embora, na maioria dos estudos realizados em ambientes internos, fibra seja a morfologia determinada majoritariamente (ASLAM; QADIR; AHMAD, 2022; JENNER et al., 2021; SOLTANI; TAYLOR; WILSON, 2021; ZHANG et al., 2020a).

Para o ambiente interno, as concentrações no período seco foram maiores estatisticamente que no chuvoso tanto para fibras, como para fragmentos (*teste de Wilcoxon-Mann-Whitney* - $\alpha = 0,1$; fragmento: p-Valor = 0,095, fibras: p-Valor = 0,040).

Variações sazonais nas concentrações de MPs em ambientes internos também foram observadas em outros estudos, com concentrações maiores no período seco em relação ao período chuvoso (DRIS et al., 2017; JENNER et al., 2022). Uso de ar-

condicionado, número de pessoas no ambiente e ventilação natural são fatores relatados como possíveis causas de aumento ou diminuição na concentração de MPs em ambientes internos (ZHANG et al., 2020a). O uso de roupas de frio nos meses de inverno foi relatado como um fator de aumento de MPs no estudo conduzido por Zhang e colaboradores (2020) (ZHANG et al., 2020a). Dris e colaboradores (2017) relataram que, ao analisar MPs aerotransportados internamente, observou-se que o número e o fluxo de pessoas no ambiente influenciam diretamente a taxa de deposição (DRIS et al., 2017). Foi observado também que a maior taxa de deposição ocorreu em áreas com pouca ventilação (DRIS et al., 2017).

Portanto, a sazonalidade observada na concentração dos MPs nas amostras coletadas em São Carlos em ambiente interno foi associada principalmente ao uso de roupas de inverno e pouca ventilação, fatores diretamente relacionados ao período no qual quantificou-se as maiores concentrações.

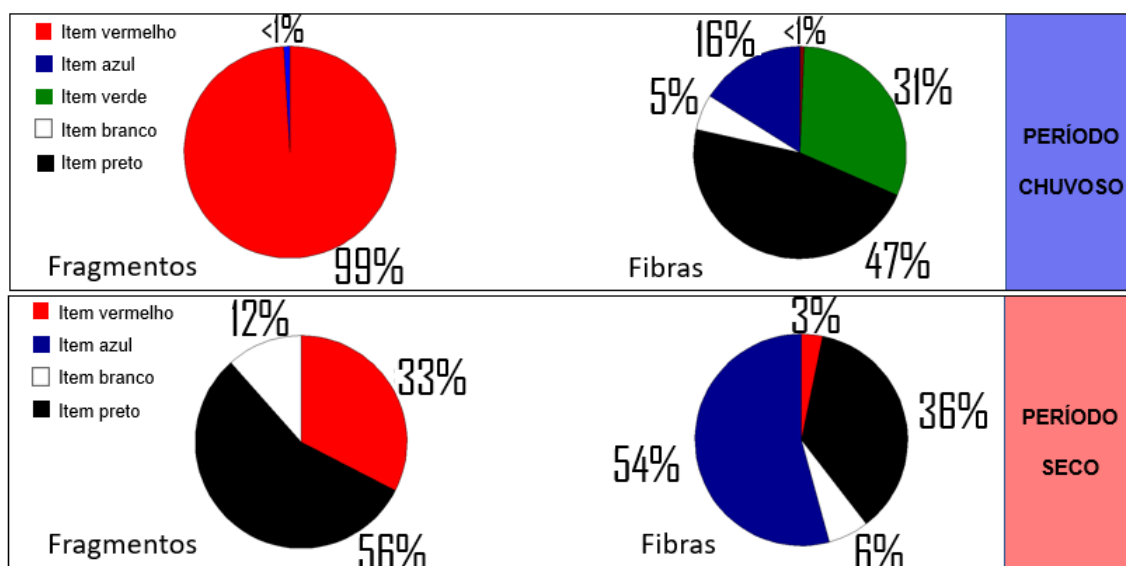
5.3.2.2.2 Tamanho e cor

Nas amostras coletadas em ambiente interno novamente o tamanho majoritário para os fragmentos MPs foi menor que 60 μm , com $80,9 \pm 21,9\%$ no período chuvoso e $80,1 \pm 4,0\%$ no período seco (FIGURA 5.7), e com o aumento do tamanho, ocorreu diminuição da proporção até a sua ausência (FIGURA 5.7). As fibras, assim como na amostragem passiva externa, se distribuíram mais uniformemente nas diversas faixas de tamanhos, sendo que entre 70 e 83% das fibras determinadas apresentaram tamanho na faixa de 250 a 3000 μm . No período chuvoso, uma maior fração foi caracterizadas na faixa compreendida entre 250 e 3000 μm , $81,7 \pm 3,1\%$, enquanto no período seco, $73,9 \pm 0,2\%$ das fibras foram caracterizadas nessa faixa (FIGURA 5.7).

A faixa de tamanho observada em outros trabalhos que realizaram amostragens passivas em ambientes internos foi diversa, com MPs com média de 50 μm (VIANELLO et al., 2019), $58,6 \pm 55 \mu\text{m}$ (GASTON et al., 2020), 90% entre 5–250 μm (JENNER et al., 2021), 500–1000 μm (NEMATOLLAHI et al., 2022) e 80% entre 50–2000 μm (ZHANG et al., 2020a).

Os fragmentos apresentaram coloração com o mesmo padrão observado em ambiente externo, com fragmentos pretos majoritariamente, seguidos por vermelhos e brancos, a diferença é que neste caso foram determinados fragmentos azuis (FIGURA 5.9). As fibras apresentaram maior variabilidade de coloração, sendo determinadas fibras azuis, pretas, brancas, vermelhas e verdes, enquanto no ambiente externo, as fibras quantificadas foram exclusivamente pretas e vermelhas (FIGURA 5.9).

FIGURA 5.9 - Proporção das cores dos microplásticos observados nas amostras internas coletadas passivamente.



Fonte: autoria própria

As diferenças observadas podem ser explicadas ao analisar a principal fonte emissora de fibras: as roupas. Em ambiente interno, a circulação de ar é muito menor, sendo então mais propício que fibras de roupas se depositem com maior frequência, gerando a maior variabilidade nas cores.

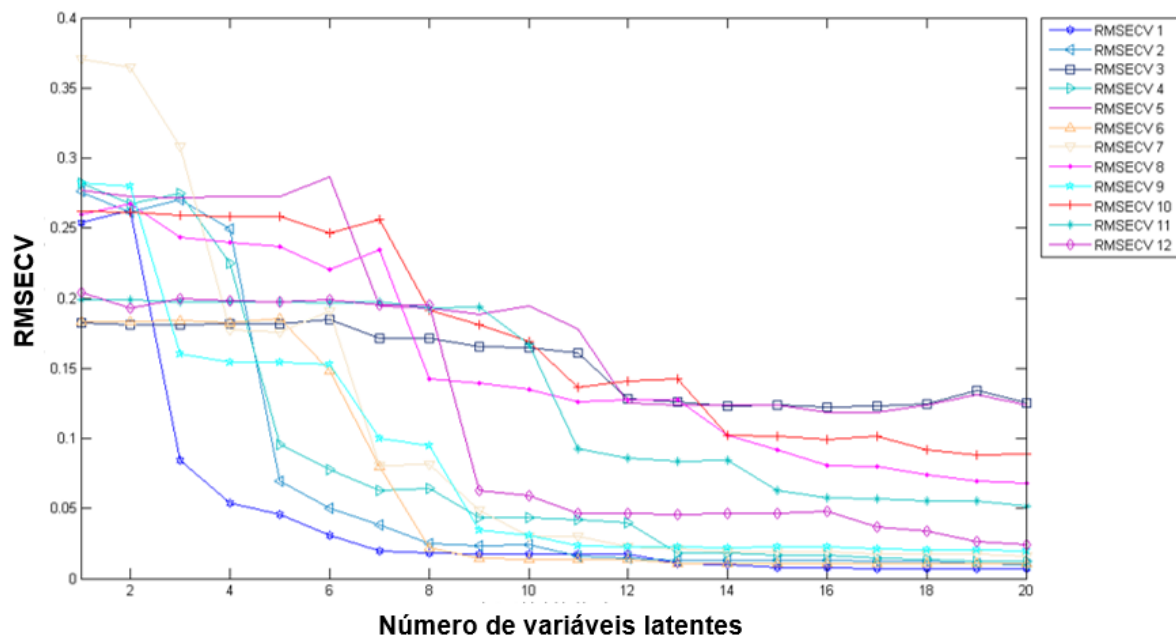
5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

5.4.1 Modelo quimiométrico

Para a caracterização química dos microplásticos, um modelo de Análise Discriminante por Mínimos Quadrados parciais foi construído. Para a construção desse modelo de predição, uma biblioteca foi gerada com os espectros de 12 materiais previamente conhecidos, como mostrado na

TABELA 4.3. Para a escolha do número de Variáveis Latentes (VLs) do modelo foi analisado o Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada (RMSECV), a seletividade e a especificidade de predição e o erro de predição. A relação entre o RMSECV e o número de Variáveis Latentes pode ser observada na FIGURA 5.10. As Variáveis Latentes do modelo foram escolhidas de acordo com o menor RMSECV possível (VEHTARI; GELMAN; GABRY, 2017). 11 VLs foram selecionadas, as quais explicaram 88,48% da variância encontrada nas amostras de predição. Ademais, a partir de 11 variáveis, os RMSECV ficaram praticamente constantes nos seus menores valores, com raras exceções. O RMSECV geral resultante foi $7,36 \pm 6,16\%$. Considerando-se o número de classes do modelo, assim como a diferença nos espectros dos diferentes materiais, o erro foi considerado aceitável (BERTOLDI et al., 2021). Outros detalhes para análise da aplicabilidade do modelo com 11 Variáveis Latentes podem ser observados na TABELA 5.4

FIGURA 5.10 - Erro Quadrático Médio de Validação Cruzada (RMSECV) pelo número de Variáveis Latentes escolhida.



Fonte: autoria própria

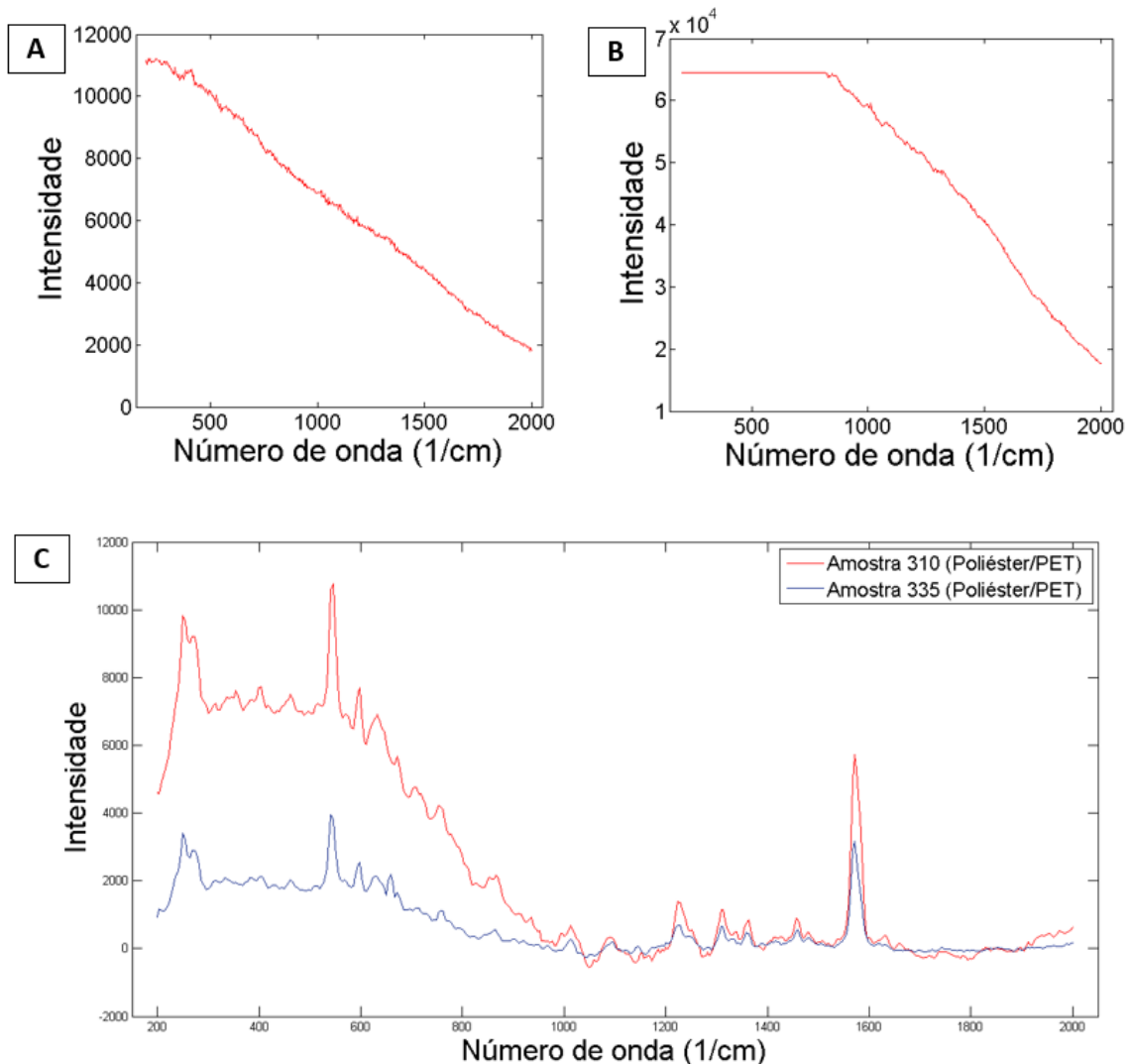
TABELA 5.4 - Sensibilidade, especificidade, erro de predição e RMSECV por classe modelada pelo modelo PLS-DA com validação cruzada *Leave-One-Out* utilizando 11 Variáveis Latentes.

	PS	PC	PET	PLA	Poliéster	PP
Sensibilidade	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Especificidade	100,0%	100,0%	98,2%	100,0%	95,3%	100,0%
Erro de predição	0,0%	0,0%	0,9%	0,0%	2,3%	0,0%
RMSECV	1,8%	1,6%	16,1%	4,2%	17,8%	1,4%
	PU	PE	PEG	Etileno-octeno	EVA	Filtro MCE
Sensibilidade	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Especificidade	100,0%	96,9%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Erro de predição	0,0%	1,6%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
RMSECV	3,0%	12,6%	2,4%	13,7%	9,3%	4,6%

Fonte: autoria própria

Antes de aplicar o modelo nas amostras coletadas em São Carlos, foi realizada uma análise de todos os espectros gerados. Foram excluídos os que não apresentaram bandas (FIGURA 5.11A) e aqueles que apresentaram somente fluorescência (FIGURA 5.11B), para evitar que o modelo PLS-DA construído, eventualmente, classificasse essas amostras como pertencentes a alguma das classes modeladas. Os demais espectros, os quais apresentaram bandas bem definidas, foram submetidos ao modelo de predição (FIGURA 5.11C).

FIGURA 5.11 - Exemplos de espectros obtidos para as amostras e que foram descartados por (A) não apresentaram bandas e (B) apresentaram somente fluorescência; ou (C) foram utilizados para determinação da composição da amostra por meio do modelo de predição

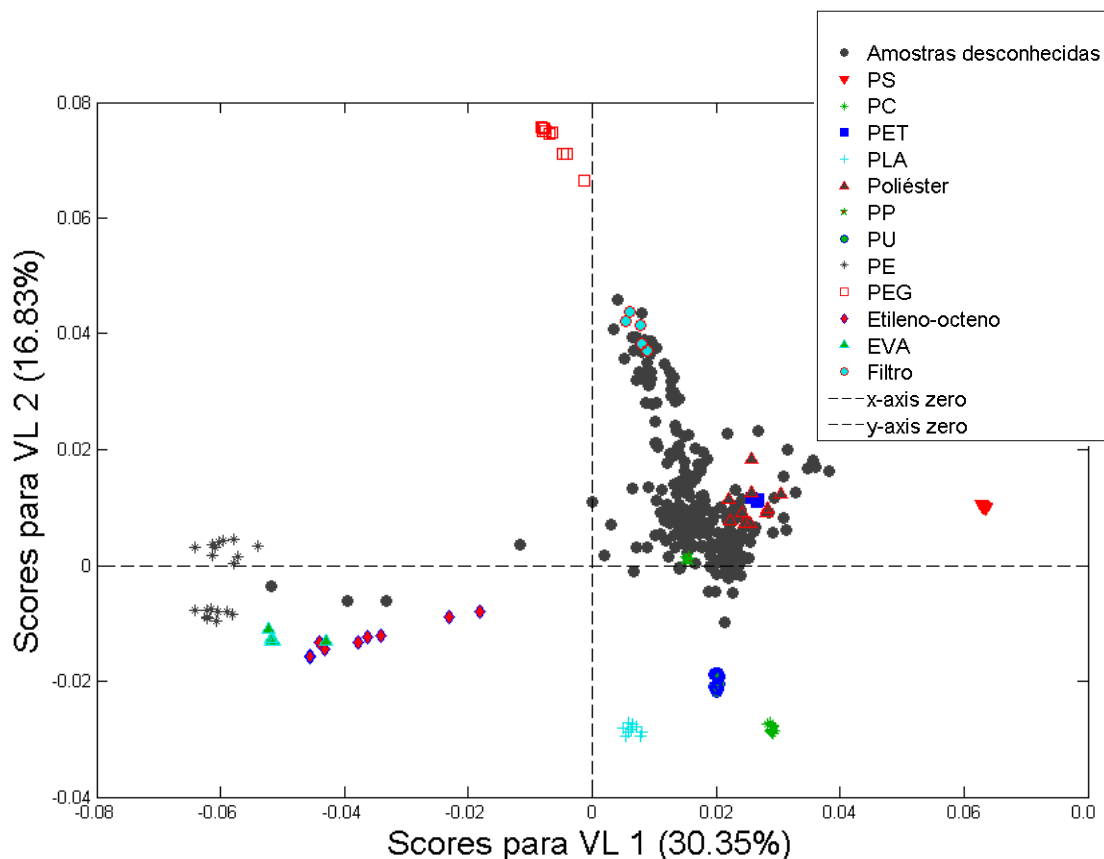


Fonte: autoria própria

Do total de 1.014 espectros adquiridos, como mostrado na TABELA 4.4, 744 foram descartados após a inspeção e 270 foram analisados quimiometricamente pelo modelo PLS-DA (Apêndice B). Este elevado número de espectros excluídos foi devido à presença de matéria orgânica não degradada e, provavelmente, fibras de algodão. Dos 270, 160 foram classificados pelo modelo, sendo 97 poliésteres (61%), 37 fragmentos e/ou fibras oriundas do filtro MCE (23%), 19 EVA (12%), 4 PE (3%) e 1 PET, PEG e Etileno-Octeno (1%, cada). Os que não foram classificados após inserção no modelo foram atribuídos a sinais de materiais naturais ou sintéticos não modelados.

O gráfico de *Scores* (FIGURA 5.12) gerado pelo modelo evidencia um agrupamento denso das amostras, as partículas analisadas quimicamente (270 amostras, no total), em torno das classes 3 (■ – PET), 5 (▲ – Poliéster), 11 (▲ – EVA) e 12 (● – Filtro) indicando que muitas delas pertencem a essas classes. Outras amostras foram agrupadas próximas às classes 8 (* – PE), 9(□ – PEG) e 10 (◆ – Etileno-Octeto).

FIGURA 5.12 - Gráfico de Scores da Variável Latente 1 (VL1) versus a Variável Latente 2 (VL2).

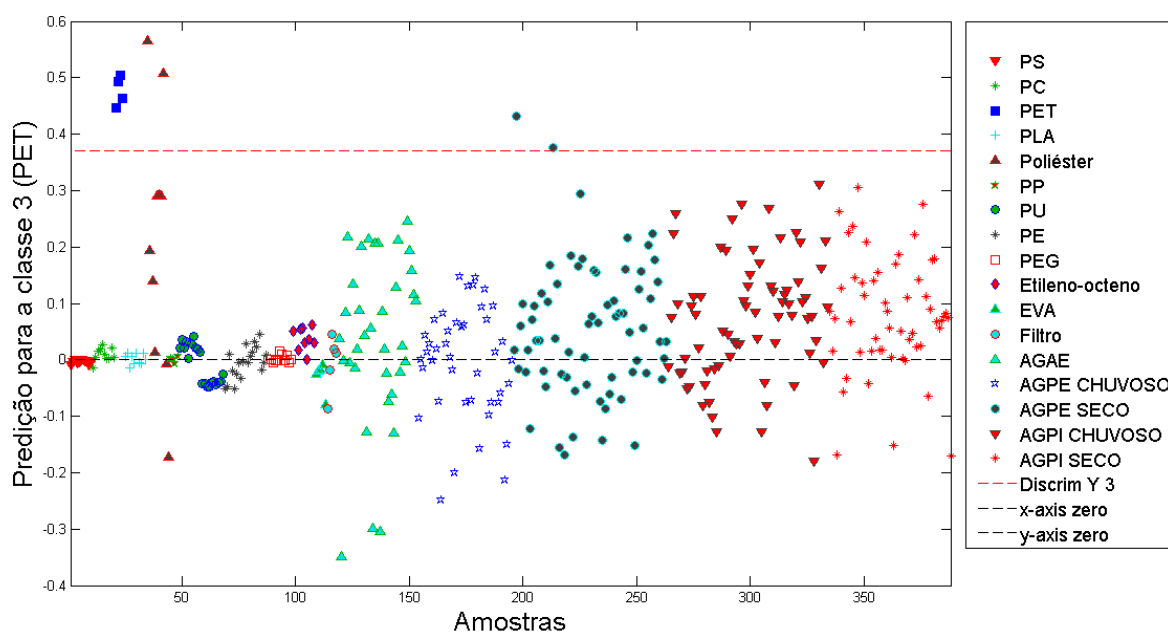


Na predição da composição gerada pelo modelo PLS-DA foram utilizados os gráficos de predição de cada classe gerados pelo pacote PLS Toolbox. A biblioteca e as amostras foram dispostas de forma sequencial, de 1 a 118 - biblioteca, e 119 a 388 - amostras. Para ser classificada em determinada classe, a amostra deve ultrapassar a linha discriminante, representada pela linha pontilhada vermelha nas FIGURA 5.13 – FIGURA 5.19, que representa o limite de predição do modelo para a classe.

É possível observar que as partículas analisadas presentes nas amostras foram classificadas em uma das seguintes sete classes: PET, Poliéster, PE, PEG, Etileno-Octeno, EVA e Filtro, dentre as 12 classes estudadas. Em caso de multi-classificação, ou seja, o modelo atribuir a uma determinada amostra mais de uma classe, foi selecionada a classe para a qual a amostra possuía maior probabilidade de

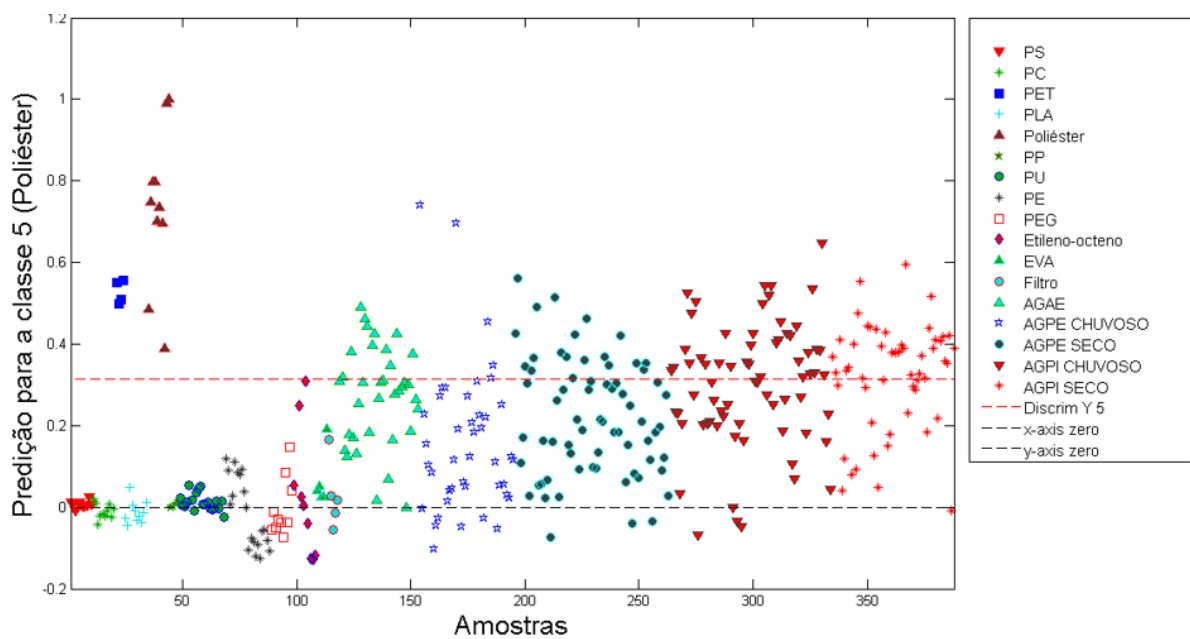
pertencimento. Os dados da probabilidade de predição, também foram gerados pelo pacote PLS Toolbox.

FIGURA 5.13 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 3 (■ – PET), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 3.



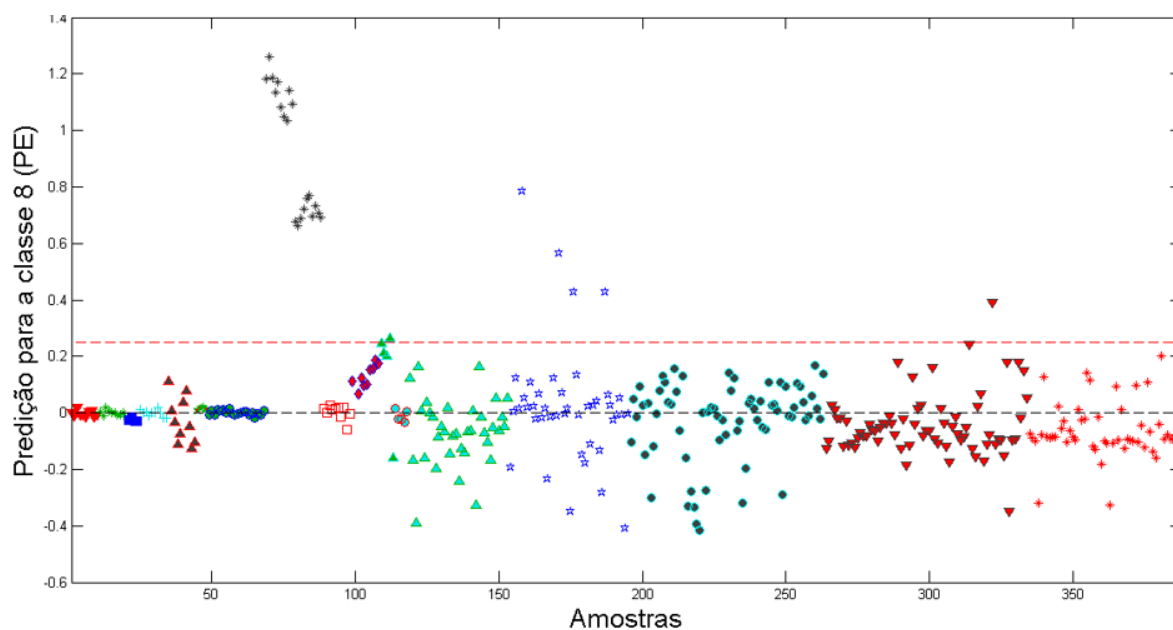
Fonte: autoria própria

FIGURA 5.14 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 5 (▲ – Poliéster), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (---) de pertencimento à classe 5. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.



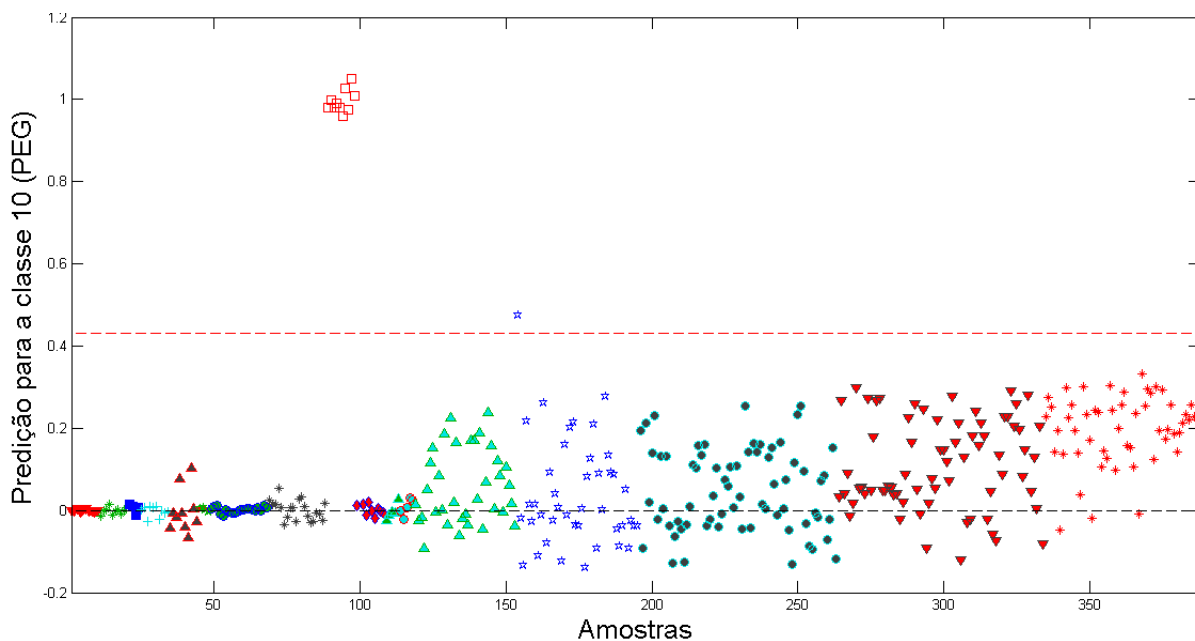
Fonte: autoria própria

FIGURA 5.15 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 8 (* – PE), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 8. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.



Fonte: autoria própria

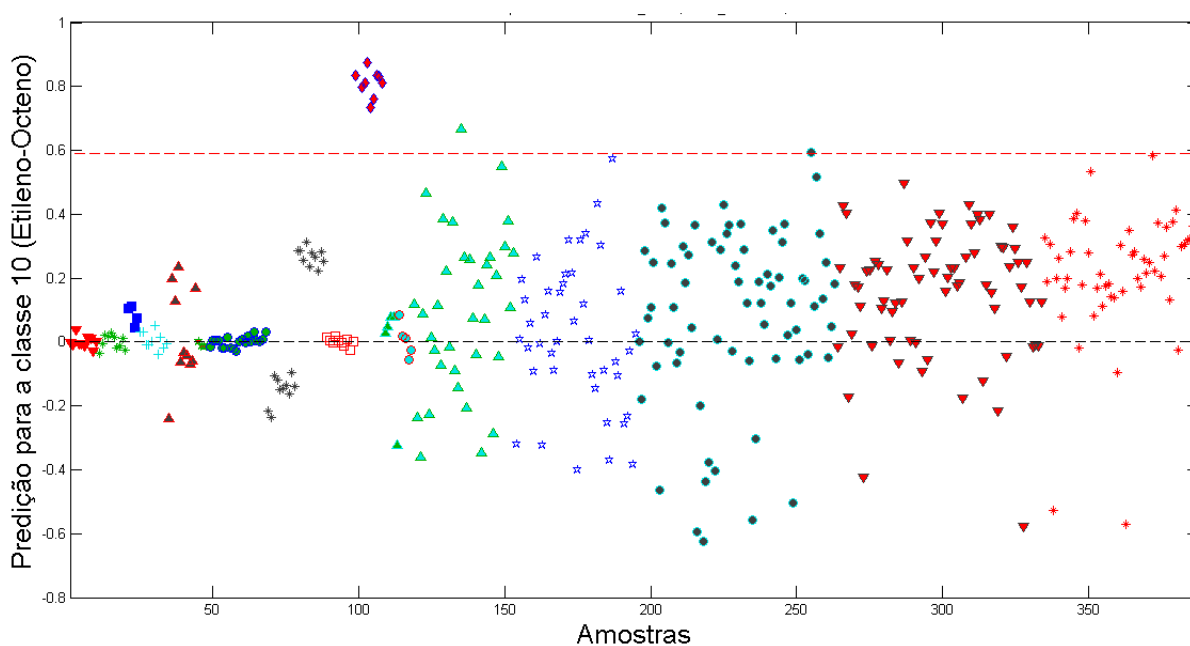
FIGURA 5.16 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 9 (□ – PEG), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 9. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.³



Fonte: autoria própria

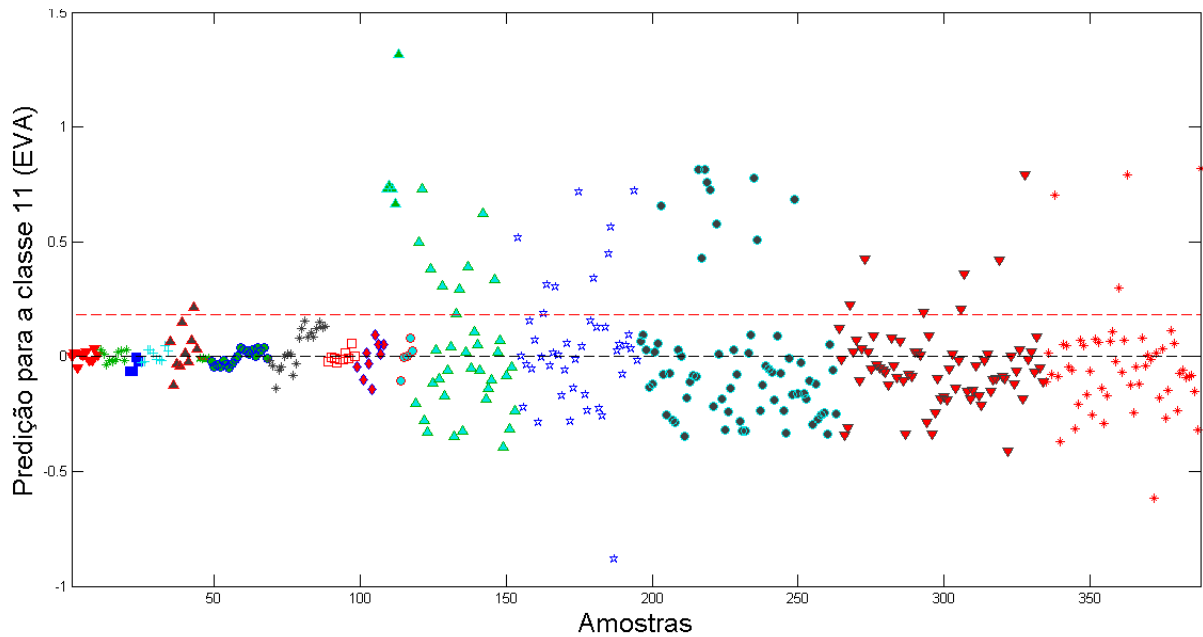
³ Uma amostra foi classificada como PEG (amostra 154 – Fragmento branco), entretanto, ao subtrair os itens sintéticos determinados no branco, não foram mais observados fragmentos brancos em ambiente externo no período chuvoso (AGPE P4 a P6). Dessa forma, não foram determinados itens compostos por PEG, motivo pelo qual PEG não está presente nas figuras referentes à caracterização química.

FIGURA 5.17 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 10 (◆ – Etileno-Octeto), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 10. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.



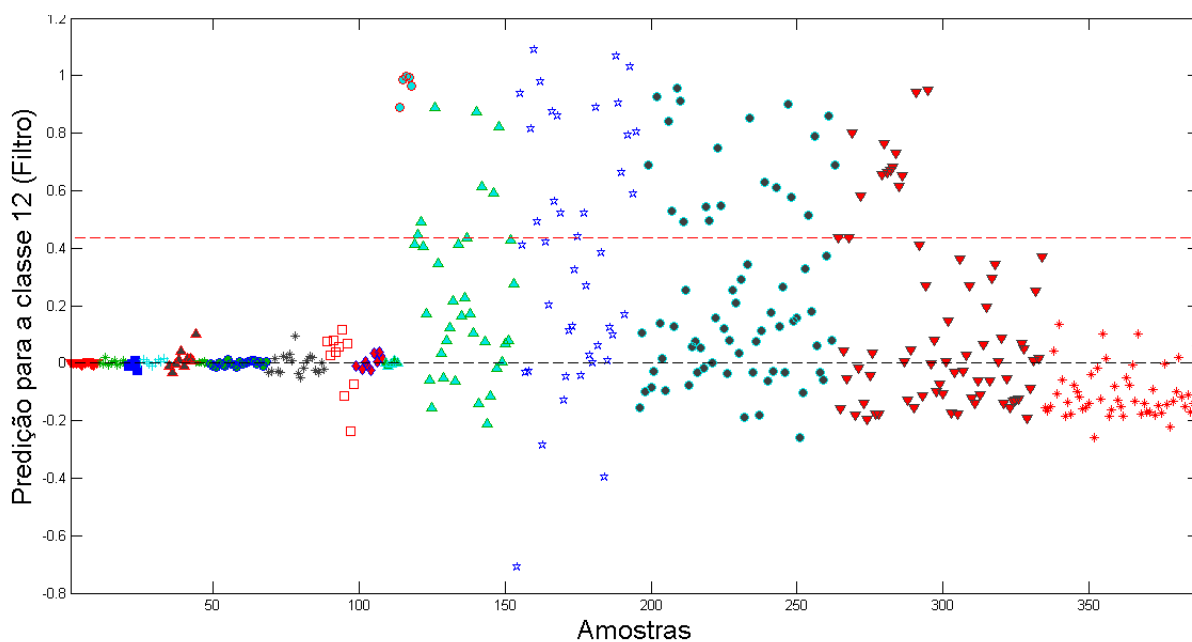
Fonte: autoria própria

FIGURA 5.18 - Gráfico de predição gerados pelo modelo PLS-DA para a classe 11 (▲ – EVA, e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 11. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.



Fonte: autoria própria

FIGURA 5.19 - Gráfico de predição gerado pelo modelo PLS-DA para a classe 12 (●) – Filtro), e as amostras coletadas em São Carlos de forma ativa no período seco no exterior da escola AGAE (▲), de forma passiva no período chuvoso no exterior da escola - AGPE CHUVOSO (☆), de forma passiva no período seco no exterior da escola - AGPE SECO (●), de forma passiva no período chuvoso no interior da escola - AGPI CHUVOSO (▼) e de forma passiva no período seco no interior da escola - AGPI SECO (*), e a linha discriminante (— — —) de pertencimento à classe 12. A legenda é a mesma da FIGURA 5.14.



Fonte: autoria própria

O número de cada partícula (119 a 388), assim como sua morfologia e cor estão disponíveis no apêndice B.

O percentual de composição química discriminado pelo modelo PLS-DA pode ser observado na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 - Percentual de composição química para os MPs coletados em São Carlos em ambiente interno e externo, sendo PET (classe 3), Poliéster (classe 5), PE (classe 8), PEG (classe 9), Etileno-Octeno (classe 10) e EVA (classe 11). Também está incluída a classe 12, do filtro MCE.

Sítio amostral	Amostras classificadas	PET (%)	Poliéster (%)	PE (%)	PEG (%)	Etileno-Octeno (%)	EVA (%)	Filtro MCE (%)
Ativo externo (AGAE)	23	0%	57%	0%	0%	4%	26%	13%
Passivo externo - período chuvoso (AGPE)	25	0%	12%	16%	4%	0%	28%	40%
Passivo externo - período seco (AGPE)	35	3%	46%	0%	0%	0%	9%	43%
Passivo interno - período chuvoso (AGPI)	41	0%	73%	0%	0%	0%	5%	22%
Passivo interno - período seco (AGPI)	36	0%	97%	0%	0%	0%	3%	0%
Soma	160							

Fonte: autoria própria

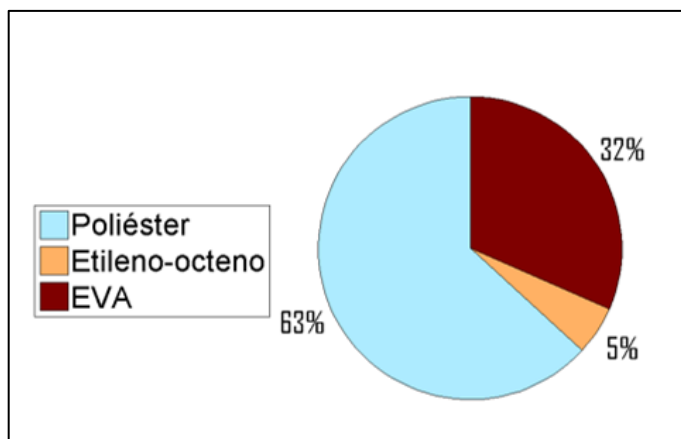
5.4.2 Amostragem ativa

Com a construção do modelo de classificação supervisionada, a composição química dos MPs presentes nas amostras coletadas em São Carlos foram determinadas. Os dados percentuais apresentados nas seções 5.4.2 e 5.4.3 se referem às amostras classificadas nas classes de 1 a 11, excluindo-se a classe 12, pois esta pode ser contaminação pelo filtro utilizado no processo de tratamento da amostra.

Nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador ativo o poliéster (63%) foi o componente majoritário, seguido pelo EVA (32%) e o Etileno-Octeno (5%) (FIGURA 5.20). As amostras 129 a 134 e 138 a 141 foram classificadas como poliéster/PET (FIGURA 5.21) (ver apêndice B para relação completa). Existem diferentes tipos de fibras de poliéster, entretanto, a mais importante é feita a partir do PET por meio de uma reação entre o dietilglicol e o ácido tereftálico (GRISHANOV, 2011). Portanto, embora no modelo de predição as duas classes (Poliéster e PET)

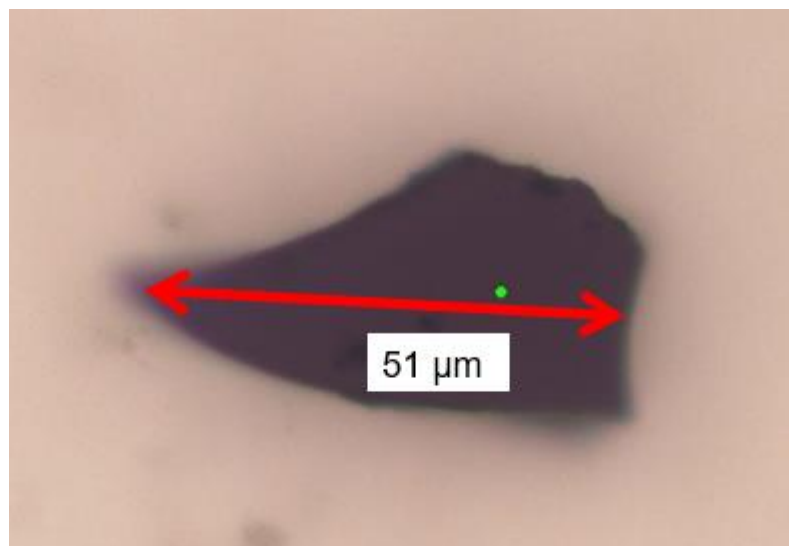
tenham sido consideradas separadamente, em fibras de tecidos são diferentes processos de manufatura de uma mesma matéria prima.

FIGURA 5.20 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador ativo.



Fonte: autoria própria

FIGURA 5.21 - Amostra 141 (fragmento azul), identificado como poliéster/PET.



Fonte: autoria própria

Poliéster/PET também foram a composição química predominante em diversos outros estudos como o realizado por Abbasi e colaboradores (2023), no qual 47% dos MPs caracterizados eram PET, 26% PP, 16% Nylon e 11% PS (ABBASI et al., 2023). PET, PE e poliéster representaram 49% dos MPs caracterizados na atmosfera de Xangai (LIU et al., 2019b). Em São Paulo, mais de 80% dos MPs presentes em uma área hospitalar eram compostos de poliéster (AMATO-LOURENÇO et al., 2022a). PE, OS, PP, PA, PVC também são frequentemente caracterizados (KERNCHEN et al., 2022; LIAO et al., 2021; SHRUTI et al., 2022; ZHU et al., 2021a).

A presença de EVA em estudos envolvendo microplásticos também é reportada, entretanto, em matrizes como águas salgada e doce, e sedimento (BAYSAL; SAYGIN; USTABASI, 2020; DE LUCIA et al., 2018; DILSHAD et al., 2022; LIONG et al., 2021; ZHOU et al., 2021). O EVA é utilizado em diferentes produtos comerciais, como na confecção de calçados, brinquedos e material escolar (EUCLIDES; PISTORELLO, 2016; ROCHA et al., 2016). As amostras utilizadas nesse trabalho foram coletadas em uma escola, na qual estudam alunos de toda a educação básica e do Ensino de Jovens e Adultos (EJA). Devido a isso, a presença de EVA (ver seções 5.4.2 e 5.4.3) é associada ao uso, principalmente, de material escolar contendo o material.

Por fim, o Etileno-Octeno é um copolímero que pode ser utilizado na confecção de embalagens e, embora menos frequentemente, já foi reportado em MPs de sedimento coletado em um estudo conduzido no Reino Unido (KUKKOLA et al., 2022; TESARIKOVA et al., 2016).

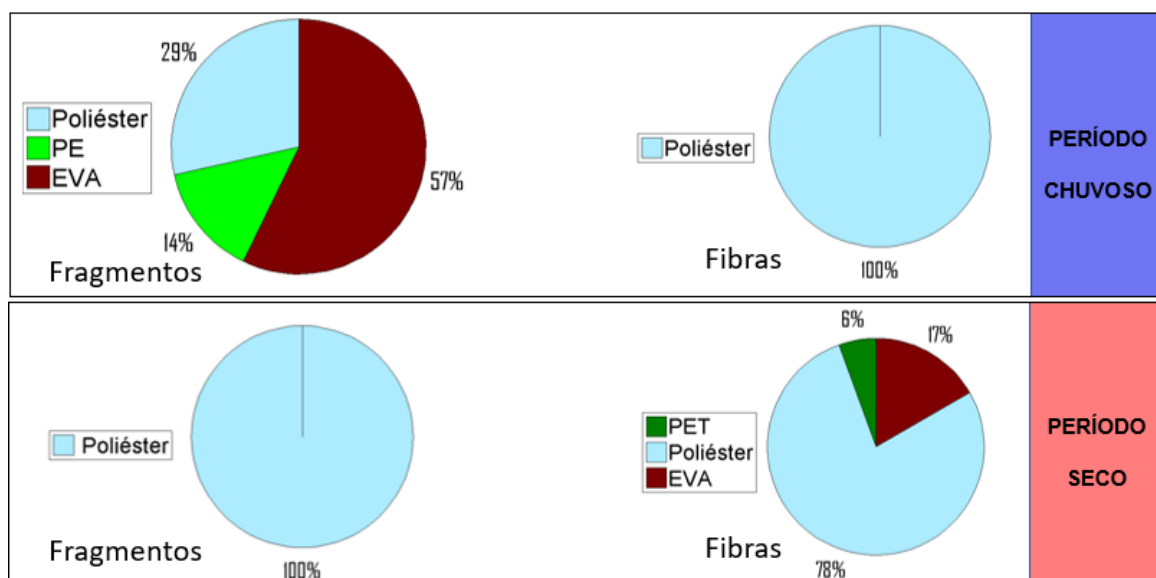
5.4.3 Amostragem passiva

5.4.3.1 Ambiente externo

Nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador passivo foram caracterizados poliéster, PET, EVA e PE (FIGURA 5.22). Assim como as amostras coletadas utilizando amostrador ativo, poliéster foi o componente majoritário, exceto para os fragmentos presentes nas amostras coletadas no período chuvoso (FIGURA 5.22). Poliéster/PET, PE, PP, PS, PTFE, poliamida (PA), Acetato de

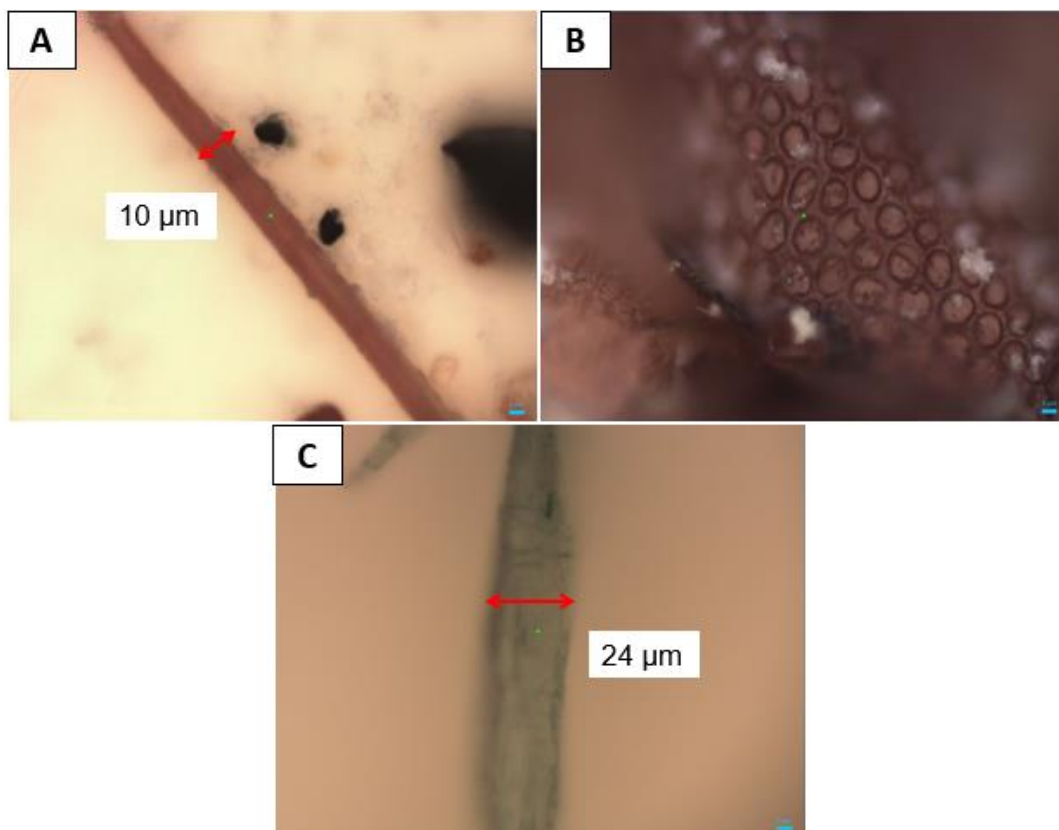
Polivinila (PVA), Poliácridonitrila (PAN), entre outros, também foram caracterizados em amostras coletadas em ambientes externos e sistema de amostragem passiva (AMATO-LOURENÇO et al., 2022b; DRIS et al., 2016; HUANG et al., 2021; ROBLIN et al., 2020). Na FIGURA 5.23, podemos observar algumas das amostras caracterizadas quimicamente.

FIGURA 5.22 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no exterior da escola utilizando um amostrador passivo.



Fonte: autoria própria

FIGURA 5.23 - Fragmentos e fibras observados e analisados nas amostras coletadas passivamente em ambiente externo, sendo (A) amostra 184 (fibra vermelha - poliéster), (B) amostra 186 (fragmento vermelho - EVA) e (C) amostra 214 (fibra verde - poliéster).

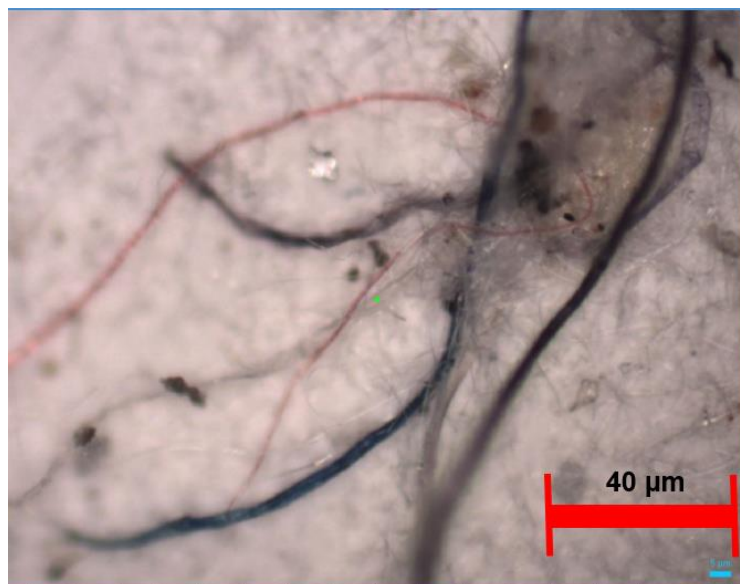


Fonte: autoria própria

5.4.3.2 Ambiente interno

Nas amostras coletadas no interior da escola, muitas fibras foram observadas quando comparado ao ambiente externo (FIGURA 5.24). Isto era esperado dado que as roupas são importantes fontes de MPs para a atmosfera em ambientes internos, como supracitado.

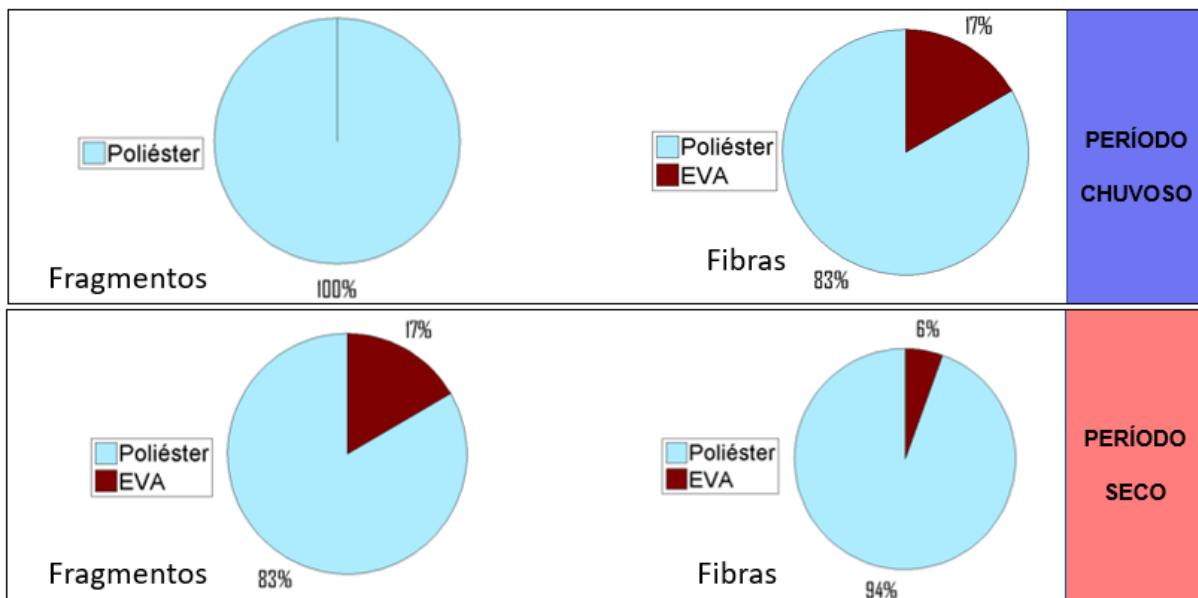
FIGURA 5.24 - Fibras observadas em uma parte do filtro P7, coletado passivamente em ambiente interno.



Fonte: autoria própria

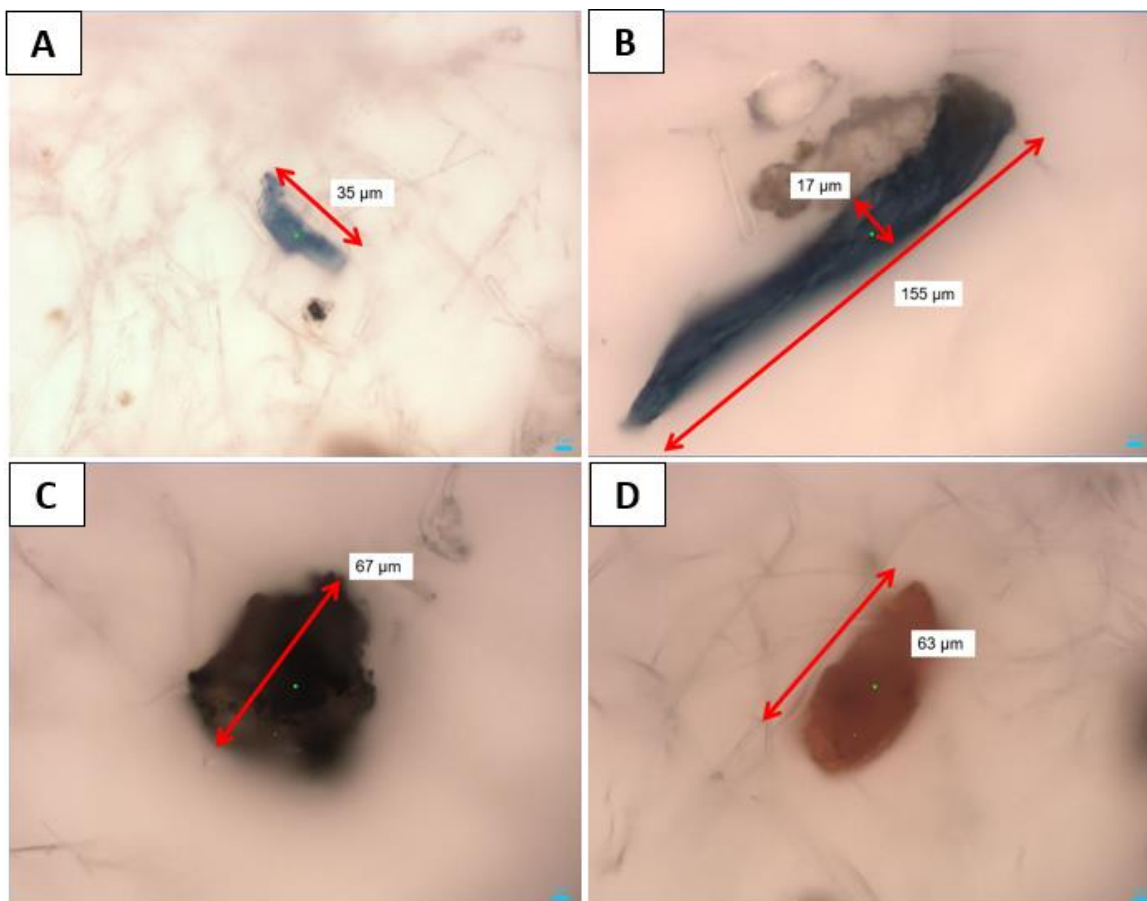
Novamente, poliéster foi o componente majoritário nas amostras coletadas no interior da escola, independentemente do período de coleta ou da morfologia das amostras (FIGURA 5.25). Em menor percentual foram determinados MPs constituídos de EVA (FIGURA 5.25).

FIGURA 5.25 - Composição química dos microplásticos determinados nas amostras coletadas no interior da escola utilizando um amostrador passivo.



Fonte: autoria própria

FIGURA 5.26 - Fragmentos e uma fibra encontrados nas amostras coletadas passivamente em ambiente externo, sendo (A) amostra 310 (poliéster/PET), (B) amostra 322 (poliéster), (C) amostra 341 (poliéster/PET) e (D) amostra 354 (poliéster/PET)



Fonte: autoria própria

Itens de poliéster/PET também são frequentemente caracterizados em estudos realizados em ambientes internos (ASLAM; QADIR; AHMAD, 2022; JENNER et al., 2021; NEMATOLLAHI et al., 2022; ZHANG et al., 2020a). PE, Poliamida (PA)/Nylon e PS também já foram reportados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos sobre microplásticos atmosféricos são emergentes, com a primeira publicação em 2015. Portanto, ainda há muitas lacunas de conhecimento e muitos desafios, dentre eles podem ser destacados (1) a falta de padronização e validação analítica no processo de preparo de amostras, e até mesmo um processo de preparo adequado às amostras, (2) o tamanho micrométrico das partículas dificulta e até inviabiliza a caracterização com equipamentos atualmente disponíveis, (3) publicações com amostragens, preparos e análises muito diferentes, o que impede a comparação entre os resultados e a realização de estudos globais.

Portanto, inicialmente foi otimizado o processo de preparo de amostra. O processo de oxidação otimizado: 16 mL de Fenton e 2 horas de degradação (1h em ultrassom e 1h em aquecimento e agitação), proporcionou adequadas degradações da matéria orgânica, para as futuras análises, sem degradar o filtro e os MPs, em especial as fibras. A separação por densidade realizada com NaI (1,6 – 1,7 g mL⁻¹, 24 horas) resultou em uma separação eficiente dos MPs dos outros materiais sólidos presentes na amostra .

As concentrações médias de MPs nas amostras coletadas em São Carlos foram $0,82 \pm 0,73$ fragmentos m⁻³ em ambiente externo e utilizando amostrador ativo, $38,69 \pm 20,89$ fragmentos m⁻² dia⁻¹ e $1,26 \pm 0,88$ fibras m⁻² dia⁻¹ no período seco, e $25,63 \pm 25,51$ fragmentos m⁻² dia⁻¹ e $0,29 \pm 0,51$ fibras m⁻² dia⁻¹ no período chuvoso nas amostras coletadas em ambiente externo e amostragem passiva, e nas amostras internas $39,84 \pm 22,43$ fragmentos m⁻² dia⁻¹ e $18,08 \pm 6,09$ fibras m⁻² dia⁻¹ no período seco, e $10,52 \pm 17,95$ fragmentos m⁻² dia⁻¹ e $7,56 \pm 4,55$ fibras m⁻² dia⁻¹ no período chuvoso.

Para as amostras coletadas em ambiente externo não foi verificada diferença estatística significativa, já para as amostras coletadas em ambiente interno as concentrações tanto de fragmentos quanto de fibras foram maiores no período seco. Esta sazonalidade foi devido ao uso de roupas de inverno e à pouca ventilação nos meses de inverno. Além disso, foi verificada maior concentração de fibras em ambiente interno em relação ao ambiente externo, para ambos períodos, o que era esperado, visto que, em ambiente interno há menor circulação de ar.

Os fragmentos determinados nas amostras foram menores que as fibras independentemente do tipo de amostragem e se em ambiente externo ou interno. Mais de 99% dos fragmentos possuíam tamanho até 500 μm , enquanto as fibras apresentaram maior variabilidade nas faixas de tamanho. Com relação a cor, fragmentos brancos, pretos, amarelos, vermelhos e azuis, e fibras encontradas brancas, pretas, vermelhas, azuis e verdes foram determinadas nas amostras.

A caracterização química dos microplásticos foi realizada utilizando um modelo de predição de Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA). O modelo foi construído utilizando-se 11 Variáveis Latentes e se mostrou eficiente, com erros de predição de 0,00% para PS, PC, PLA, PP, PU, PEG, Etileno-Octeno, EVA e Filtro MCE, 0,9% para PET, 1,6% para PE e 2,3% para Poliéster. Dos 1.014 espectros adquiridos, 270 foram submetidos à predição, dos quais 160 foram classificados pelo modelo. A exclusão de espectros foi devido à ausência de sinal ou sinal de fluorescência que pode ser associada à presença de matéria orgânica não degradada e, possivelmente, fibras de algodão. Dos espectros submetidos a predição, 33% foram excluídos pois eram fibras e/ou fragmentos constituídos de MCE que pode ser oriundo do filtro utilizado no processo de tratamento da amostra.

O componente majoritário dos MPs foi Poliéster/PET, que constitui de 29%, em ambiente externo no período chuvoso, a 100%, em ambiente interno no período seco, de todos os MPs presentes nas amostras. O resultado da caracterização química foi o esperado, principalmente quanto à presença de poliéster/PET e EVA, o segundo componente majoritário, por se tratarem de sítios amostrais localizados em uma escola, local com grande fluxo de pessoas e um grande uso de materiais constituídos de EVA, como materiais escolares, brinquedos e solados de calçados. Ademais, a escola fica em uma região com alto tráfego veicular, o que também pode acarretar emissões de MPs.

Este trabalho demonstrou a importância de estudos para otimizar e validar os métodos de coleta e preparo de amostras adequados a amostras atmosféricas. Além disso, foi o primeiro a quantificar MPs atmosféricos em uma cidade do interior brasileiro, e abre um precedente para mais estudos e o aprofundamento de estudos

de MPs atmosféricos no Brasil, área ainda muito nova. Espera-se ainda que esse contribua não só para estudos no Brasil, mas também no mundo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S. et al. Distribution and potential health impacts of microplastics and microrubbers in air and street dusts from Asaluyeh County, Iran. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 153–164, 2019.

ABBASI, S. et al. Microplastics in the atmosphere of Ahvaz City, Iran. **Journal of Environmental Sciences**, v. 126, p. 95–102, 1 abr. 2023.

ABIPLAST. **PERFIL 2020: A indústria de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/08/Perfil2020_abiplast.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2022.

AKHBARIZADEH, R. et al. Suspended fine particulate matter (PM_{2.5}), microplastics (MPs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air: Their possible relationships and health implications. **Environmental Research**, v. 192, p. 110339, 1 jan. 2021.

ALLEN, S. et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. **Nature Geoscience**, v. 12, n. 5, p. 339–344, 2019.

ALLEN, S. et al. Examination of the ocean as a source for atmospheric microplastics. **PLoS ONE**, v. 15, n. 5, p. 1–14, 2020.

AMATO-LOURENÇO, L. F. et al. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126124, 15 ago. 2021.

AMATO-LOURENÇO, L. F. et al. Airborne microplastics and SARS-CoV-2 in total suspended particles in the area surrounding the largest medical centre in Latin America. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118299, 1 jan. 2022a.

AMATO-LOURENÇO, L. F. et al. Atmospheric microplastic fallout in outdoor and indoor environments in São Paulo megacity. **Science of The Total Environment**, v. 821, p. 153450, 15 maio 2022b.

AMBROSINI, R. et al. First evidence of microplastic contamination in the supraglacial debris of an alpine glacier. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 297–301, 2019.

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

ASLAM, I.; QADIR, A.; AHMAD, S. R. A preliminary assessment of microplastics in indoor dust of a developing country in South Asia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 5, p. 1–16, 1 maio 2022.

ASRIN, N.; DIPAREZA, A. Microplastics in Ambient Air (Case Study: Urip Sumoharjo Street and Mayjend Sungkono Street of Surabaya City , Indonesia). **Journal for Advanced Research in Applied Sciences**, v. 6, n. 1, p. 54–57, 2019.

BARNES, D. K. A. et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1985–1998, 27 jul. 2009.

BARROS, M. S. F. DE; CALADO, T. C. DOS S.; ARAÚJO, M. DE S. L. C. DE. Plastic ingestion lead to reduced body condition and modified diet patterns in the rocky shore crab *Pachygrapsus transversus* (Gibbes, 1850) (Brachyura: Grapsidae). **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, n. May, p. 111249, 2020.

BAYSAL, A.; SAYGIN, H.; USTABASI, G. S. Microplastic Occurrences in Sediments Collected from Marmara Sea-Istanbul, Turkey. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 105, n. 4, p. 522–529, 1 out. 2020.

BEAUDRY, F. **What are microplastics?** Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/what-are-microplastics-1204133>>. Acesso em: 29 jun. 2020.

BERRAR, D. Cross-Validation. **Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology: ABC of Bioinformatics**, v. 1–3, p. 542–545, 1 jan. 2019.

BERTOLDI, C. et al. Microplastic abundance quantification via a computer-vision-based chemometrics-assisted approach. **Microchemical Journal**, v. 160, p. 105690, 1 jan. 2021.

BETTS, K. Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 24, p. 8996, 15 dez. 2008.

BRAGA, C. **MEMÓRIA SÃO-CARLENSE: Escola Doutor Álvaro Guião, uma joia da Educação**. Disponível em: <<https://www.saocarlosagora.com.br/coluna-sca/memoria-sao-carlense-escola-doutor-alvaro-guiao-uma-joia-da-educacao/94650/>>. Acesso em: 10 nov. 2021.

BRAHNEY, J. et al. Plastic rain in protected areas of the United States. **Science**, v. 368, n. 6496, p. 1257–1260, 2020.

BRASIL. Lei 12.305 de 12 de agosto de 2010. . 2010.

BRASIL. PROJETO DE LEI N.º 6.528, DE 2016. . 2016.

BRASIL. Decreto Nº 10.936 de 12 de janeiro de 2022. . 12 jan. 2022.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T. S.; THOMPSON, R. C. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3404–3409, 1 maio 2010.

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

CAI, L. et al. Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 32, p. 24928–24935, 2017.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. **PL 6528/2016**. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2117806>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

CAMPANALE, C. et al. A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health 2020, Vol. 17, Page 1212**, v. 17, n. 4, p. 1212, 13 fev. 2020.

CAU, A. et al. Benthic Crustacean Digestion Can Modulate the Environmental Fate of Microplastics in the Deep Sea. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 8, p. 4886–4892, 2020.

CETRULO, T. B. et al. Effectiveness of solid waste policies in developing countries: A case study in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 179–187, 20 dez. 2018.

CHEN, G.; FENG, Q.; WANG, J. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135504, 2020a.

CHEN, G.; FENG, Q.; WANG, J. Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135504, 2020b.

CLAESSENS, M. et al. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 10, p. 2199–2204, out. 2011.

COELHO, T. **Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico do mundo e recicla apenas 1%.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/03/04/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-lixo-plastico-do-mundo-e-recicla-apenas-1.ghtml>>. Acesso em: 11 ago. 2020.

COLE, M. et al. **Microplastics as contaminants in the marine environment: A review.** **Marine Pollution Bulletin**, dez. 2011.

COLTRO, L. et al. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. v. 18, n. 2, p. 119–125, 2008.

COWI. **DATA ON MANUFACTURE, IMPORT, EXPORT, USES AND RELEASES OF BIS(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE (DEHP) AS WELL AS INFORMATION ON POTENTIAL ALTERNATIVES TO ITS USE.** [s.l: s.n.]. . Acesso em: 27 jul. 2022.

COX, K. D. et al. Human Consumption of Microplastics. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 7068–7074, 2019.

CUI, J. et al. Indoor microplastics and bacteria in the atmospheric fallout in urban homes. **Science of The Total Environment**, v. 852, p. 158233, 15 dez. 2022.

DE ALMEIDA, M. R. **Avaliação da qualidade e variedade de leite em pó e leite condensado por espectroscopia Raman e análise multivariada.** Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

DE LUCIA, G. A. et al. Sea Water Contamination in the Vicinity of the Italian Minor Islands Caused by Microplastic Pollution. **Water** **2018**, Vol. **10**, Page **1108**, v. 10, n. 8, p. 1108, 20 ago. 2018.

DE SOUZA MACHADO, A. A. et al. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 9656–9665, 4 set. 2018.

DEHGHANI, S.; MOORE, F.; AKHBARIZADEH, R. Microplastic pollution in deposited urban dust, Tehran metropolis, Iran. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 25, p. 20360–20371, 2017.

DILSHAD, A. et al. Microplastic pollution in the surface water and sediments from Kallar Kahar wetland, Pakistan: occurrence, distribution, and characterization by ATR-FTIR. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 7, p. 1–16, 1 jul. 2022.

DRIS, R. et al. Microplastic contamination in an urban area: A case study in Greater Paris. **Environmental Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 592–599, 2015.

DRIS, R. et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 290–293, 2016.

DRIS, R. et al. A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 453–458, 2017.

EERKES-MEDRANO, D.; LESLIE, H. A.; QUINN, B. Microplastics in drinking water: A review and assessment. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 7, p. 69–75, 1 fev. 2019.

EUCLIDES, A. P.; PISTORELLO, R. A. Extensão da vida do EVA como estratégia de Projeto do Ciclo de Vida de produtos. 18 abr. 2016.

EVANGELIOU, N. et al. Sources and fate of atmospheric microplastics revealed from inverse and dispersion modelling: From global emissions to deposition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, 15 jun. 2022.

FARRELL, P.; NELSON, K. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). **Environmental Pollution**, v. 177, p. 1–3, 1 jun. 2013.

FECOMERCIO SP. Interior de São Paulo: o gigante do comércio brasileiro. **Revista C&S**, nº 53, 2017.

GASPERI, J. et al. Microplastics in air: Are we breathing it in? **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 1, p. 1–5, 2018.

GASTON, E. et al. Microplastics Differ Between Indoor and Outdoor Air Masses: Insights from Multiple Microscopy Methodologies. **Applied Spectroscopy**, v. 74, n. 9, p. 1079–1098, 1 set. 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, p. 3–8, 2017.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F.; NG, B. C. Raman Spectroscopy. **Membrane Characterization**, p. 31–46, 1 jan. 2017.

GONÇALVES, E. **80 milhões de toneladas de resíduos são produzidos no país a cada ano**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/meio-ambiente/audio/2021-08/80-milhoes-de-toneladas-de-residuos-sao-produzidos-no-pais-cada-ano>>. Acesso em: 17 jul. 2022.

GONÇALVES, G. R. L. et al. Feeding ecology and niche segregation of the spider crab *Libinia ferreirae* (Decapoda, Brachyura, Majoidea), a symbiont of *Lychnorhiza lucerna* (Cnidaria, Scyphozoa, Rhizostomeae). **Hydrobiologia**, v. 847, n. 4, p. 1013–1025, 2020.

GONZÁLEZ-PLEITER, M. et al. Occurrence and transport of microplastics sampled within and above the planetary boundary layer. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143213, 20 mar. 2021.

GRAHAM, E. R.; THOMPSON, J. T. Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 368, n. 1, p. 22–29, 15 jan. 2009.

GRISHANOV, S. Structure and properties of textile materials. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**, v. 1, p. 28–63, 1 jan. 2011.

HARTMANN, N. B. et al. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 1039–1047, 5 fev. 2019.

HORTON, A. A. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 127–141, 2017.

HORTON, A. A.; DIXON, S. J. Microplastics: An introduction to environmental transport processes. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 5, n. 2, p. e1268, 2018.

HUANG, Y. et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a subtropical urban environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126168, 15 ago. 2021.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) | Cidades | São Paulo | São Carlos**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>>. Acesso em: 7 nov. 2021.

JAIN, A. K.; DUBES, R. C.; CHEN, C. C. Bootstrap Techniques for Error Estimation. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, v. PAMI-9, n. 5, p. 628–633, 1987.

JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768–771, 13 fev. 2015.

JENNER, L. C. et al. Household indoor microplastics within the Humber region (United Kingdom): Quantification and chemical characterisation of particles present. **Atmospheric Environment**, v. 259, p. 118512, 15 ago. 2021.

JENNER, L. C. et al. Outdoor Atmospheric Microplastics within the Humber Region (United Kingdom): Quantification and Chemical Characterisation of Deposited Particles Present. **Atmosphere** **2022**, Vol. **13**, Page **265**, v. 13, n. 2, p. 265, 4 fev. 2022.

JOHN, N.; GEORGE, S. Raman Spectroscopy. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization**, v. 2, p. 95–127, 1 jan. 2017.

JONES, R. R. et al. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. **Nanoscale Research Letters** **2019** **14:1**, v. 14, n. 1, p. 1–34, 12 jul. 2019.

KARBALAEI, S. et al. Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 36, p. 36046–36063, 2018.

KAYA, A. T.; YURTSEVER, M.; BAYRAKTAR, S. Ç. Ubiquitous exposure to microfiber pollution in the air. **European Physical Journal Plus**, v. 133, n. 11, 2018.

KERNCHEN, S. et al. Airborne microplastic concentrations and deposition across the Weser River catchment. **Science of The Total Environment**, v. 818, p. 151812, 20 abr. 2022.

KLEIN, M.; FISCHER, E. K. Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 96–103, 2019.

KNOBLOCH, E. et al. Comparison of Deposition Sampling Methods to Collect Airborne Microplastics in Christchurch, New Zealand. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 4, p. 1–10, 1 abr. 2021.

KOLE, P. J. et al. Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 10, 20 out. 2017.

KUKKOLA, A. et al. Nano and microplastic interactions with freshwater biota – Current knowledge, challenges and future solutions. **Environment International**, v. 152, p. 106504, jul. 2021.

KUKKOLA, A. T. et al. A large-scale study of microplastic abundance in sediment cores from the UK continental shelf and slope. **Marine Pollution Bulletin**, v. 178, p. 113554, 1 maio 2022.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Microplastics are contaminants of emerging concern in freshwater environments: An overview. **Handbook of Environmental Chemistry**, v. 58, p. 1–23, 2018.

LAVNITCKI, L.; BAUM, C. A.; BECEGATO, V. A. POLÍTICA NACIONAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS: ABORDAGEM DA PROBLEMÁTICA NO BRASIL E A SITUAÇÃO NA REGIÃO SUL. **REVISTA AMBIENTE & EDUCAÇÃO**, v. 23, n. 3, 2018.

LEE, H. et al. Microplastic contamination of table salts from Taiwan, including a global review. **Scientific Reports 2019 9:1**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 12 jul. 2019.

LI, Y. et al. Airborne fiber particles: Types, size and concentration observed in Beijing. **Science of the Total Environment**, v. 705, p. 135967, 2020.

LIAO, Z. et al. Airborne microplastics in indoor and outdoor environments of a coastal city in Eastern China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 417, p. 126007, 5 set. 2021.

LIONG, R. M. Y. et al. Microplastic Occurrence in the Water and Sediment of Miri River Estuary, Borneo Island. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 8, p. 1–12, 1 ago. 2021.

LIU, K. et al. Accurate quantification and transport estimation of suspended atmospheric microplastics in megacities: Implications for human health. **Environment International**, v. 132, n. September, p. 105127, 2019a.

LIU, K. et al. Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai. **Science of the Total Environment**, v. 675, p. 462–471, 2019b.

LU, Y. et al. Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish (*Danio rerio*) and Toxic Effects in Liver. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 7, p. 4054–4060, 2016.

LUYPAERT, J.; ZHANG, M. H.; MASSART, D. L. Feasibility study for the use of near infrared spectroscopy in the qualitative and quantitative analysis of green tea, *Camellia sinensis* (L.). **Analytica Chimica Acta**, v. 478, n. 2, p. 303–312, 22 fev. 2003.

MAIELLO, A.; BRITTO, A. L. N. D. P.; VALLE, T. F. Implementação da política nacional de resíduos sólidos. **Revista de Administracao Publica**, v. 52, n. 1, p. 24–51, 1 jan. 2018.

MARINE DEBRIS PROGRAM, N. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. n. July, 2015.

MATSUGUMA, Y. et al. Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 73, n. 2, p. 230–239, 2017.

MEIJER, L. J. J. et al. More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean. **Science Advances**, v. 7, n. 18, 1 abr. 2021.

NEMATOLLAHI, M. J. et al. Microplastic occurrence in settled indoor dust in schools. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150984, 10 fev. 2022.

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

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastics: Contaminants of global concern in the Anthropocene. **Revista Virtual de Quimica**, v. 10, n. 6, p. 1968–1989, 2018.

ONU. **The state of plastics: world environment day outlook 2018**. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/report/state-plastics-world-environment-day-outlook-2018>>. Acesso em: 27 abr. 2022.

PEGADO, T. DE S. E. S. et al. First evidence of microplastic ingestion by fishes from the Amazon River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 814–821, 1 ago. 2018.

PIMENTEL, I. P. et al. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781–790, 2021.

PLASTICEUROPE MARKET RESEARCH GROUP. **Plastic consumption**. Disponível em: <<https://www.oceaneye.ch/en/issues/consommation-de-plastique/>>. Acesso em: 27 jun. 2022.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2021**. An analysis of European plastics production, demand and waste data. p. 1–34, 2022.

PRATA, J. C. et al. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020a.

PRATA, J. C. et al. Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 702, p. 134455, 2020b.

PRATA, J. C. et al. The importance of contamination control in airborne fibers and microplastic sampling: Experiences from indoor and outdoor air sampling in Aveiro, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 159, p. 111522, 1 out. 2020c.

QEDU. **Escola Doutor Álvaro Guião. São Carlos - SP. Dados sobre Matrículas, infraestrutura e aprendizado**. Disponível em: <<https://novo.qedu.org.br/escola/35024512-alvaro-guiao-doutor>>. Acesso em: 10 nov. 2021.

QU, X. et al. Assessing the relationship between the abundance and properties of microplastics in water and in mussels. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 679–686, 2018.

REISSER, J. et al. Millimeter-sized marine plastics: A new pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. **PLoS ONE**, v. 9, n. 6, p. e100289, 18 jun. 2014.

ROBLIN, B. et al. Ambient Atmospheric Deposition of Anthropogenic Microfibers and Microplastics on the Western Periphery of Europe (Ireland). **Environmental science & technology**, v. 54, n. 18, p. 11100–11108, 15 set. 2020.

ROCHA, A. H. S. et al. DESENVOLVIMENTO DE UM ECO-COMPÓSITO USANDO REJEITOS DE EVA PARA CONSTRUÇÃO DE PLACAS DE DIVISÓRIAS. **Revista Engenharia em Ação UniToledo**, v. 1, n. 01, p. 184–199, 14 dez. 2016.

ROCHMAN, C. M. et al. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 21 nov. 2013.

RYAN, P. G. et al. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 1999–2012, 27 jul. 2009.

SANTANA, M. F. M. et al. Microplastic contamination in natural mussel beds from a Brazilian urbanized coastal region: Rapid evaluation through bioassessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1–2, p. 183–189, 2016.

SÃO CARLOS. **A CIDADE DE SÃO CARLOS**. Disponível em: <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115268-a-cidade-de-sao-carlos.html>>. Acesso em: 7 nov. 2021a.

SÃO CARLOS. **Usina de Reciclagem - PROHAB São Carlos S/A**. Disponível em: <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/usina-de-reciclagem.html>>. Acesso em: 23 fev. 2023.

SÃO CARLOS, P. M. DE. **DADOS DA CIDADE (Geográfico e Demográfico)**. Disponível em: <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115442-dados-da-cidade-geografico-e-demografico.html>>. Acesso em: 7 nov. 2021b.

SÃO PAULO. LEI Nº 12.300, DE 16 DE MARÇO DE 2006. . 2006.

SÃO PAULO. DECRETO Nº 57.817, DE 28 DE FEVEREIRO DE 2012. . 2012.

SÃO PAULO. **Plano de Resíduos Sólidos do Estado de São Paulo 2020 [recurso eletrônico]**. 1ª ed. São Paulo: Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, 2020.

SHRUTI, V. C. et al. Occurrence and characteristics of atmospheric microplastics in Mexico City. **Science of The Total Environment**, v. 847, p. 157601, 15 nov. 2022.

SILVA, M. M. et al. Dispersal of potentially pathogenic bacteria by plastic debris in Guanabara Bay, RJ, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, n. July 2018, p. 561–568, 2019.

SMITH, R. Chemometrics. **Forensic Chemistry**, p. 469–503, 23 out. 2015.

SOFIEV, M. et al. A regional-to-global model of emission and transport of sea salt particles in the atmosphere. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 116, n. 21, 2011.

SOLTANI, N. S.; TAYLOR, M. P.; WILSON, S. P. Quantification and exposure assessment of microplastics in Australian indoor house dust. **Environmental Pollution**, v. 283, p. 117064, 15 ago. 2021.

SU, L. et al. Temporal and spatial variations of microplastics in roadside dust from rural and urban Victoria, Australia: Implications for diffuse pollution. **Chemosphere**, v. 252, p. 126567, 1 ago. 2020.

SZEWC, K.; GRACA, B.; DOŁĘGA, A. Atmospheric deposition of microplastics in the coastal zone: Characteristics and relationship with meteorological factors. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143272, 20 mar. 2021.

TCE-SP. **Painel de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<https://painel.tce.sp.gov.br/pentaho/api/repos/%3Apublic%3ApainelSolidos%3ApainelSolidos.wcdf/generatedContent?userid=anony&password=zero>>. Acesso em: 19 jul. 2022.

TESARIKOVA, A. et al. Ethylene-Octene Copolymers/Organoclay Nanocomposites: Preparation and Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.

TEUTEN, E. L. et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2027–2045, 2009.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838, 7 maio 2004.

THOMPSON, R. C. et al. Plastics, the environment and human health: Current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153–2166, 27 jul. 2009.

TRAGER, R. **US bans microbeads from personal care products** . Disponível em: <<https://www.chemistryworld.com/news/us-bans-microbeads-from-personal-care-products/9309.article>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

TRUONG, T. N. S. et al. Microplastic in atmospheric fallouts of a developing Southeast Asian megacity under tropical climate. **Chemosphere**, v. 272, p. 129874, 1 jun. 2021.

TUNAHAN KAYA, A.; YURTSEVER, M.; ÇİFTÇİ BAYRAKTAR, S. Ubiquitous exposure to microfiber pollution in the air. **The European Physical Journal Plus 2018 133:11**, v. 133, n. 11, p. 1–9, 30 nov. 2018.

UN NEWS. **UN environment agency urges ban of microplastics in cosmetics and personal care products**. Disponível em: <<https://news.un.org/en/story/2015/06/501822-un-environment-agency-urges-ban-microplastics-cosmetics-and-personal-care>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

UNEP. **Single-use plastics, a roadmap for sustainability**. Disponível em: <<https://www.unep.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

UNEP. **Beat Plastic Pollution**. Disponível em: <<https://www.unep.org/interactives/beat-plastic-pollution/>>. Acesso em: 27 jun. 2022.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. **Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. v. 1

VEHTARI, A.; GELMAN, A.; GABRY, J. Practical Bayesian model evaluation using leave-one-out cross-validation and WAIC. **Statistics and Computing**, v. 27, n. 5, p. 1413–1432, 1 set. 2017.

VIANELLO, A. et al. Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

VIEIRA, K. S. et al. Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, n. February, 2021.

WANG, X. et al. Atmospheric microplastic over the South China Sea and East Indian Ocean: abundance, distribution and source. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, n. December 2019, p. 121846, 2020.

WITHNALL, R. Raman Spectroscopy. **Encyclopedia of Modern Optics**, v. 1–5, p. 354–368, 1 jan. 2005.

WORLD POPULATION REVIEW. **Plastic Pollution by Country**. Disponível em: <<https://worldpopulationreview.com/country-rankings/plastic-pollution-by-country>>. Acesso em: 27 jun. 2022.

WRIGHT, S. L. et al. Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport. **Environment International**, v. 136, n. December 2019, p. 105411, 2020.

WRIGHT, S. L.; KELLY, F. J. Plastic and Human Health: A Micro Issue? **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 12, p. 6634–6647, 2017.

XU, B. et al. Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate – A review. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>, v. 50, n. 21, p. 2175–2222, 1 nov. 2019.

ZHANG, Q. et al. Microplastic Fallout in Different Indoor Environments. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 11, p. 6530–6539, 2 jun. 2020a.

ZHANG, Y. et al. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. **Earth-Science Reviews**, v. 203, n. December 2019, p. 103118, 2020b.

ZHOU, X. et al. Microplastic pollution of bottled water in China. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101884, 1 abr. 2021.

ZHU, X. et al. Airborne Microplastic Concentrations in Five Megacities of Northern and Southeast China. **Environmental science & technology**, v. 55, n. 19, p. 12871–12881, 5 out. 2021a.

ZHU, X. et al. Airborne Microplastic Concentrations in Five Megacities of Northern and Southeast China. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 19, p. 12871–12881, 5 out. 2021b.

8 APÊNDICES

Apêndice A - Dados da análise gravimétrica dos filtros testes (B1-B9)

TABELA 8.1 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição branda.

B1			B2		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,1084	0,0978	9,779%	0,1079	0,0983	8,897%
0,1086	0,0978	9,945%	0,1076	0,0983	8,643%
0,1087	0,0978	10,028%	0,1078	0,0982	8,905%
	Média	9,917%		Média	8,815%
	Desvio padrão	0,127%		Desvio padrão	0,149%

B3			Branco (B1 - B3)		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,1086	0,0985	9,300%	0,1078	0,0978	9,276%
0,1086	0,0984	9,392%	0,1077	0,0978	9,192%
0,1085	0,0983	9,401%	0,1077	0,0977	9,285%
	Média	9,364%		Média	9,251%
	Desvio padrão	0,056%		Desvio padrão	0,051%

Fonte: autoria própria

TABELA 8.2 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição média.

B4			B5		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,1004	0,0932	7,171%	0,1006	0,0918	8,748%
0,1005	0,0932	7,264%	0,1005	0,0917	8,756%
0,1004	0,0932	7,171%	0,1005	0,0917	8,756%
	Média	7,202%		Média	8,753%
	Desvio padrão	0,053%		Desvio padrão	0,005%

B6			Branco (B4-B6)		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,1004	0,0918	8,566%	0,1003	0,0894	10,867%
0,1004	0,0917	8,665%	0,1004	0,0895	10,857%
0,1004	0,0917	8,665%	0,1003	0,0895	10,768%
	Média	8,632%		Média	10,831%
	Desvio padrão	0,058%		Desvio padrão	0,055%

Fonte: autoria própria

TABELA 8.3 - Dados em triplicata da análise gravimétrica dos filtros testes na condição forte.

B7			B8		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,16180	0,1483	8,344%	0,1619	0,1481	8,524%
0,16180	0,1482	8,405%	0,1619	0,1481	8,524%
0,16170	0,1482	8,349%	0,1619	0,1481	8,524%
	Média	8,366%		Média	8,524%
	Desvio padrão	0,034%		Desvio padrão	0,000%

B9			Branco (B7-B9)		
Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa
0,1618	0,1507	6,860%	0,1615	0,1498	7,245%
0,1618	0,1507	6,860%	0,1617	0,1499	7,280%
0,1618	0,1507	6,860%	0,1616	0,1499	7,240%
	Média	6,860%		Média	7,255%
	Desvio padrão	0,000%		Desvio padrão	0,022%

Fonte: autoria própria

Apêndice B – Tabelas com a relação completa das amostras utilizadas no modelo de predição, código (origem), morfologia/cor e classe atribuída pelo modelo PLS-DA.

TABELA 8.4 - Tabela contendo os dados das amostras 119 a 195.

Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe	Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe
119	AGAE_101	FRBR	Não classificado	154	AGPE_403	FRBR	9
120	AGAE_106	FRBR	11	155	AGPE_405	FRBR	12
121	AGAE_108	FRAM	Não classificado	156	AGPE_411	FRBR	Não classificado
122	AGAE_111	FRAM	Não classificado	157	AGPE_412	FRBR	Não classificado
123	AGAE_121	FRBR	Não classificado	158	AGPE_414	FRBR	8
124	AGAE_125	FRVM	11	159	AGPE_418	FRBR	12
125	AGAE_140	FRVM	Não classificado	160	AGPE_420	FRBR	12
126	AGAE_147	FRVM	12	161	AGPE_422	FRBR	Não classificado
127	AGAE_149	FRPR	Não classificado	162	AGPE_423	frbr	12
128	AGAE_150	FRAM	11	163	AGPE_432	FRVM	Não classificado
129	AGAE_151	FRBR	5	164	AGPE_451	FRAM	11
130	AGAE_152	FRAM	5	165	AGPE_456	FRBR	Não classificado
131	AGAE_153	FRAM	5	166	AGPE_458	FRBR	Não classificado
132	AGAE_155	FRBR	Não classificado	167	AGPE_459	FRPR	11
133	AGAE_157	FRAM	5	168	AGPE_460	FRBR	Não classificado
134	AGAE_158	FRBR	5	169	AGPE_504	FRBR	Não classificado
135	AGAE_163	FRAM	10	170	AGPE_508	FRAZ	5
136	AGAE_165	FIBR	Não classificado	171	AGPE_526	FRBR	8
137	AGAE_166	FRBR	11	172	AGPE_528	FRVM	Não classificado
138	AGAE_170	FRBR	5	173	AGPE_539	FRVM	Não classificado
139	AGAE_201	FRBR	5	174	AGPE_541	FRBR	Não classificado
140	AGAE_207	FRBR	12	175	AGPE_551	FRVM	11
141	AGAE_210	FRAZ	5	176	AGPE_553	FRBR	8
142	AGAE_214	FRAM	11	177	AGPE_559	FRBR	Não classificado
143	AGAE_216	FRBR	Não classificado	178	AGPE_563	FRAM	Não classificado
144	AGAE_219	FRPR	5	179	AGPE_604	FRVM	5
145	AGAE_226	FRBR	Não classificado	180	AGPE_607	FRBR	11
146	AGAE_228	FRBR	11	181	AGPE_614	FRPR	12
147	AGAE_229	FRBR	5	182	AGPE_618	FRAM	Não classificado
148	AGAE_230	FRBR	12	183	AGPE_620	FRVM	Não classificado
149	AGAE_232	FRAM	Não classificado	184	AGPE_623	FIVM	5
150	AGAE_233	FRBR	5	185	AGPE_626	FRVM	11
151	AGAE_235	FRBR	5	186	AGPE_628	FRVM	11
152	AGAE_237	FRAM	Não classificado	187	AGPE_630	FRPR	8
153	AGAE_238	FRBR	5	188	AGPE_631	FRAM	Não classificado
				189	AGPE_636	FRAM	12
				190	AGPE_641	FRBR	12
				191	AGPE_648	FIVM	Não classificado
				192	AGPE_658	FRBR	12
				193	AGPE_659	FRBR	12
				194	AGPE_661	FRAM	11
				195	AGPE_664	FRBR	12

Fonte: autoria própria.

TABELA 8.5 - Tabela contendo os dados das amostras 196 a 313.

Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe	Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe
196	AGPE_713	FRVM	5	255	AGPE_948	FRBR	Não classificado
197	AGPE_720	FRBR	3	256	AGPE_950	FRBR	12
198	AGPE_725	FRPR	Não classificado	257	AGPE_952	FRAM	Não classificado
199	AGPE_729	FRBR	Não classificado	258	AGPE_955	FRVM	Não classificado
200	AGPE_730	FRVM	Não classificado	259	AGPE_957	FRPR	Não classificado
201	AGPE_732	FIPR	5	260	AGPE_958	FRVM	Não classificado
202	AGPE_735	FRAM	12	261	AGPE_963	FRVM	12
203	AGPE_737	FRBR	11	262	AGPE_965	FRAM	Não classificado
204	AGPE_738	FRBR	5	263	AGPE_966	FRPR	12
205	AGPE_742	FRVM	5	264	AGPI_401	FRBR	5
206	AGPE_743	FRBR	12	265	AGPI_404	FIVD	5
207	AGPE_750	FRAM	12	266	AGPI_409	FRBR	Não classificado
208	AGPE_751	FIAM	Não classificado	267	AGPI_413	FRBR	Não classificado
209	AGPE_759	FRBR	12	268	AGPI_419	FRPR	Não classificado
210	AGPE_765	FRBR	12	269	AGPI_422	FIPR	12
211	AGPE_769	FRBR	Não classificado	270	AGPI_423	FRBR	5
212	AGPE_770	FRVM	Não classificado	271	AGPI_425	FRVM	5
213	AGPE_801	FIPR	5	272	AGPI_428	FRPR	5
214	AGPE_805	FIVD	Não classificado	273	AGPI_436	FRBR	5
215	AGPE_814	FRPR	Não classificado	274	AGPI_439	FRBR	Não classificado
216	AGPE_815	FRBR	5	275	AGPI_444	FRBR	5
217	AGPE_818	FRBR	5	276	AGPI_445	FRBR	Não classificado
218	AGPE_819	FRBR	5	277	AGPI_446	FRBR	5
219	AGPE_823	FRAM	Não classificado	278	AGPI_447	FRAM	Não classificado
220	AGPE_824	FRVM	11	279	AGPI_449	FIAZ	5
221	AGPE_828	FRBR	Não classificado	280	AGPI_450	FIPR	12
222	AGPE_829	FRPR	5	281	AGPI_451	FRPR	12
223	AGPE_832	FRBR	12	282	AGPI_452	FRPR	Não classificado
224	AGPE_833	FRAM	Não classificado	283	AGPI_453	FRBR	12
225	AGPE_839	FRVM	Não classificado	284	AGPI_454	FRBR	12
226	AGPE_843	FRPR	5	285	AGPI_455	FRBR	12
227	AGPE_844	FRBR	5	286	AGPI_456	FRVM	12
228	AGPE_845	FRPR	Não classificado	287	AGPI_460	FIAZ	Não classificado
229	AGPE_846	FRPR	Não classificado	288	AGPI_461	FIBR	5
230	AGPE_848	FRBR	Não classificado	289	AGPI_462	FRBR	Não classificado
231	AGPE_850	FRPR	Não classificado	290	AGPI_463	FIPR	5
232	AGPE_851	FRAM	Não classificado	291	AGPI_502	FRPR	12
233	AGPE_854	FRVM	Não classificado	292	AGPI_506	FIBR	Não classificado
234	AGPE_856	FRBR	12	293	AGPI_512	FRPR	11
235	AGPE_859	FRPR	11	294	AGPI_515	FRBR	Não classificado
236	AGPE_867	FRPR	5	295	AGPI_516	FIBR	12
237	AGPE_902	FRVM	5	296	AGPI_518	FRBR	Não classificado
238	AGPE_906	FRBR	5	297	AGPI_519	FRBR	5
239	AGPE_910	FRBR	12	298	AGPI_530	FIVM	5
240	AGPE_911	FRPR	Não classificado	299	AGPI_534	FRBR	5
241	AGPE_913	FRBR	Não classificado	300	AGPI_535	FIAZ	5
242	AGPE_916	FRBR	5	301	AGPI_536	FIAZ	Não classificado
243	AGPE_917	FRBR	12	302	AGPI_540	FRBR	Não classificado
244	AGPE_920	FRBR	Não classificado	303	AGPI_541	FRBR	5
245	AGPE_922	FRBR	Não classificado	304	AGPI_546	FRBR	5
246	AGPE_923	FRVM	Não classificado	305	AGPI_549	FIPR	5
247	AGPE_926	FRBR	12	306	AGPI_550	FRPR	Não classificado
248	AGPE_927	FRBR	12	307	AGPI_552	FRPR	11
249	AGPE_932	FRBR	5	308	AGPI_554	FRBR	5
250	AGPE_933	FRVM	Não classificado	309	AGPI_555	FRBR	Não classificado
251	AGPE_937	FRVM	Não classificado	310	AGPI_557	FRAZ	5
252	AGPE_945	FRVM	Não classificado	311	AGPI_561	FIBR	5
253	AGPE_946	FRBR	Não classificado	312	AGPI_562	FIVM	Não classificado
254	AGPE_947	FRAM	12	313	AGPI_563	FRBR	Não classificado

Fonte: autoria própria.

TABELA 8.6 - Tabela contendo os dados das amostras 314 a 388.

Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe	Nº amostra	Código	Morfologia /cor	Classe
314	AGPI_564	FIVD	Não classificado	351	AGPI_767	FRPR	5
315	AGPI_603	FIBR	5	352	AGPI_802	FRVM	Não classificado
316	AGPI_605	FIPR	5	353	AGPI_808	FRBR	Não classificado
317	AGPI_606	FRAM	Não classificado	354	AGPI_826	FRVM	5
318	AGPI_615	FRAM	Não classificado	355	AGPI_836	FRAM	Não classificado
319	AGPI_621	FIBR	5	356	AGPI_841	FIPR	Não classificado
320	AGPI_624	FIPR	Não classificado	357	AGPI_842	FIPR	5
321	AGPI_628	FRAM	Não classificado	358	AGPI_844	FIAZ	Não classificado
322	AGPI_629	FIAZ	5	359	AGPI_845	FIVM	Não classificado
323	AGPI_630	FIVM	Não classificado	360	AGPI_847	FIPR	11
324	AGPI_631	FIAZ	5	361	AGPI_848	FIAZ	5
325	AGPI_633	FIAZ	5	362	AGPI_849	FIAZ	5
326	AGPI_634	FIPR	5	363	AGPI_851	FRBR	5
327	AGPI_636	FRVD	Não classificado	364	AGPI_852	FIAZ	Não classificado
328	AGPI_641	FRBR	5	365	AGPI_854	FIPR	5
329	AGPI_644	FIPR	5	366	AGPI_857	FIAZ	5
330	AGPI_647	FIAZ	Não classificado	367	AGPI_858	FIPR	5
331	AGPI_658	FIVM	Não classificado	368	AGPI_860	FIPR	Não classificado
332	AGPI_660	FRAM	Não classificado	369	AGPI_861	FIAZ	5
333	AGPI_663	FIPR	Não classificado	370	AGPI_867	FIAZ	5
334	AGPI_672	FRAM	Não classificado	371	AGPI_869	FIAZ	5
335	AGPI_706	FIAZ	5	372	AGPI_870	FIVM	5
336	AGPI_707	FIAZ	5	373	AGPI_901	FRPR	5
337	AGPI_708	FIAZ	5	374	AGPI_905	FIBR	5
338	AGPI_709	FRBR	5	375	AGPI_908	FIAZ	5
339	AGPI_713	FIPR	Não classificado	376	AGPI_910	FIPR	Não classificado
340	AGPI_715	FRBR	Não classificado	377	AGPI_916	FIAZ	5
341	AGPI_730	FRPR	5	378	AGPI_917	FIAZ	Não classificado
342	AGPI_732	FIPR	5	379	AGPI_919	FIAZ	5
343	AGPI_737	FIPR	Não classificado	380	AGPI_922	FIAZ	Não classificado
344	AGPI_741	FIAZ	Não classificado	381	AGPI_924	FIPR	Não classificado
345	AGPI_743	FIAZ	Não classificado	382	AGPI_929	FIAZ	5
346	AGPI_752	FIVM	5	383	AGPI_934	FIAZ	5
347	AGPI_754	FIAZ	5	384	AGPI_936	FIAZ	5
348	AGPI_756	FRPR	5	385	AGPI_938	FIAZ	5
349	AGPI_763	FIAZ	5	386	AGPI_939	FIPR	5
350	AGPI_765	FIAZ	5	387	AGPI_959	FRVM	Não classificado
				388	AGPI_961	FRBR	5

Fonte: autoria própria.