

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CAROLINE MATHI

Microplásticos: os contaminantes emergentes no contexto da ecotoxicologia

São Carlos - SP

2018

CAROLINE MATHI

Microplásticos: os contaminantes emergentes no contexto da ecotoxicologia

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental, da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espíndola

Co-orientadora: MSc Marina Reghini Vanderlei

São Carlos - SP

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M431m Mathi, Caroline
Microplásticos: os contaminantes emergentes no contexto da ecotoxicologia. / Caroline Mathi; orientador Evaldo Luiz Gaeta Espíndola; coorientadora Marina Reghini Vanderlei . São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Plástico. 2. Polímero. 3. Microplástico. 4. Toxicidade. 5. Lixiviado. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Caroline Mathi**

Data da Defesa: 22/10/2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espindola (Orientador(a))

APROVADA

Msc. Marina Reghini Vandertei

Aprovada

Dra. Gabriela Meireles

APROVADA



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Evaldo, que depositou toda sua confiança desde o início do trabalho.

Aos meus colegas de laboratório do NEEA: Thandy, Plets, Lívia, Carolzinha, Day, Raquelzinha, Nessa, Clarice, Edna, Spider, Bia, Bat, Laís 1, Laís 2 e Laís 3, que se tornaram para mim mais do que colegas e amigos, mas sim verdadeiros integrantes da grande família *NEEA Anatomy*. Gostaria de agradecer em especial à Marina, que além de grande amiga, se tornou minha co-orientadora, depositando todos os votos ao meu trabalho.

Aos técnicos do laboratório, Amândio e Marcelo, por sempre me ajudarem com o suporte aos meus testes experimentais.

Ao meu orientador de estágio de pesquisa da TU Berlin, Stephan Pflugmacher, e seu doutorando Marc, que me incentivaram a continuar nessa saga dos microplásticos ou no “Big Bang” dos microplásticos, como diziam.

Aos meus amigos da Engenharia Ambiental, em especial às meninas que moraram comigo (Caju, Larildes, Sepá e agregadas, Anão e Thais), além dos meus amigos do GEISA e da SEA.

Aos meus amigos do Projeto Rondon (Nayme, Oi, Bahia, Pedro, Camila, Elisabete, Dib, Marcel e Simone), que se aventuraram comigo nas terras rondonistas com muitas lições de vida e diversão, além de outros grandes amigos que contribuíram ao trabalho.

Às amigas da equipe de tênis da Atlética do CAASO, com destaque para a professora Aure, que sempre nos incentivou a praticar atividades físicas, aumentando nossa auto-estima.

Aos meus amigos do intercâmbio do Ciência Sem Fronteiras (Maria, Marcos, Sabine, André, Clayton, Lucas Gonçalves, Caffé, Amandinha, Victoria Figueiredo, Carolin, Nadine e em especial o Lucas Yudi e a Tina Turner, que moraram parte da Graduação comigo como Mitbewohner e Mitbewohnerin, se aventurando com as minhas loucuras e com muitos karaokês e culinárias).

Aos meus colegas de meditação, em especial a Maria, da Casa Sarvananda, e a Pazu, do USP Recicla, que me ajudaram a iluminar um novo caminho espiritual em minha vida.

E por fim a minha família, uma das mais importantes partes que me deram suporte nessa trajetória acadêmica, em especial aos meus pais, Jürgen Mathi e Rosemary Torrano Mathi, e aos meus irmãos, Patrick Mathi e Christopher Mathi. Não posso esquecer da minha segunda família, com a qual tive oportunidade de morar na Alemanha durante o intercâmbio. Agradeço à família Rehde.

“A verdadeira segurança provém apenas do conforto com a insegurança. Ficarmos à vontade com o fluxo das coisas, ficarmos à vontade ao estarmos inseguros, essa é a maior segurança, pois nada pode nos tirar do prumo”.

Monja Tenzin Palmo (2015)

RESUMO

MATHI, C. **Microplásticos: os contaminantes emergentes no contexto da ecotoxicologia**. 2018. 127 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O crescente consumo de polímeros é uma problemática relacionada aos contaminantes emergentes, que são compostos presentes no meio ambiente, potencialmente poluidores, pouco monitorados e não regulamentados, sendo que dentre estes estão os microplásticos. Dos detritos de polímeros surgem os microplásticos, que são partículas poliméricas inferiores a 5 mm, subdivididos em primários (micropartículas menores que 5 mm) e secundários (oriundos da lixiviação e degradação de detritos maiores). Além dos efeitos físicos, sua dimensão e forma podem aumentar sua capacidade de adsorver metais e poluentes orgânicos persistentes (POP's), o que potencializa sua ecotoxicidade. No entanto, seus efeitos ecotoxicológicos, principalmente em organismos de água doce, ainda são poucos conhecidos, o que motivou esta pesquisa. Para avaliar esses efeitos, foram realizadas três etapas de pesquisa: 1) ensaios de toxicidade com polímeros sintéticos em *pellets* (menor que 5mm) e triturados, submetidos a lixiviação ou não (polipropileno virgem, reciclado pós-industrial, pós-consumo, polímeros da área de rejeitos e um biopolímero de amido termoplástico laboratorial), 2) exposição dos polímeros em mesocosmos aquáticos (65 dias), com posterior contaminação por agrotóxicos (2,4D e Fipronil) e 3) estudo de caso sobre políticas públicas e tecnologias para “microplásticos”. Em todos os ensaios utilizou-se *Daphnia similis* como organismo-teste (ABNT, 2016), avaliando-se ainda as variáveis físicas e químicas das amostras. Pelos resultados obtidos, verifica-se que o biopolímero foi o mais tóxico (100% de imobilidade) em função da redução da concentração de oxigênio dissolvido e o aumento da salinidade, enquanto os polímeros sintéticos demonstraram reduzida (5 a 20% de imobilidade) ou nenhuma toxicidade, não apresentando diferença significativa entre o triturado e não triturado. Não se registrou toxicidade aguda após a adição dos agrotóxicos aos polímeros, mas verificou-se aumento da toxicidade em relação ao estágio de ciclo de vida do polipropileno (do PP virgem ao PP da área de rejeitos). Conclui-se que estudos ecotoxicológicos podem servir como alerta para a população e órgãos reguladores, contribuindo para um maior monitoramento e controle dos potenciais efeitos ambientais dos microplásticos.

Palavras-chave: Plástico. Polímero. Microplástico. Toxicidade. Lixiviado.

ABSTRACT

MATHI, C. **Microplastics: the emergent contaminants in the ecotoxicology context**. 2018. 127 f. Monograph (Diploma Thesis) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

The increasing consumption of polymers is a problem related to the emerging contaminants, compounds in the environment that are potentially polluting, poorly monitored and unregulated. Among the produced polymer debris are microplastics, which are polymer particles smaller than 5 mm, subdivided into primary (microparticles smaller than 5 mm) and secondary (from leaching and degradation of larger debris). In addition to physical effects, their size and shape can increase their ability to adsorb metals and persistent organic pollutants (POP's), which potentiates their ecotoxicity. However, its ecotoxicological effects in the aquatic environment, especially in freshwater organisms, are still few unknown, which motivated this research. To evaluate these effects, three research steps were performed: 1) toxicity tests with synthetic polymers in pellets (less than 5mm) and crushed polymers, subjected to leaching or not (virgin polypropylene, post-industrial recycled PP, post-consumption recycled PP, non recyclable PP waste from a recycling company and a laboratory thermoplastic starch biopolymer – TPS), 2) exposure of polymers in aquatic mesocosms (65 days), with subsequent contamination by pesticides (2,4D and Fipronil) and 3) case study on public policies and technologies for "microplastics". *Daphnia similis* was used as the test organism in all laboratory tests (ABNT, 2016). The physical and chemical variables of the samples were also evaluated. The results showed that the biopolymer was the most toxic (100% immobility) due to the reduction of the dissolved oxygen concentration and the increase of the salinity, while the synthetic polymers showed reduced (5 to 20% immobility) or no toxicity, with no significant difference between crushed and uncrushed. No acute toxicity was recorded after addition of the pesticides to the polymers, but there was an increase in toxicity in relation to the polypropylene life cycle stage (from virgin PP to non recyclable PP waste). Thus, it can be concluded that ecotoxicological studies can serve as an alert for the population and regulatory agencies in order to achieve a better monitoring and control of the potential environmental effects of microplastics.

Keywords: Plastic. Polymer. Microplastic. Toxicity. Leachate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção mundial e europeia de plástico anual.	19
Figura 2 – Localização do “Grande depósito de lixo do oceano”.	21
Figura 3 – Classificação dos polímeros em relação aos tipos, grupos funcionais, composição e origem.	26
Figura 4 – Principais etapas para obtenção dos polímeros.	28
Figura 5 – Etapas da reciclagem pós-industrial de polímeros.	31
Figura 6 – Etapas da reciclagem pós-consumo de polímeros.	32
Figura 7 – Símbolos de identificação dos materiais plásticos de acordo com a norma ABNT NBR 13230/2008.	33
Figura 8 – Distribuição dos artigos publicados por países entre 2002 e 2007, cuja ênfase foi biopolímero e biomaterial.	36
Figura 9 – Classificação dos microplásticos: primários e secundários.	38
Figura 10 – Distribuição dos diferentes tamanhos de plásticos do GPGP.	42
Figura 11 – Efeitos ecotoxicológicos dos microplásticos à fauna e à flora.	44
Figura 12 – Efeitos ecotoxicológicos em relação aos diferentes tamanhos de plásticos.	44
Figura 13 – Aumento da atividade CAT com o aumento da concentração de microplásticos.	49
Figura 14 – Tecnologias avançadas para remoção de microplástico de águas residuárias.	54
Figura 15 – Fases de desenvolvimento do projeto de pesquisa.	58
Figura 16 – Delineamento experimental da primeira fase do projeto.	59
Figura 17 – Moinho laboratorial: a) vista frontal e b) vista superior.	59
Figura 18– <i>Pellets</i> e micropartículas geradas a partir da trituração dos <i>pellets</i> . Da direita para esquerda: PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos.	59
Figura 19 – Blenda de amido termoplástico (TPS).	60
Figura 20 – Soluções-estoque: a) PP Virgem no canto superior esquerdo e PP Virgem triturado no canto inferior esquerdo. PP Pós-Industrial no canto superior direito e PP Pós-Industrial triturado no canto inferior direito; b) PP da área de rejeitos no canto superior esquerdo e PP da área de rejeitos triturado no canto inferior esquerdo. PP Pós-Consumo no canto superior direito e PP Pós-Consumo triturado no canto inferior direito; c) Amido Termoplástico (TPS).	61
Figura 21 – Delineamento experimental das etapas iniciais da segunda fase do projeto.	62
Figura 22 – Estrutura para exposição dos <i>pellets</i> nos mesocosmos.	63

Figura 23 – Estruturas preenchidas com os <i>pellets</i> para exposição nos mesocosmos.	63
Figura 24 – Estruturas preenchidas com os <i>pellets</i> e com as cordas para exposição nos mesocosmos.	63
Figura 25 – Estruturas experimentais suspensas na água dos mesocosmos.	63
Figura 26 – Distribuição dos mesocosmos com as estruturas.....	63
Figura 27 – Inserção dos <i>pellets</i> previamente expostos no mesocosmos em erlenmeyers	64
Figura 28 – Filtração e retenção dos quatro tipos de <i>pellets</i> para inserção em nova solução com 2,4 D e Fipronil.	65
Figura 29 – Transferência dos <i>pellets</i> para novos erlenmeyers de 200 mL, contendo solução com os agrotóxicos.....	65
Figura 30 – Estágio inicial de renovação do agrotóxico 2,4-D.....	65
Figura 31 – Filtração das amostras	65
Figura 32 – Ressuspensão dos <i>pellets</i> em nova solução com os contaminantes.....	65
Figura 33 – Processo de dessorção dos agrotóxicos 2,4-D e Fipronil em mesa agitadora (90 rpm, no escuro).	66
Figura 34 – Delineamento Experimental Comum das duas primeiras fases.....	67
Figura 35 – Delineamento Experimental Comum das terceira fase do projeto.	69
Figura 36 – Teste de toxicidade aguda com as diluições do lixiviado de amido termoplástico.	74
Figura 37 – Evolução das interações de microplásticos e 2,4-D, de uma ordem da esquerda para direita: a) controle de 2,4-D, b) PP Virgem + 2,4-D, c) PP Pós-Industrial + 2,4-D, d) PP Pós-Consumo + 2,4-D e e) PP da área de rejeitos + 2,4-D.....	78
Figura 38 – Evolução das interações de microplásticos e Fipronil, de uma ordem da esquerda para direita: a) controle de Fipronil, b) PP Virgem + Fipronil, c) PP Pós-Industrial + Fipronil, d) PP Pós-Consumo + Fipronil e e) PP da área de rejeitos + Fipronil.....	79
Figura 39 – Número de documentos com o termo “microplastic” por ano (2009 a 2018).....	83
Figura 40 – Número de documentos com o termo microplástico (“ <i>microplastic</i> ”) por país (2009 a 2018).	84
Figura 41 – Escopo da <i>Diretiva Europeia Marine Strategy Framework Directive (MSFD)</i> ..	84
Figura 42 – Quadro para um padrão adequado para microplásticos ambientalmente seguros. 85	
Figura 43 – Sistema de flotação de alto desempenho - Flomar® HL, da empresa EnviroChemie.	86
Figura 44 – Problemática dos canudos de plástico.	88

Figura 45 – Gráfico do resultado do teste de sensibilidade nº 1 para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	120
Figura 46 – Gráfico do resultado do teste de sensibilidade nº 2 para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	120
Figura 47 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com PP's para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade.....	121
Figura 48 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com TPS para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade, CE ₅₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).....	121
Figura 49 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com Fipronil para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade, CE ₁₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).....	122
Figura 50 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com 2,4-D para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade, CE ₅₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).....	122
Figura 51 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com 2,4-D+PP's para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade.	123
Figura 52 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com Fipronil+PP's para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> , com mortalidade.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de polímeros produzidos mundialmente com sua abreviatura, estrutura química, densidade e principais aplicações.	28
Tabela 2 – Tipos de aplicação e de reciclagem de resinas plásticas.....	33
Tabela 3 – Inseticidas, herbicidas e maturadores usados na cultura da cana-de-açúcar.	41
Tabela 4 – Ensaio ecotoxicológico com região, polímero (tamanho), <i>endpoint</i> , organismo-teste e referência.	51
Tabela 5 – Ensaio ecotoxicológico existentes, de acordo com região, concentração de 2,4-D (pureza), <i>endpoint</i> , organismo-teste e referência.....	52
Tabela 6 – Ensaio ecotoxicológico existentes, de acordo com região, concentração de Fipronil (pureza), <i>endpoint</i> , organismo-teste e referência.....	53
Tabela 7 – Polímeros, reinos e organismos associados à biorremediação.	55
Tabela 8 – Polímeros – nomes, tipos e fontes.	60
Tabela 9 – Porcentagens de imobilidade de <i>Daphnia similis</i> expostas aos lixiviados de microplásticos.....	72
Tabela 10 – Variáveis físicas e químicas monitoradas no início (I) e final (F) dos testes de toxicidade com as amostras do lixiviado.....	73
Tabela 11 – Resultados das análises físicas e químicas das diluições em diferentes porcentagens do biopolímero.....	75
Tabela 12 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros não triturados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.	75
Tabela 13 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros triturados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.....	76
Tabela 14 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros triturados e filtrados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.	76
Tabela 15 – Resultado dos testes de toxicidade referente à combinação dos microplásticos e 2,4-D.....	77
Tabela 16 – Resultado de toxicidade aguda da combinação dos microplásticos e Fipronil.....	78
Tabela 17 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas no início e final dos testes do teste de toxicidade aguda com 2,4-D.....	79
Tabela 18 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas no início e final dos testes de toxicidade aguda com Fipronil.	80

Tabela 19 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas nos testes de toxicidade aguda para avaliar a interação do 2,4-D com microplásticos.	81
Tabela 20 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas nos testes de toxicidade aguda para avaliação da interação do Fipronil com microplásticos.	82
Tabela 21 – Resultado do teste de sensibilidade nº 1 para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> exposto a	117
Tabela 22 – Resultado do teste de sensibilidade nº 2 para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i> exposto a	117
Tabela 23 – Resultado do teste de toxicidade aguda com PP's para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	117
Tabela 24 – Resultado do teste de toxicidade aguda com TPS para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	118
Tabela 25 – Resultado do teste de toxicidade aguda com 2,4-D para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	118
Tabela 26 – Resultado do teste de toxicidade aguda com Fipronil para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	118
Tabela 27 – Resultado do teste de toxicidade aguda com Fipronil para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	118
Tabela 28 – Resultado do teste de toxicidade aguda com 2,4-D para o organismo-teste <i>Daphnia similis</i>	119
Tabela 29 – Ingredientes ativos mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar.	125

SUMÁRIO

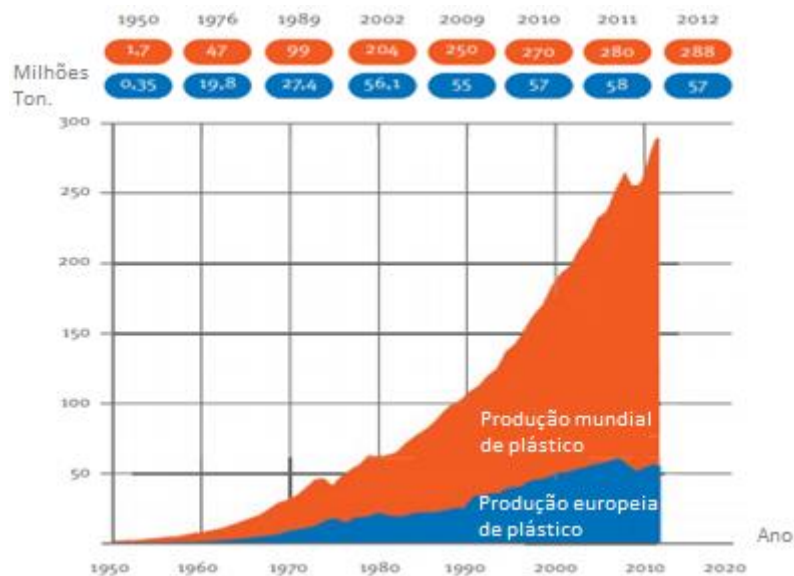
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo Geral	24
2.2 Objetivos Específicos	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 Contaminantes emergentes	25
3.2 Polímeros	25
3.3 Origem dos polímeros	27
3.3.1 Polímeros Sintéticos Virgens	27
3.3.2 Polímeros Reciclados	29
3.3.3 Polímeros Naturais Biodegradáveis.....	34
3.3.4 Biopolímeros	35
3.3.5 Polímeros verdes	37
3.4 Microplásticos	37
3.5 Agrotóxicos	39
3.6 Rotas de Exposição.....	41
3.7 Sorção e Dessorção.....	42
3.8 Ecotoxicidade	43
3.9 Bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação.....	47
3.10 Estresse oxidativo e hepático.....	48
3.11 Desreguladores endócrinos, respostas imunológicas e inflamatórias.....	49
3.12 Organismos-teste e <i>endpoints</i> relacionados aos contaminantes emergentes.....	50
3.13 Tratamento.....	54
3.14 Biorremediação.....	55
3.15 Aspectos Regulatórios	56
4 METODOLOGIA.....	58

4.1 Primeira Fase: Experimentos laboratoriais - efeitos diretos dos microplásticos	58
4.2 Segunda Fase: Experimentos laboratoriais – efeitos indiretos (rota de exposição)	62
4.3 Testes de toxicidade realizados nas Fases 1 e 2.....	66
4.3.1 Cultivo e manutenção do organismo-teste	67
4.3.2 Teste de sensibilidade com <i>Daphnia similis</i>	67
4.3.3 Teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	68
4.3.4 Análises físicas e químicas	69
4.4 Tratamento e políticas públicas relacionadas aos microplásticos: uma revisão.	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Teste de sensibilidade com <i>Daphnia similis</i>	70
5.2 Teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	70
5.2.1 Primeira Fase – teste de toxicidade do lixiviado dos microplásticos.....	70
5.2.2 Segunda Fase – lixiviado dos microplásticos contaminados	76
5.2.2.1 Teste de toxicidade com os agrotóxicos 2,4-D e Fipronil.....	76
5.2.2.2 Teste de toxicidade com o lixiviado dos PP's contaminados	76
5.3 Políticas públicas relacionadas aos microplásticos: uma revisão	83
6 CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o aumento de diversas indústrias de embalagem, construção civil, automóvel, eletrônica e elétrica proporcionaram um consumo crescente de produtos plásticos nas últimas décadas. Conseqüentemente, nota-se que houve um aumento considerável de resíduos sólidos de origem polimérica, frequentemente descartados de forma incorreta e acumulados na natureza. Apenas no ano de 2012 foram produzidos 288 milhões de toneladas de plásticos mundialmente, o que representa cerca de 170 vezes mais do que produzido em 1950 (Figura 1). Somente na União Europeia, segundo maior produtor atrás apenas da China, 57 milhões de toneladas de plástico foram produzidos em 2012, das quais cerca de 40 % são embalagens, ou seja, são consumidas e descartadas subsequentemente (PLASTICS EUROPE, 2013). No Brasil, a produção de termoplásticos foi registrada em 6,4 milhões de toneladas em 2016 (PLASTICS EUROPE, 2016). E segundo o MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA (2016), em relação às sacolas plásticas estima-se que em 2016 foram distribuídas cerca de 1,5 milhão por hora e no mundo o seu consumo anual variou entre 500 bilhões e 1 trilhão nos últimos anos.

Figura 1 – Produção mundial e europeia de plástico anual.



Fonte: PLASTICS EUROPE (2013).

Por conta de suas características, tais como versatilidade, leveza, durabilidade, impermeabilidade, baixo custo de fabricação, bom isolamento térmico e elétrico, a produção de plásticos assumiu diferentes funções em uma gama de produtos, tais como utensílios

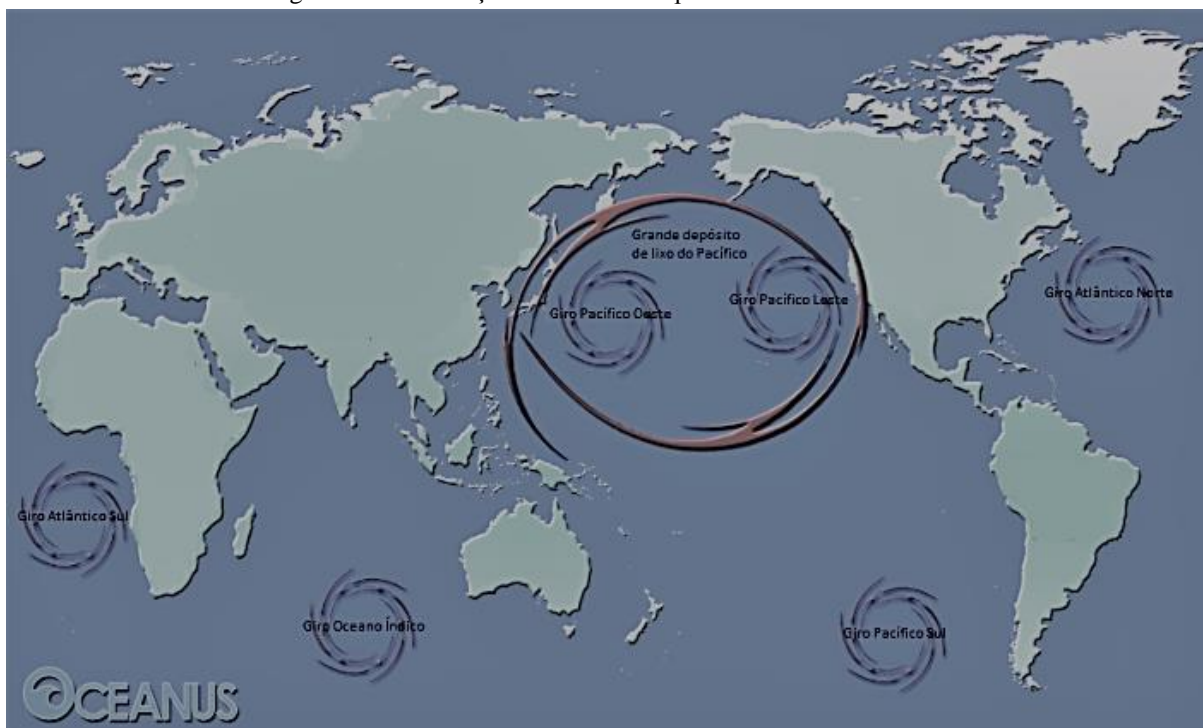
domésticos, embalagens, sacolas, equipamentos eletrônicos, materiais médico-cirúrgicos, produtos da construção civil, resinas industriais, entre outros (PLASTICS EUROPE, 2013, 2015).

Os plásticos representam uma subcategoria de polímeros obtidos a partir do petróleo, gás natural ou ainda de origem vegetal (COLE et al., 2011; ANTUNES et al., 2013a). Por sua vez, os polímeros (do grego, poli: muitas e meros: partes) são macromoléculas compostas por uma longa cadeia de unidades estruturais repetitivas denominadas meros (moléculas simples), cuja origem é obtida a partir de reações químicas de monômeros (AKCELRUD, 2007).

Existe uma enorme variedade desses polímeros, o que depende da sua estrutura e densidade, sendo o polipropileno (PP), o polietileno (PE), o politereftalato de etileno (PET), o poliestireno (PS) e o policloreto de vinil (PVC) os mais utilizados mundialmente (ANDRADY, 2011; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013; IVAR DO SUL; COSTA, 2014). Os polímeros concedem ao plástico as propriedades necessárias para uma determinada aplicação, a depender do seu tipo e de seus respectivos aditivos (como antioxidantes, estabilizadores, plastificantes e catalisadores) (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD, 2004). A presença de polímeros de baixa massa molecular, bem como monômeros residuais não polimerizados, oriundos de transformações de aditivos presentes nos polímeros, determinam seu potencial de carregar substâncias químicas (SHEFTEL, 2000).

Os plásticos podem flutuar, afundar ou derivar ao centro da coluna d'água (COLE et al., 2011; CLAESSENS et al., 2013; IVAR DO SUL; COSTA, 2014). Quando flutuam, podem ser transportados pelos corpos hídricos e chegarem até as zonas costeiras. Dependendo da sua superfície de contato, os plásticos afundam ou derivam ao centro da coluna d'água conforme a formação de biofilmes microbianos criados na superfície dos mesmos (COLE et al., 2011; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013; IVAR DO SUL; COSTA, 2014). Existem grandes concentrações de plásticos que se acumulam em regiões específicas nos oceanos após o descarte e o transporte nos corpos hídricos de água doce ou marinhos. Dentre as regiões, merecem destaque os chamados “Giro do Atlântico Norte” e “Giro do Pacífico Norte”, sendo o último o maior (Figura 2), popularmente conhecido como “Grande depósito de lixo do Pacífico” devido à excessiva quantidade de plásticos acumulados, cujas dimensões aproximam-se a cerca de quinze vezes o tamanho de Portugal ou três vezes o tamanho da França, com cerca de 1,6 milhão de km² (ANDRADY, 2011; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013; LEBRETON et al., 2018).

Figura 2 – Localização do “Grande depósito de lixo do oceano”.



Fonte: OCEANUS (2014).

Dentre os detritos de plásticos gerados destacam-se os microplásticos, que são partículas de plástico de tamanho inferior a 5 mm, de acordo com a definição proposta pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), em 2015 (MASURA et al., 2015). Os microplásticos podem ser encontrados principalmente na forma de micropartículas, esferas, fibras ou grânulos, sendo classificados em primários ou secundários (OLIVATTO, 2017).

Os primários seriam resinas termoplásticas fabricadas em tamanhos diminutos ($\leq 5\text{mm}$), na forma de micropartículas ou esferas, utilizadas em equipamentos de decapagem abrasiva e na formulação de produtos de higiene pessoal, como esfoliantes (DERRAIK, 2002). Os secundários são oriundos de processos de lixiviação e degradação biológica, física e/ou química de resíduos de plásticos maiores, tais como a biodegradação promovida por microrganismos, a fotodegradação a partir da incidência de radiação ultravioleta, a degradação termo-oxidativa (oxidação em temperaturas moderadas) e a hidrólise (reação química com a água), que promovem a fragmentação progressiva dos plásticos até dimensões microscópicas e imperceptíveis a olho nu (BROWNE; GALLOWAY; THOMPSON, 2007; ANDRADY, 2011; DA COSTA et al., 2016). Os resíduos de plásticos de dimensões maiores, também conhecidos como macrolásticos, incluem embalagens, equipamentos de pesca, fibras de roupas lavadas por máquinas e utensílios domésticos (potes, baldes, lixeiras, etc).

Esses processos degradativos e de lixiviação ainda podem resultar na liberação de aditivos plásticos, como o bisfenol A e nonilfenol, bem como a liberação de contaminantes orgânicos hidrofóbicos e persistentes que se aderem aos microplásticos no meio ambiente, sendo passíveis à bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (FRIAS; SOBRAL; FERREIRA, 2010; ANDRADY, 2011; COLE et al., 2011).

Embora ainda existam muitas incertezas sobre os impactos ambientais e os efeitos tóxicos à saúde humana, estudos revelam a presença de microplásticos em ambientes aquáticos de água doce e marinhos. Indústrias fabricantes e recicladoras de polímeros geram esferas plásticas microscópicas, conhecidas como “*pellets*”, que podem acidentalmente ou propositalmente atingir corpos hídricos a partir do lançamento de seus efluentes industriais isentos de tratamentos que removam esses materiais do meio aquoso (OGATA et al., 2009). Além disso, produtos de higiene pessoal em domicílios são descartados diariamente, com micropartículas de plástico presentes na sua formulação, em corpos hídricos através do esgoto urbano (FENDALL; SEWELL, 2009; NAPPER et al., 2015) e a lavagem de roupas compostas por tecidos sintéticos libera fibras plásticas microscópicas que atingem ambientes marinhos a partir dos córregos e rios que recebem os efluentes domésticos (BROWNE; GALLOWAY; THOMPSON, 2007).

No entanto, poucos são os estudos sobre os efeitos ecotoxicológicos dos microplásticos descartados incorretamente e diretamente nos corpos hídricos de água doce e ambientes marinhos. A ecotoxicidade dos microplásticos pode ser devido a diversos motivos, entre eles a obstrução física do trato gastrointestinal, o estresse oxidativo ou hepático, as respostas inflamatórias e os efeitos neurológicos a partir do lixiviado de monômeros e aditivos do plástico (BARBOSA, 2017), o que é intensificado pela sua propriedade hidrofóbica que permite a acumulação de uma gama de contaminantes orgânicos e metais (RIOS; MOORE; JONES, 2007). Estudos científicos revelam a identificação de poluentes orgânicos persistentes (POP's) em materiais plásticos mundialmente (ENDO; YUYAMA; TAKADA, 2013; BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2014b; WANG; SHIH; LI, 2015). O maior risco ecológico apresentado nesse contexto seria do contato de diversos organismos com estes microplásticos contaminados que produziriam efeitos adversos diretos e indiretos para toda cadeia trófica (RIOS; MOORE; JONES, 2007; TALSNESS et al., 2009; ANDRADY, 2011; DI BENEDITTO; AWABDI, 2014; DUIS; COORS, 2016).

Desse modo, os riscos mais preocupantes que os microplásticos apresentam seriam sua capacidade de dispersão e persistência nos corpos hídricos, seu potencial de adsorver poluentes, sua afinidade por poluentes persistentes orgânicos e sua ingestão pela biota, além

da transferência para a cadeia trófica. Diante da problemática do aumento da presença de microplásticos no meio ambiente, estudos apontam formas de tratamento como géis de sílica híbridos usados para remoção desses estressores hidrofóbicos de forma sustentável (HERBORT; SCHUHEN, 2017). No entanto, é necessário avançar primeiramente em estudos científicos sobre microplásticos como esse, que promovam a conscientização para a redução do consumo desenfreado dos diferentes tipos de plásticos, a partir de políticas públicas encorajadas pela relevância e problemática ambiental apresentada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar o efeito ecotoxicológico do lixiviado produzido a partir dos microplásticos de origem natural biodegradável e sintética virgem ou reciclada, somado ao estudo do potencial desses contaminantes emergentes funcionarem como rota de exposição a agrotóxicos utilizados nas plantações de cana-de-açúcar. Desse modo, o trabalho poderia servir como subsídios para políticas públicas e o consumo consciente dos plásticos.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos que compõem esse trabalho são apresentados a seguir:

- I. Levantamento bibliográfico dos estudos ecotoxicológicos produzidos mundialmente sobre microplásticos e seus respectivos lixiviados, procurando reconhecer o estado da arte sobre o tema;
- II. Avaliação da ecotoxicidade de amostras de lixiviados produzidos a partir de diferentes tipos de plásticos naturais (biopolímero amido termoplástico de babaçu) e sintéticos (polipropileno virgem, reciclado pós-industrial e pós-consumo, somado ao rejeito da indústria recicladora de polímeros), a partir de testes agudos (48 horas) com o organismo-teste *Daphnia similis* (Cladocera);
- III. Determinação da faixa de sensibilidade do organismo-teste *Daphnia similis* (Cladocera) em relação aos contaminantes Fipronil e 2,4-D utilizados nos experimentos;
- IV. Avaliação do potencial de adsorção e dessorção dos microplásticos sintéticos na forma de esferas (*pellets*) expostos em condições ambientais (tanques d'água) para a produção de biofilme e posterior teste laboratorial;
- V. Comparação do avanço em pesquisas realizadas no contexto brasileiro com os outros países na plataforma SCOPUS e o seu papel nas políticas públicas a partir de estudos de caso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes emergentes

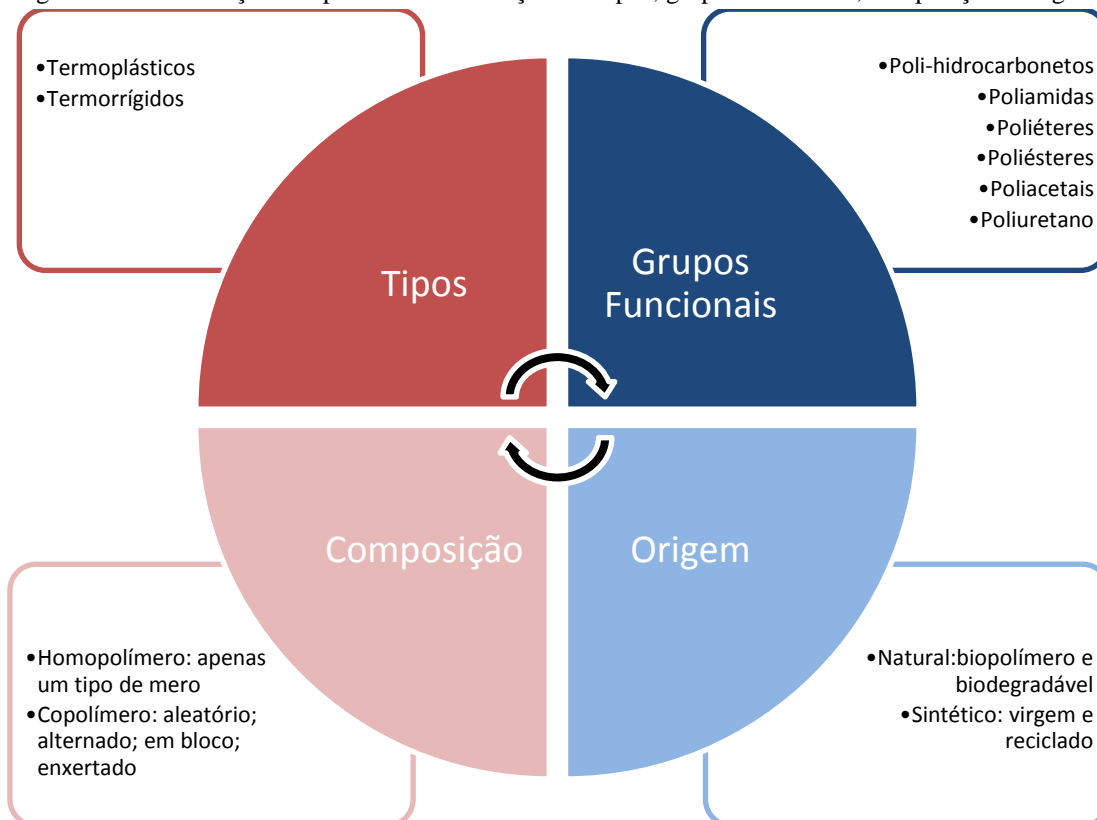
Contaminantes emergentes são compostos de origem natural ou antrópica, presentes em diferentes compartimentos ambientais (solo, água e ar), os quais apresentam potenciais riscos ao meio ambiente, embora sejam ainda pouco estudados e isentos de monitoramento e/ou legislação. Assim, são compostos que podem sofrer uma futura regulamentação a depender da relevância ambiental apresentada em estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, transporte e destino nos diferentes compartimentos ambientais frente a sua concentração encontrada, o que permite prevenir efeitos adversos nas gerações atuais e futuras (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Segundo RICHARDSON; KIMURA (2016), existe uma variedade de compostos considerados contaminantes emergentes, como os fármacos, hormônios, alquilfenóis, drogas ilícitas, sucralose, agrotóxicos, subprodutos derivados da desinfecção de águas (DPB, do inglês *Disinfection By-Products*), retardantes de chama bromados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, toxinas de algas, além de compostos usados em produtos de higiene pessoal. Entre os compostos utilizados para esses produtos, vale destacar os microplásticos, polímeros de tamanho inferior a 5 mm, o qual foi tema desta pesquisa.

3.2 Polímeros

Os polímeros (do grego, poli: muitas e meros: partes) são macromoléculas compostas por uma longa cadeia de unidades estruturais repetitivas denominadas meros (moléculas simples), cuja origem é obtida a partir de reações químicas de monômeros (AKCELRUD, 2007). Os polímeros podem ser subdivididos de acordo com seus tipos, grupos funcionais, origem e configuração estrutural (Figura 3).

Figura 3 – Classificação dos polímeros em relação aos tipos, grupos funcionais, composição e origem.



Fonte: Adaptado de OLIVATTO (2017).

Os polímeros podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos são materiais que, ao serem aquecidos, fundem-se em um fluido ou líquido viscoso e ao serem resfriados, solidificam-se, resultando em processos reversíveis, o que permite a reciclagem dos mesmos. Dentre os termoplásticos estão os polímeros lineares e ramificados, cuja fluidez se deve principalmente pelas ligações secundárias que são facilmente rompidas quando submetidas ao aquecimento. O termo “plástico” (do grego, “capaz de ser moldado”) atribui aos termoplásticos essa flexibilidade. Como exemplos estariam o polietileno, o polipropileno, o poli (cloreto de vinila), o poli (tereftalato de etileno), entre outros (MANO, 2001; HARADA, 2004; DA SILVA SPINACÉ; DE PAOLI, 2005; BECERRA, 2015). Os termorrígidos, por sua vez, são infusíveis por conservarem sua estrutura reticulada com suas ligações cruzadas a partir do aquecimento. Essas propriedades dificultam o processo de reciclagem dos mesmos (BECERRA, 2015).

No que diz respeito à configuração estrutural, os polímeros podem ser homopolímeros, cuja estrutura possui apenas um tipo de mero. Por outro lado, os polímeros com mais de um tipo de mero são denominados copolímeros, que podem ainda ser classificados conforme a disposição dos monômeros como: copolímeros aleatórios, aqueles com unidades químicas

dispostas ao acaso; copolímeros alternados, que possuem uma sequência regular de modo alternado entre os monômeros; copolímeros em bloco, cujas unidades dos monômeros estão agrupadas entre si com uma sequência regular de blocos dos monômeros; e copolímeros enxertados, quando blocos de um monômero se enxertam na cadeia polimérica principal de outro monômero (MANO, 2001; KANIAPPAN; LATHA, 2011).

Em relação à origem, o material polimérico pode ser natural ou sintético. Alguns exemplos de polímeros de origem natural seriam o amido, a proteína, a celulose e a borracha de seringueira. Entre os polímeros de origem sintética estariam o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), entre outros, incluindo os reciclados e os virgens (BECERRA, 2015). Segundo MANO (2001), os polímeros sintéticos têm origem a partir de diferentes métodos de preparo, predominantemente a partir da simples reação de adição sem subprodutos (polímeros de adição) ou a partir da reação, na qual pequenas moléculas de H₂O e HCl são removidas dos monômeros (polímeros de condensação), além de outros processos, como a ciclização e a abertura de anel.

Por fim, os polímeros podem ser classificados quanto aos grupos funcionais das cadeias poliméricas, como poli-hidrocarbonetos, poliamidas, poliéteres, poliésteres, poliacetais, poliuretanos, entre outros, cuja configuração dos átomos da cadeia pode ser cis ou trans (MANO, 2001).

3.3 Origem dos polímeros

3.3.1 Polímeros Sintéticos Virgens

Polímeros sintéticos virgens são aqueles cuja origem é petroquímica, ou seja, produzidos a partir da polimerização de monômeros derivados do petróleo, carvão ou gás natural (COLE et al., 2011; PLASTICS EUROPE, 2015). A Figura 4 apresenta as etapas principais para obtenção dos polímeros mais presentes no mundo, desde o refino, no qual o nafta é obtido para os processos seguintes (craqueamento, polimerização e transformação), até o mercado consumidor.

Figura 4 – Principais etapas para obtenção dos polímeros.



Fonte: BRASKEM (2012).

Existe uma variedade de polímeros sintéticos virgens diferentes, sendo que 90% da produção global corresponde ao polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinil (PVC) e polietileno tereftalato (PET), sendo também os mais encontrados no meio aquático na forma de macropartículas ou micropartículas (PHUONG et al., 2016). Suas estruturas químicas, densidades e principais aplicações são dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais tipos de polímeros produzidos mundialmente com sua abreviatura, estrutura química, densidade e principais aplicações.

Polímero	Abreviatura	Estrutura química	Densidade (g/cm ³)	Principais aplicações
Polietileno	PE	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	0,91 - 0,96	Sacos de plástico, película plástica, embalagens e redes
Polipropileno	PP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	0,85 - 0,91	Cordas, tampas de garrafas, redes e amortecedores de automóveis
Poliestireno	PS	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	1,04 - 1,10	Utensílios de cozinha descartáveis e contêntores de acondicionamento de alimentos
Policloreto de vinil	PVC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	1,16 - 1,58	Película plástica, embalagens e materiais médico-cirúrgicos
Polietileno tereftalato	PET	$\left[\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	1,37 - 1,45	Garrafas de água e de sumos

Fonte: ANDRADY (2011); HIDALGO-RUZ et al. (2012); PLASTICS EUROPE (2015); WANG et al. (2016).

Uma alternativa para amenizar o impacto ambiental dos polímeros seria os polímeros reciclados, dependendo do objetivo ou processo envolvido. Além da reciclagem, segundo BRITO et al. (2011), outra alternativa é a implementação de polímeros biodegradáveis, biopolímeros e polímeros verdes.

3.3.2 Polímeros Reciclados

O polímero reciclado é resultante de um processo que pode ser mecânico, químico ou energético a partir dos polímeros termoplásticos. Os polímeros termoplásticos, os mais largamente utilizados, reconhecidos como plásticos, são aqueles que podem ser reprocessados várias vezes pelos processos de transformação de reciclagem quando submetidos a temperaturas suficientes para que possam ser fundidos e remoldados, a exemplo do poliestireno (PS), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poliamidas, entre outros. Os polímeros termofixos, que representam cerca de 20% do total consumido no Brasil, são aqueles que uma vez moldados, resfriados e endurecidos se tornam irreversíveis de transformação e não podem mais sofrer novos ciclos de processamento por não serem passíveis de fundição a temperaturas alcançáveis. Os principais usuários dos plásticos recicláveis separados dos resíduos sólidos são as empresas recicladoras que reprocessam o material, fazendo-o voltar como matéria-prima para fabricação de artefatos plásticos, dentro da lógica da Economia Circular (FONSECA, 2016).

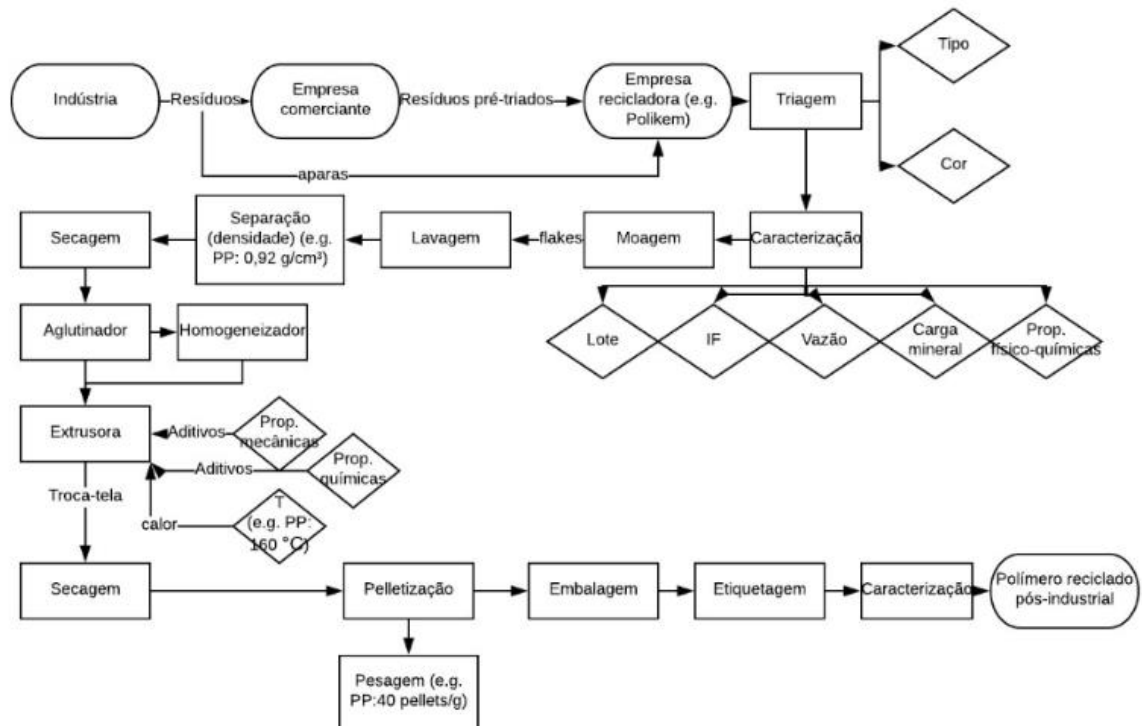
A indústria de reciclagem de plásticos do Brasil em 2011 apresentou nível operacional médio de 63% da capacidade instalada, o que corresponde a 1,7 milhão de toneladas. Esse fator indica a carência de sistemas de coleta seletiva no Brasil, já que dos 5.565 municípios brasileiros em 2011, apenas 443 – ou seja, 8% – tinham algum tipo de coleta seletiva, embora não atendiam a demanda existente para o incremento da reciclagem na totalidade (FONSECA, 2016).

No Brasil, o maior mercado é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente, também chamada de reciclagem pós-industrial ou pré-consumo, ou seja, cuja matéria-prima é material termoplástico proveniente de resíduos industriais, os quais são facilmente identificados e higienizados, já que dificilmente são contaminados por substâncias diferentes de polímeros. No entanto, cresce o mercado da reciclagem secundária, que consiste no processamento de polímeros misturados sem haver incompatibilidade entre diferentes tipos de resíduos plásticos, convertendo resíduos plásticos

por um processo ou uma combinação de processos e operações, também chamada de reciclagem pós-consumo, cuja matéria-prima deriva da coleta seletiva e da logística reversa. Além disso, existe ainda a reciclagem terciária, que consiste na conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis por processos termoquímicos (a exemplo da pirólise e da conversão catalítica), sendo que os materiais plásticos são convertidos em matérias-primas que podem originar novamente as resinas virgens ou outras substâncias de valor agregado para a indústria, como gases e óleos combustíveis (FONSECA, 2016).

Desse modo, os polímeros reciclados pós-industriais são aqueles cuja matéria-prima para fabricação provém de resíduos oriundos de indústrias, como aparas provenientes dos processos produtivos de indústrias de plástico, a exemplo da empresa Braskem® e da empresa Jaguar®. Os resíduos industriais são pré-triados em empresas comerciantes de acordo com o tipo e a cor do polímero ou triados diretamente em empresas recicladoras, a exemplo da Polikem®, empresa do grupo de polímeros Jaguar®, localizada no município de São Carlos. Após a triagem, o material passa por uma caracterização, o que envolve caracterizar o lote, o índice de fluidez (IF), a vazão de escoamento do material, a carga mineral e as propriedades físico-químicas. Em seguida, o material passa pelo processo de moagem, que tritura o material, chamado de *flake*. Esse material é lavado e passa por um processo de separação, de acordo com a sua densidade, a exemplo do polipropileno, de densidade $0,92 \text{ g/cm}^3$, que é separado de outros materiais para sua reciclagem. Posteriormente, o material passa pela secagem e por um aglutinador, que permite uma secagem mais aprofundada. Dependendo das condições, o material ainda é direcionado a um homogeneizador para que o mesmo tenha homogeneidade nas propriedades físico-químicas. Em seguida, é enviado para um aglutinador, que eleva a temperatura do plástico pela fricção de suas hélices, transformando-no em pequenos grãos, compostos por aditivos adicionados para as propriedades mecânicas e químicas requisitadas ao produto final. Posteriormente, na saída do aglutinador, o material é filtrado por um troca-tela e há um resfriamento repentino, somado a uma secagem, o que resulta em uma aglutinação, fazendo com que as moléculas dos polímeros se contraíam, aumentando sua densidade e transformando o plástico em tiras fundidas que saem da estrutura da máquina. Na última etapa, as tiras de plástico são reduzidas a *pellets*, que são embaladas, etiquetadas e caracterizadas, resultando no polímero pós-industrial (Figura 5).

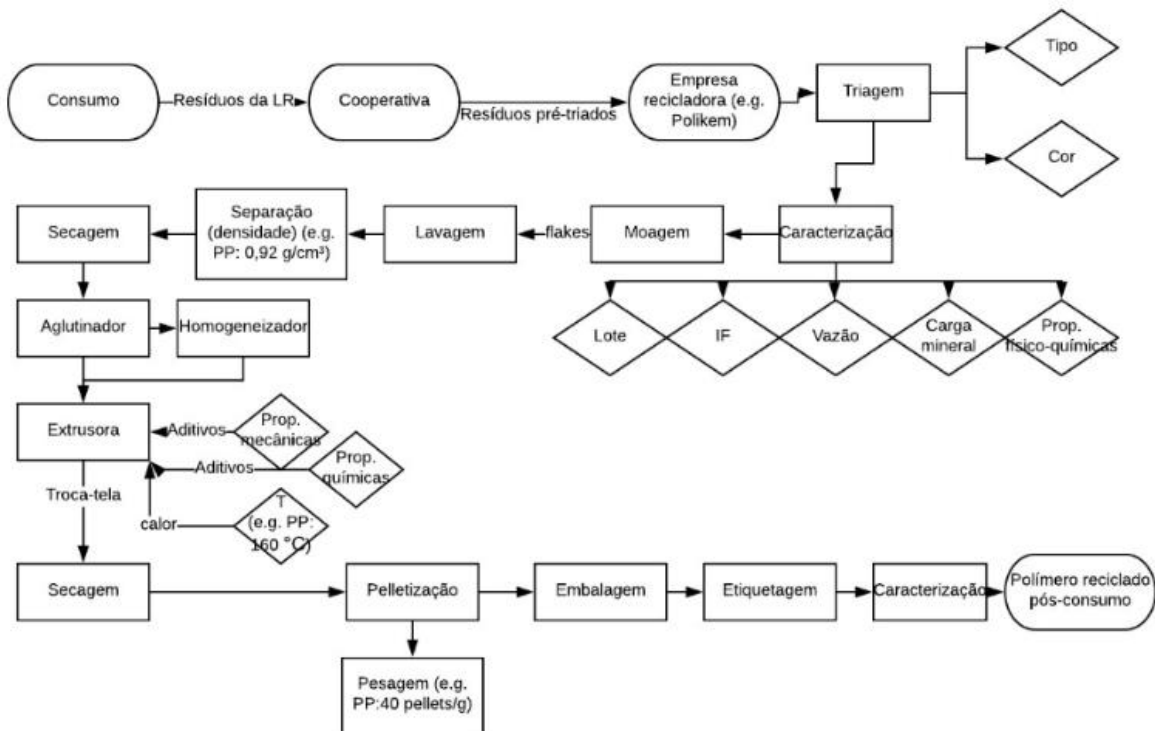
Figura 5 – Etapas da reciclagem pós-industrial de polímeros.



Fonte: Autoria própria (2018).

No que diz respeito aos polímeros reciclados pós-consumo, ou seja, aqueles cuja matéria-prima para fabricação são resíduos provenientes do ciclo de vida completo do polímero, englobando o consumo do material (principalmente de origem doméstica), há processos produtivos praticamente iguais aos polímeros reciclados pós-industriais, salvo algumas etapas adicionais. Após a pré-triagem em cooperativas, os processos produtivos do polímero reciclado pós-consumo são os mesmos que aqueles do polímero reciclado pós-industrial, com a diferença de que chegam à empresa recicladora geralmente com necessidade de limpeza mais pesada, demandando uma quantidade maior de água e energia (Figura 6).

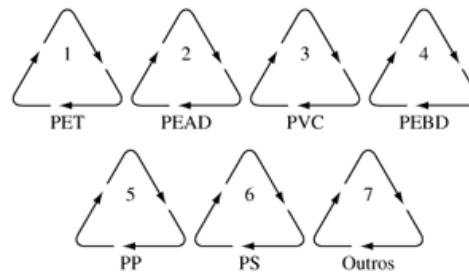
Figura 6 – Etapas da reciclagem pós-consumo de polímeros.



Fonte: Autoria própria (2018).

Para uma correta separação na triagem do polímero pós-consumo passível de reciclagem, um sistema de código de identificação de resinas foi introduzido em 1988 pela Sociedade das Indústrias de Plásticos – *Society of Plastics Industry, Inc.* (SPI), cuja demanda foi apresentada por empresas recicladoras. O sistema de códigos impulsiona o controle de qualidade dentro da triagem de recicladoras, assegurando a homogeneidade mais próxima do possível para facilitar a reciclagem (ENVIRONMENT AND PLASTICS INDUSTRY COUNCIL – EPIC, 1988). O sistema de código de identificação de resinas do SPI serviu como base para a norma da ABNT NBR 13230 (1994) – “Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos”, que passa por frequentes processos de revisão (ABNT, 2008). Os materiais identificados pelos símbolos na Figura 7 são os plásticos de predominam no mercado.

Figura 7 – Símbolos de identificação dos materiais plásticos de acordo com a norma ABNT NBR 13230/2008.



- 1 - PET - Polietileno tereftalato
- 2 - PEAD - Polietileno de alta densidade
- 3 - PVC - Policloreto de vinila
- 4 - PEBD - Polietileno de baixa densidade
- 5 - PP - Polipropileno
- 6 - PS - Poliestireno
- 7 - Outros

Fonte: ABNT (2008).

O conjunto de códigos auxilia a logística reversa, isto é, área da logística empresarial que tem a preocupação do retorno de produtos, materiais e embalagens ao ciclo produtivo, cujo papel tem importância no processo de reciclagem, uma vez que os materiais pós-consumo retornam aos diferentes centros produtivos na forma de matéria-prima (COLTRO et al., 2008). Na Tabela 2 são apresentados alguns tipos de aplicação das resinas e os respectivos produtos feitos a partir do polímero reciclado pós-consumo.

Tabela 2 – Tipos de aplicação e de reciclagem de resinas plásticas.

Resina	Aplicação	Reciclagem
	Garrafas para refrigerante, água, óleo comestível, molho para salada, anti-séptico bucal, xampu	Fibra para carpete, tecido, vassoura, embalagem de produtos de limpeza, acessórios diversos
	Garrafas para iogurte, suco, leite, produtos de limpeza, potes para sorvete, frascos para xampu	Frascos para produtos de limpeza, óleo para motor, tubulação de esgoto, conduíte
	Filmes estiráveis, berços para biscoitos, frascos para anti-séptico bucal, xampu, produtos de higiene pessoal, <i>blister</i>	Mangueira para jardim, tubulação de esgoto, cones de tráfego, cabos
	Filme encolhível, embalagem flexível para leite, iogurte, saquinhos de compras, frascos <i>squeezable</i>	Envelopes, filmes, sacos, sacos para lixo, tubulação para irrigação
	Potes para margarina, sorvete, tampas, rótulos, copos descartáveis, embalagem para biscoitos, xampu	Caixas e cabos para bateria de carro, vassouras, escovas, funil para óleo, caixas, bandejas
	Copos descartáveis, pratos descartáveis, pote para iogurte, bandejas, embalagem para ovos, acolchoamento	Placas para isolamento térmico, acessórios para escritório, bandejas
	Embalagem multicamada para biscoitos e salgadinhos, mamadeiras, CD, DVD, utilidades domésticas	Madeira plástica, reciclagem energética

Fonte: EPIC (2001).

Apesar da existência do sistema de código de resinas, existem alguns problemas enfrentados pelas empresas recicladoras, entre elas a mistura de diferentes tipos de plásticos, o que pode resultar em materiais de baixa qualidade, defeituosos ou inviáveis para reciclagem. Além disso, há problemas como a falta de especificações técnicas que auxiliam à logística reversa das resinas que retornam como matéria-prima de polímeros reciclados. Outro problema é a alta concentração de contaminantes aderidos ao polímero pós-consumo, principalmente no ramo alimentício, o que impede a reciclagem do produto, já que níveis de gorduras, etiquetas e outros resíduos aderidos ao plástico tornam o processo de reciclagem inviável técnica, ambiental e economicamente (COLTRO et al., 2008).

3.3.3 Polímeros Naturais Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis, segundo BRITO et al. (2011), são aqueles cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos, entre outros microrganismos, podendo ser consumidos em semanas ou meses, sob condições favoráveis de biodegradação. De acordo com ZANATTA et al. (2008), os polímeros biodegradáveis, substituídos pelos convencionais de origem não renovável, correspondem a um grande avanço na produção de insumos sustentáveis. A substituição por polímeros biodegradáveis significa que o produto no final do seu ciclo de vida não se acumulará, mas não necessariamente será isento de causar problemas no meio ambiente, o que dependerá da sua composição e dos efeitos físico-químicos gerados.

O termo mais adequado para se utilizar em polímeros biodegradáveis é “polímero compostável”, de acordo com a norma ASTM D6400, que define plásticos compostáveis como materiais que sofrem degradação por processo biológico durante a compostagem, produzindo subprodutos (dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa) a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, sem deixar resíduo visível distinto ou resíduo tóxico, a fim de atender os requisitos de acordo com o padrão legalmente vinculativo para compostagem de plásticos.

Dentre os polímeros biodegradáveis já existentes no mercado, segundo PRADELLA (2006), tem-se o polilactato (PLA), o polihidroxialcanoato (PHA), o polihidroxibutirato (PHB), polímeros de amido (PA's) e o xantana (Xan). O polilactato (PLA) é um poliéster produzido pela síntese química a partir do ácido láctico obtido da fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com o uso potencial na confecção de embalagens, artigos de descarte instantâneo e fibras para vestimentas e forrações (ZANATTA et al., 2008). O

polihidroxialcanoato (PHA) constitui uma família de poliésteres produzidos por bactérias através da biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma (ZANATTA et al., 2008). O polihidroxibutirato (PHB) é encontrado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza e de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos. É também biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, o que permite seu emprego na área médico-farmacêutica, como na produção de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea (COUTINHO et al., 2004). Os polímeros de amido (PA's) são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca. Com o amido, produzem-se filmes biodegradáveis ou comestíveis para embalagem ou proteção de alimentos (ZANATTA et al., 2008). O xantana (Xan) é um polissacarídeo sintetizado por bactérias do gênero *Xanthomonas* e um importante polímero biodegradável industrial. A descoberta da goma xantana foi resultante de uma pesquisa liderada pelo Departamento de Agricultura dos EUA, em 1950 (ZANATTA et al., 2008).

Os polímeros biodegradáveis ainda não são largamente utilizados, segundo ROSA; FRANCO; CALIL (2001), devido à sua resistência à tração. Um exemplo seria dos polímeros biodegradáveis de 50% em massa de amido, cuja resistência é de 35% a 60% menor do que a de polímeros puros.

3.3.4 Biopolímeros

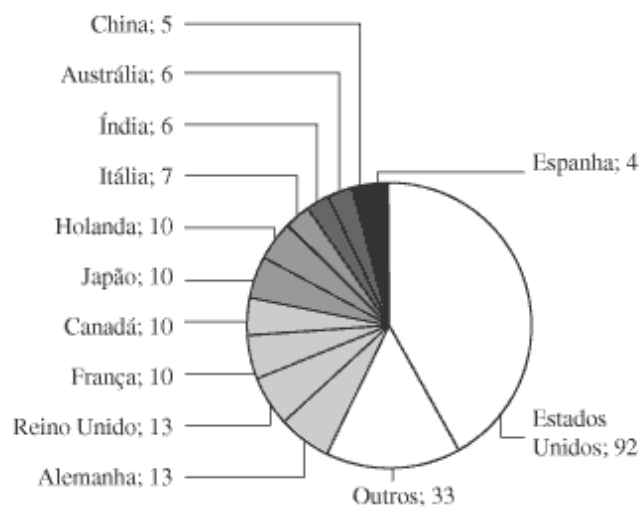
Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outras. Segundo a BRASKEM (2012), a cana-de-açúcar é um exemplo de cultura que pode ser versátil e sustentável, utilizada como fonte de energia limpa e matéria-prima de produtos. O etanol é uma fonte de energia renovável que gera 9,3 unidades de energia renovável para cada unidade de energia fóssil consumida em sua produção. A partir do etanol são produzidos o plástico verde e o biocombustível éter etil terciário-butílico (ETBE, do inglês *ethyl tert-butyl ether*).

Os polímeros de fontes renováveis possuem um ciclo de vida mais curto se comparado com os de fontes fósseis. Segundo BRITO et al. (2011), o interesse maior nos biopolímeros se deve pelos impactos ambientais associados aos polímeros de fontes fósseis desde os processos de extração e refino utilizados até a escassez do petróleo e, conseqüentemente, o aumento do seu preço.

O mercado de biopolímeros, segundo DA RÓZ (2003), reconheceu a importância de diminuir a quantidade de polímeros oriundos de fontes não renováveis, de modo a substituí-los por novos polímeros sustentáveis. O tipo de polímero mais empregado tem sido o polímero de amido ou amido termoplástico. De acordo com BRITO et al. (2011), o amido tem destaque por ser a maior reserva de carboidratos em plantas. O amido termoplástico tem sido estudado desde a década de 1970, já que é oriundo de fontes de baixo custo e é possível de ser modificado ou misturado a outros polímeros, a fim de melhorar as condições de processamento do polímero e suas propriedades. No entanto, dentre as principais dificuldades do amido termoplástico, inclui-se a desidratação e a despolimerização, sendo a água o principal produto da decomposição do amido, formada pela condensação intermolecular ou intramolecular das hidroxilas do amido

Por outro lado, segundo BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN (2008), crescem as pesquisas e o número de publicações sobre biopolímeros, de modo a desenvolver novas tecnologias mais sustentáveis. No programa SCIFINDER, com uma base de dados CAPLUS e MEDLINE, foi elaborado um levantamento de artigos publicados em revistas científicas entre 2002 e 2007 com as palavras-chaves "biopolymers" e "biomaterials", encontrando-se um total de 3838 artigos com a remoção de duplicatas. Desse total, 803 artigos foram encontrados em revistas que publicaram isoladamente mais de 30 trabalhos, sendo os Estados Unidos o país que mais se destacou, com 42% (Figura 8).

Figura 8 – Distribuição dos artigos publicados por países entre 2002 e 2007, cuja ênfase foi biopolímero e biomaterial.



Fonte: BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN (2008).

3.3.5 Polímeros verdes

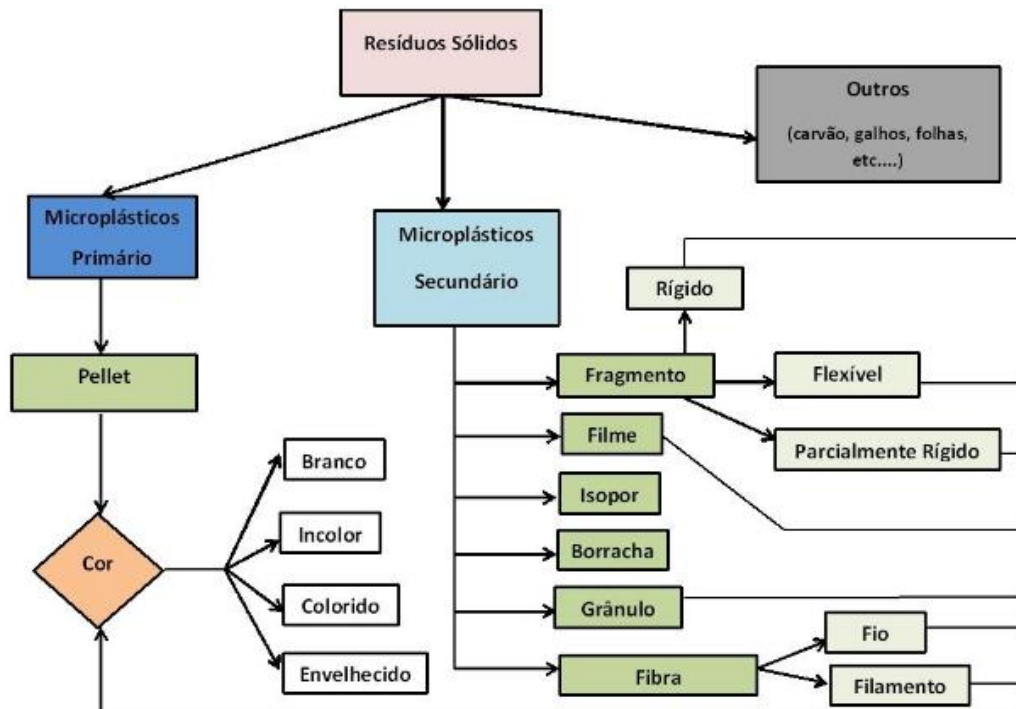
De acordo com BRITO et al. (2011), polímeros verdes são aqueles que durante sua síntese, processamento ou degradação, produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Segundo PENSALAB (2013), os polímeros verdes possuem as mesmas características dos polímeros sintéticos, no entanto, sua síntese é feita a partir da matéria-prima renovável. Dentre os polímeros verdes, tem-se o polietileno verde que, segundo a BRASKEM (2012), é um plástico produzido a partir do etanol, mas que mantém as mesmas propriedades, desempenho e versatilidade de aplicações dos polietilenos de origem fóssil, incluindo a reciclagem do mesmo. O etanol passa por uma desidratação, transformando-se em eteno verde. O eteno verde segue para as plantas de polimerização, onde é transformado em PE verde. Já o polipropileno verde tem as mesmas propriedades técnicas e desempenho do polipropileno produzido a partir de rotas tradicionais, porém, é produzido a partir do etano de cana-de-açúcar (BRASKEM, 2012).

De acordo com o coordenador do programa de pesquisa em sustentabilidade do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), para que 230 milhões de toneladas de plástico produzidas sejam substituídas por biopolímeros, é preciso produzir 600 milhões de toneladas de açúcar, sendo que a produção mundial aproxima-se a 160 milhões de toneladas (BRITO et al., 2011). Assim, seria necessária uma área total de plantação aumentada a quase quatro vezes para suprir a demanda, e segundo NONATO; MANTELATTO; ROSSELL (2001), o custo de produção é algo vital para indústria, o que freia os avanços na utilização dos mesmos.

3.4 Microplásticos

Os microplásticos são polímeros de dimensões menores que o tamanho de 5 mm, de acordo com a definição proposta pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) em 2015, encontrados em diferentes formas e subdivididos em primários e secundários (MASURA et al., 2015), conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Classificação dos microplásticos: primários e secundários.



Fonte: OLIVATTO (2017).

Os primários são aqueles que já foram produzidos em escala microscópica (*Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection - GESAMP, 2015*), cuja utilização é encontrada em abrasivos nas formulações de produtos de higiene pessoal e de limpeza industrial (DERRAIK, 2002), bem como em fibras sintéticas microscópicas em tecidos (BROWNE et al., 2011) e em esferas microscópicas industriais que dão origem ao *pellet* (PEREIRA, 2014).

Os microplásticos primários compostos de PE, PP e PS são os mais encontrados nos produtos de higiene pessoal, pertencentes ao grupo de contaminantes emergentes que estão associados a cosméticos, esfoliantes, perfumes, antioxidantes, antimicrobianos, cremes preservativos, protetores solares, entre outros e contêm essas microsferas em formatos irregulares (ZITKO; HANLON, 1991; FENDALL; SEWELL, 2009). Muitos compostos que compõem os produtos de higiene pessoal têm uma elevada capacidade de bioacumulação por serem lipossolúveis e podem ser uma preocupação para o meio ambiente com o aumento exponencial do consumo mundial desses produtos na última década (RICHARDSON; KIMURA, 2016). Além disso, os tratamentos convencionais removem parcialmente da água e do esgoto essas micropartículas de plástico, o que intensifica a ameaça ambiental (LUO et al.,

2014). Segundo a Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal (ABIHPEC), o Brasil ocupa a 3ª posição do consumo mundial, atrás dos Estados Unidos e Japão.

Os microplásticos secundários são oriundos de processos de lixiviação e degradação biológica, física e/ou química de resíduos de plásticos maiores, tais como a biodegradação promovida por microrganismos, a fotodegradação a partir da incidência de radiação ultravioleta, a degradação termo-oxidativa (oxidação em temperaturas moderadas) e a hidrólise (reação química com a água), que promovem a fragmentação progressiva dos plásticos até dimensões microscópicas e imperceptíveis a olho nu (BROWNE; GALLOWAY; THOMPSON, 2007; ANDRADY, 2011; GESAMP, 2015; DA COSTA et al., 2016).

Dentre os resíduos de plástico de dimensões maiores estariam os mesoplásticos (0,5–5 cm), os macrolásticos (5–50 cm) e os megaplásticos (>50 cm) (LEBRETON et al., 2018), passíveis de processos degradativos e de lixiviação, o que pode resultar na liberação de aditivos plásticos, como o bisfenol A e nonilfenol, bem como a liberação de contaminantes orgânicos hidrofóbicos e persistentes que se aderem aos microplásticos no meio ambiente, sendo passíveis à bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (FRIAS; SOBRAL; FERREIRA, 2010; ANDRADY, 2011; COLE et al., 2011).

3.5 Agrotóxicos

Segundo MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA (2017), os agrotóxicos são os contaminantes mais estudados, com pesquisas que abrangem cerca de 120 tipos diferentes de agrotóxicos. O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos. De acordo com o último Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins, publicado pelo Ministério do Meio Ambiente, apenas entre 2009 e 2012 foram comercializadas cerca de 477,5 mil toneladas de ingredientes ativos. Isso totalizou um aumento de cerca de 59% em relação à 2009 e 234% em relação à 2006. Além disso, o boletim apresentou as classes dos agrotóxicos mais vendidos em 2012, a saber: herbicidas (299,9 mil toneladas), fungicidas (60,4 mil toneladas) e acaricidas (37,2 mil toneladas).

Dentre os agrotóxicos mais comercializados no Brasil, destacam-se aqueles para uso nas plantações de cana-de-açúcar, principalmente pelo país ser o segundo maior produtor mundial de etanol, atrás apenas dos Estados Unidos (FILOSO et al., 2015). Segundo SCHIESARI; GRILLITSCH (2011), 255 agrotóxicos diferentes foram implementados no cultivo da cana-de-açúcar brasileira em 2011, sendo 50% considerado como altamente perigosos, principalmente para organismos aquáticos. O estado paulista mereceu destaque no

cultivo da cana-de-açúcar como maior consumidor brasileiro de agrotóxicos em 2006 (20,6% do faturamento total brasileiro) (FERREIRA; VEGRO; CAMARGO, 2008), chegando a aproximadamente 5,9 milhões de hectares de plantações em 2016 (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA, 2016). Dos defensivos agrícolas utilizados no agronegócio sucroalcooleiro, os herbicidas e os inseticidas são os mais comercializados (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA, 2014).

A partir dos dados do AGROFIT (2016), verificou-se que em 2016 foram comercializados 85 ingredientes ativos da cultura da cana-de-açúcar (ANEXO 1) e segundo o Instituto de Economia Agrícola (IEA), os ingredientes ativos mais utilizados no agronegócio sucroalcooleiro no estado de São Paulo em 2009 e 2015 foram praticamente iguais, a saber: 2,4-D (herbicida), clomazona (herbicida), ametrina (herbicida) hexazinona+diuron (herbicida), MSMA (herbicida), Fipronil (inseticida, formicida e cupinicida) e etefon (regulador de crescimento), exceto o inseticida endosulfan que de 2009 para 2015 foi substituído pelo imidacloprido (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB, 2010; INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA, 2015; AGROFIT, 2016).

Na presente pesquisa utilizou-se o herbicida 2,4-D e o inseticida Fipronil, cujos nomes comerciais são DMA 806 BR e Regent 800 WG, respectivamente. A Tabela 3 apresenta o nome comercial, os ingredientes ativos, os grupos químicos e as doses dos inseticidas, herbicidas e maturadores usados na cultura da cana-de-açúcar, com destaque para o Regent 800 W e o DMA 806 BR, sendo o último utilizado para pré e pós-emergência, com a dose recomendada pré-emergência (DRPE) e a dose recomendada pós-emergência (DRPO), respectivamente.

Tabela 3 – Inseticidas, herbicidas e maturadores usados na cultura da cana-de-açúcar.

Nomes comerciais	Ingredientes ativos	Grupos químicos	Doses	
Inseticidas				
Regent 800 WG	Fipronil	Pirazol	200 g ha ⁻¹	
Actara	Thiametoxan	Neonicotinóide	1000 g ha ⁻¹	
Temik 150	Aldicarbe	Metilcarbamato oxima	1,5 kg ha ⁻¹	
Herbicidas				
Velpar-K	Hexazinone+Diuron	Triazinas+uréias	1,8 kg ha ⁻¹	3,0 kg ha ⁻¹
Karmex	Diuron	Uréia substituídas	3,2 L ha ⁻¹	6,4 L ha ⁻¹
Sinerge	Clomazone+Ametrina	Isoxazolidionas	5,0 L ha ⁻¹	6,0 L ha ⁻¹
2,4 DMA	Sal de Dimetilamina	Organoarsenicais	1,5 L ha ⁻¹	3,5 L ha ⁻¹
Sencor	Metribuzin	Triazinonas	1,5 L ha ⁻¹	2,0 L ha ⁻¹
Arsenal	Imazapir	Imidazolinonas	4,0 L ha ⁻¹	10 L ha ⁻¹
Glifosato	Glifosato	Derivado da glicina	3,0 L ha ⁻¹	6,0 L ha ⁻¹
Maturadores				
Round up	Glifosato	Derivado da glicina	0,7 L ha ⁻¹	
Curavial	Sulfometurom-metilico	Sulfoniluréia	20 g ha ⁻¹	
Moddus	Etil-trinexapac	Dioxociclohexano carboxilato de etila	1,0 L ha ⁻¹	

Fonte: Compêndio de Defensivos Agrícolas (1999).

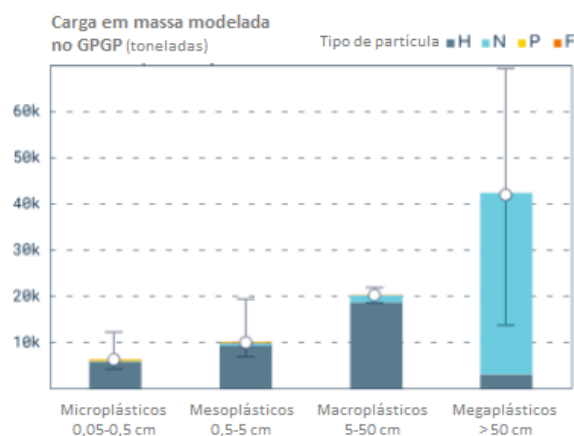
3.6 Rotas de Exposição

Os plásticos são capazes de flutuar, afundar ou derivar ao centro da coluna d'água (COLE et al., 2011; CLAESSENS et al., 2013; IVAR DO SUL; COSTA, 2014). Os plásticos flutuantes podem ser transportados a zonas costeiras ou afundar conforme à formação de biofilmes microbianos na sua superfície (COLE et al., 2011; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013; IVAR DO SUL; COSTA, 2014). Assim, por conta de 60% do plástico produzido serem menos densos que a água do mar (ANDRADY, 2011), o plástico flutuante, ao ser introduzido nos oceanos, pode ser transportado por correntes superficiais e ventos (KAKO; ISOBE; MAGOME, 2010), recapturado por linhas costeiras (KAKO et al., 2014; LAVERS; BOND, 2017), degradado em pedaços menores (BARNES et al., 2009) pela ação do sol, variações de temperatura, ondas e vida marinha (ANDRADY, 2011), ou perder flutuabilidade e ser afundado (THOMPSON et al., 2004). No entanto, uma parte dos plásticos flutuantes é introduzida em áreas marinhas remotas ou giros oceânicos (ERIKSEN et al., 2014)

Segundo LEBRETON et al. (2018), os plásticos que atingem os oceanos podem persistir por longo período de tempo, acumulando-se nessas áreas marinhas remotas. Das cinco principais regiões, destaca-se a zona de águas subtropicais entre a Califórnia e o Havaí, onde acumulam-se plásticos, conhecido como *Great Pacific Garbage Patch* (GPGP), que está aumentando exponencialmente desde os últimos anos, com destaque para os plásticos com características específicas, cuja relação superfície/volume costuma ser pequena. A partir de levantamentos de múltiplos navios e aviões, previu-se que pelo menos 79 mil toneladas de

plástico oceânico flutuam em uma área de 1,6 milhão de km²; um número quatro a dezesseis vezes maior do que o relatado anteriormente. No estudo, classificou-se ainda as partículas em: tipo H - fragmentos e objetos feitos de plástico duro, folha de plástico ou filme; tipo N - linhas de plástico, cordas e redes de pesca; tipo P - *pellets* de plástico de pré-produção em forma de cilindro, disco ou esfera; e tipo F - fragmentos ou objetos feitos de material espumado (por exemplo, poliestireno expandido). Da massa de plásticos GPGP, mais de 3/4 foi transportada por detritos maiores que 5 cm e pelo menos 46% eram compostos por redes de pesca. Os microplásticos menores que 5 mm representaram 8% da massa total, mas 94% dos 1,8 trilhões estimados flutuam na área (Figura 10).

Figura 10 – Distribuição dos diferentes tamanhos de plásticos do GPGP.



Fonte: LEBRETON et al. (2018).

Os microplásticos, por sua vez, possuem um grande potencial de adsorver e desorver contaminantes e poluentes orgânicos persistentes (POP's) devido a sua alta área de superfície, embora a transferência para os organismos seja pouco compreendida, já que cada organismo apresenta faixas de temperatura e pH diferentes na superfície de seus intestinos, o que pode intensificar ou amenizar a desorção das substâncias adsorvidas nos microplásticos ingeridos (BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2014b).

3.7 Sorção e Dessorção

Segundo BAKIR; ROWLAND; THOMPSON (2014a), um estudo foi realizado para caracterizar a interação de plásticos e contaminantes ao avaliar o tempo de equilíbrio de sorção de contaminantes em microplásticos. Os contaminantes utilizados (14C-DDT, 14C-fenantreno (Phe), ácido 14C-perfluorooctanoico (PFOA) e 14C-di-2-etilhexil ftalato (DEHP))

possuem diferentes valores de $\log K_{ow}$ e o seu comportamento de sorção nos plásticos varia conforme o seu valor. Além disso, a dessorção foi avaliada em condições intestinais de organismos de sangue frio e quente e em meio aquoso de água do mar, sob as diferentes influências de pH e temperatura. As taxas de dessorção foram mais rápidas nas condições intestinais dos organismos com pH 4 e temperatura de 38 °C (cerca de 30 vezes maior do que em água do mar isolada) e entre os diferentes organismos, aqueles de sangue quente apresentaram aumento ainda maior das taxas. Das combinações POP's e plásticos, o Phe com PE apresentou maior potencial de transferência para organismo.

3.8 Ecotoxicidade

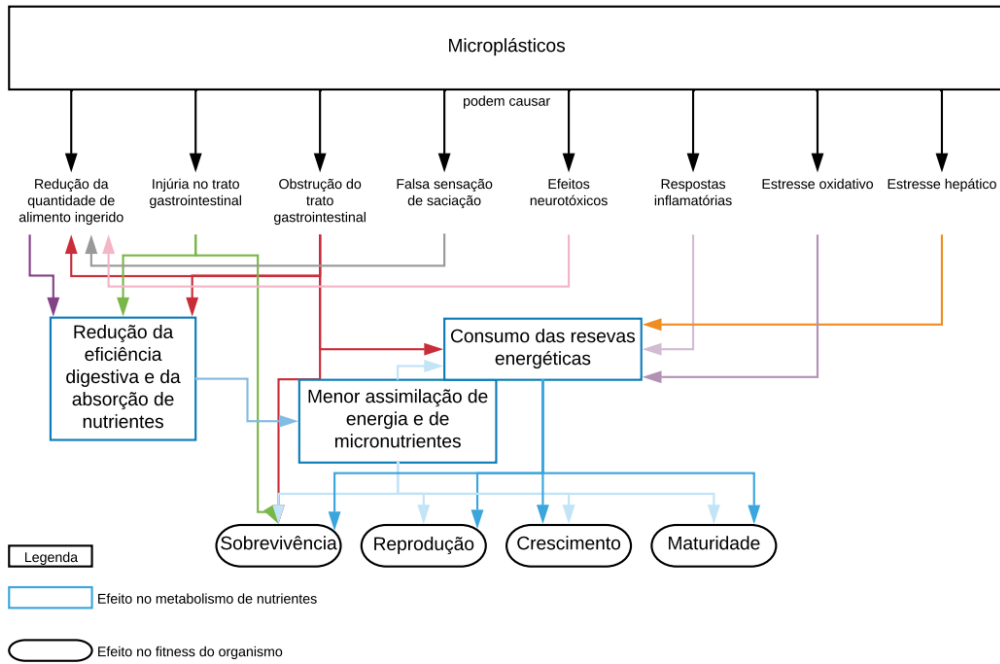
Sabe-se que a ecotoxicologia foi definida pela primeira vez em junho de 1969 na reunião do *Committee of the International Council of Scientific Unions (ICSU)*, pelo toxicologista francês René Truhaut, como sendo a ciência que estuda os impactos de poluentes naturais ou sintéticos sobre organismos vivos, populações e comunidades terrestres ou aquáticas da biosfera, incluindo a fauna e a flora que habitam determinado meio ambiente (TRUHAUT, 1977; PLAA, 1982; CAIRNS; NIEDERLEHNER, 1995). Já a ecotoxicidade é um termo adotado para avaliar de que forma os organismos se comportam frente aos diferentes níveis de toxicidade originados por algum tipo de composto químico.

No trabalho em questão, a ecotoxicidade é derivada de diferentes tipos de polímeros naturais e sintéticos sob o ponto de vista da toxicidade aguda, cujas concentrações resultam na morte de organismos em um curto período de tempo. Desse modo, a toxicidade atua sob diferentes formas e influencia legislações ambientais, sendo sempre alterada devido à diversidade de espécies avaliadas aliada às diferentes concentrações de contaminantes químicos em meio aquático, especialmente os microplásticos associados aos seus monômeros, aditivos e substâncias químicas adsorvidas a eles, cujo campo de pesquisa na ecotoxicologia ainda é bastante raro, principalmente por se tratar de contaminantes emergentes.

Os microplásticos podem causar diferentes efeitos adversos à fauna e à flora, a depender do período de permanência nos organismos, causando toxicidade aguda e crônica dentro da lógica da ecotoxicidade. Dentre os efeitos adversos, pode-se destacar: a redução da quantidade de alimento ingerida; injúrias no trato gastrointestinal; obstrução no trato gastrointestinal; falsa sensação de saciação; respostas inflamatórias; estresse oxidativo; estresse hepático; efeitos neurotóxicos; entre outros, conforme apresentado na Figura 11. Conseqüentemente, surgem a redução da eficiência digestiva e da absorção de nutrientes, bem

como uma menor assimilação de energia e de micronutrientes, além do consumo das reservas energéticas. Todos esses efeitos adversos no metabolismo de nutrientes e no *fitness* dos organismos influenciam em diferentes níveis as espécies em relação a sua sobrevivência, reprodução, crescimento e maturidade (BARBOSA, 2017).

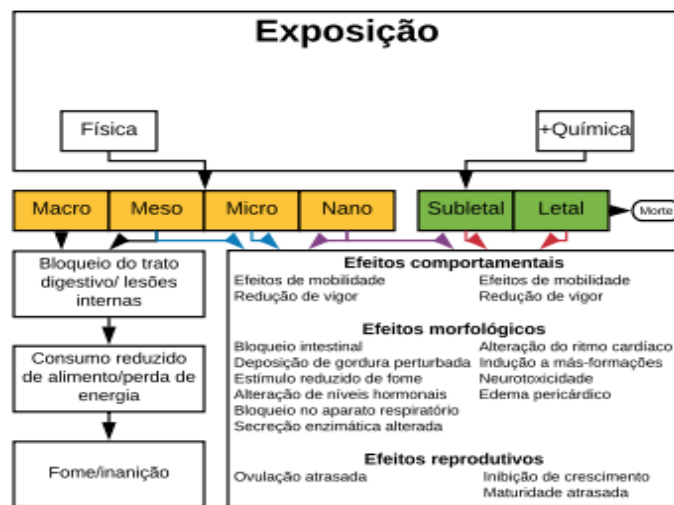
Figura 11 – Efeitos ecotoxicológicos dos microplásticos à fauna e à flora.



Fonte: Adaptado de BARBOSA (2017).

Na Figura 12 são apresentados os potenciais impactos ecotoxicológicos de acordo com as dimensões dos plásticos, conforme definidas anteriormente.

Figura 12 – Efeitos ecotoxicológicos em relação aos diferentes tamanhos de plásticos.



Fonte: Adaptado de DA COSTA (2016).

Os polímeros contêm frequentemente aditivos e monômeros que fornecem as propriedades necessárias para seu uso. No entanto, aditivos e monômeros ameaçam o meio ambiente e a saúde. Alguns problemas potenciais que podem ser citados seriam: tóxicos para a reprodução (di(2-etil-hexil), ftalato (DEHP) e bisfenol A), carcinogênicos (vinil, cloreto, acrilonitrilo, benzeno e 1,3-butadieno), mutagênicos (benzeno, fenol e 1,3-butadieno), de elevada toxicidade (fosgênio e TDI) e ambientalmente perigosos com efeitos em longo prazo (éter pentabromodifenílico (PeBDE), acrilonitrilo e TDI) (EUROPEAN CHEMICALS BUREAU – ECB, 2008).

Além dos monômeros e aditivos associados aos polímeros liberados para o meio e absorvidos pelos organismos, existe o problema da própria ingestão de microplásticos pelas espécies decorrente do seu tamanho, principalmente de ambiente aquático marinho e de água doce, o que resulta em efeitos adversos físicos (obstruções, redução da eficiência dos tecidos e órgãos, menor assimilação de nutrientes, entre outros), biológicos (bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação) e químicos, sendo esses últimos devido aos próprios monômeros e aditivos dos polímeros (plastificantes, retardantes de chamas, metais), além de substâncias químicas adsorvidas posteriormente ao microplástico (compostos orgânicos hidrofóbicos, tais como bifenilos policlorados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), causando efeitos neurológicos, inflamatórios, estresse oxidativo e hepático, entre outros. Segundo BARBOSA (2017), experiências laboratoriais indicam a sua ingestão por cnidários (e.g. COLE et al., 2013), cladóceros (e.g. (SETÄLA; FLEMING-LEHTINEN; LEHTINIEMI, 2014), rotíferos (e.g. JEONG et al., 2016), copépodes (e.g. COLE et al., 2013), anfípodes (e.g. CHUA et al., 2014), isópodes (eg. HAEMER et al., 2014), equinodermes (e.g. WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013), bivalves (e.g. BROWNE et al., 2008), gastrópodes (e.g. IMHOF & LAFORSCH, 2016), caranguejos (e.g. BRENNECKE et al., 2015) e peixes (e.g. DE SÁ; LUÍS; GUILHERMINO, 2015), além de outros organismos.

Paralelamente aos ensaios laboratoriais, estudos de campo têm sido realizados, mostrando que mais de 50 espécies marinhas, incluindo zooplâncton (DESFORGES et al., 2014), camarões (DEVRIESE et al., 2015), peixes (LUSHER; MCHUGH; THOMPSON, 2013) e mamíferos (BESSELING et al., 2015) ingerem microplásticos no seu habitat convencional. Em espécies aquáticas de água doce poucos estudos foram desenvolvidos e estes são limitados a espécies de peixes, a exemplo de *Lepomis macrochirus* e *Lepomis megalotis*, recolhidos na bacia hidrográfica do Rio Brazos nos EUA, dos quais 45 e 44% dos indivíduos, respectivamente, apresentaram microplástico em seu conteúdo estomacal (PETERS; BRATTON, 2016).

Ademais, segundo BARBOSA (2017), estudos revelaram diferentes organismos que apresentaram em seus tecidos e órgãos a retenção de microplásticos após a sua ingestão. Os microplásticos podem se encontrar em brânquias (VON MOOS; BURKHARDT-HOLM; KÖHLER, 2012; WATTS et al., 2014), a exemplo de mexilhões (*Mytilus edulis*), que continham micropartículas no tecido branquial (via endocitose) após a exposição de 96 h a concentrações de aproximadamente $2,7$ a $3,7 \times 10^7$ microesferas de polietileno/L (1 - 80 μm de diâmetro) (VON MOOS; BURKHARDT-HOLM; KÖHLER, 2012). Os microplásticos ingeridos ainda podem ser retidos no trato gastrointestinal, bem como transportados a outros órgãos ou excretados através das fezes (WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013; WANG et al., 2016), a exemplo da espécie *M. edulis*, na qual foi descoberto o transporte de microesferas de poliestireno (3 e 9,6 μm de diâmetro) da cavidade intestinal para o sistema circulatório (hemolinfa e hemócitos) (BROWNE et al., 2008) e a presença de micropartículas de polietileno (1 - 80 μm de diâmetro) em vacúolos digestivos do hepatopâncreas (digestão intracelular via endocitose) (VON MOOS; BURKHARDT-HOLM; KÖHLER, 2012). No microcrustáceo de água doce *Daphnia magna*, após exposição em 2 $\mu\text{g/l}$ de microesferas de poliestireno (1 μm de diâmetro), por 30 minutos, os autores verificaram que juvenis e adultos apresentaram partículas no trato gastrointestinal e em gotículas de armazenamento de lipídios (ROSENKRANZ et al., 2009).

BARBOSA (2017) apresenta estudos que indicam a diferença do período de permanência das micropartículas de plástico. Os microplásticos apresentam um período de permanência que varia de horas a semanas, a depender da espécie e da possível transferência dos microplásticos do trato gastrointestinal para outros tecidos ou órgãos (BROWNE et al., 2008). Quanto maior o período de permanência, maior a probabilidade dos microplásticos gerarem efeitos adversos (BESSELING et al., 2014; KAPOSI et al., 2014). Somado a isso, os microplásticos também podem ser transferidos a níveis tróficos superiores no decorrer da cadeia trófica, como microesferas de poliestireno (10 μm de diâmetro) que foram transferidas do mesozooplâncton para o camarão *Mysis relicta* (SETÄLA; FLEMING-LEHTINEN; LEHTINIEMI, 2014) e de mexilhões para o caranguejo *C. maenas* (WATTS et al., 2014). Além disso, outros estudos apontam que micropartículas de polietileno (1 - 20 μm de diâmetro) foram transferidas de náuplios de *Artemia* spp. para o peixe de água-doce *Danio rerio* (BATEL et al., 2016).

LITHNER et al. (2009) investigaram a toxicidade dos lixiviados de 32 produtos de plástico para *Daphnia magna* e 9 (28%) foram extremamente tóxicos, com CE_{50} 48h entre 5 e 80 g plástico/L. Estudos semelhantes mostraram que 12 lixiviados de pneu de borracha

apresentaram CE_{50} 48h entre 0,06 e 2,4 g plástico/L (WIK et al., 2009). LITHNER; NORDENSVAN; DAVE (2012) selecionaram os tipos de polímeros mais utilizados mundialmente, entre eles o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o policloreto de vinila (PVC), avaliando o lixiviado de 26 produtos plásticos para toxicidade sobre a *Daphnia magna* e 11 (42%) apresentaram CE_{50} 48h inferior a 250 g plástico/L. Todos os lixiviados de PVC plastificado (5/5) e epoxy (5/5) se mostraram tóxicos (CE_{50} 48h variando entre 2 e 235 g plástico/L). Nenhum dos lixiviados de polipropileno (5/5), ABS (5/5) e PVC rígido (1/1) causou toxicidade, mas uma parte do lixiviado de HDPE (1/5) apresentou toxicidade (CE_{50} 48h entre 17 e 24 g plástico/L). A Avaliação de Identificação de Toxicidade (*Toxicity Identification Evaluation* – TIE) indicou que predominantemente compostos orgânicos hidrofóbicos e metais liberados da lixiviação da composição do plástico estavam causando toxicidade. Para isso, manipulações foram realizadas, incluindo filtrações através de resina C18 (remoção de hidrofóbicos orgânicos) e adição de EDTA (complexação de metal catiónico). Posteriormente, comparou-se a imobilidade anteriormente e posteriormente às manipulações, de modo que uma análise sobre o efeito do próprio microplástico ou dos materiais aderidos a eles (compostos orgânicos hidrofóbicos e metais) pudesse ser feita.

3.9 Bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação

Os contaminantes podem ser retidos nos organismos, o que provoca efeitos deletérios quando determinadas concentrações são atingidas. Os processos de retenção nos organismos consistem na bioconcentração, bioacumulação e biomagnificação. A bioconcentração é o processo em que determinada substância química é absorvida do ambiente aquático pelo organismo através de superfícies dérmicas ou respiratórias, ou seja, a exposição ao contaminante através da alimentação não é incluída. Assim, após os processos de assimilação e eliminação de determinado contaminante, existe uma concentração retida no organismo. A eliminação do contaminante do organismo acontece via troca respiratória, excreção fecal, biotransformação metabólica do contaminante de origem e diluição resultante do crescimento (“pseudo-eliminação”). A bioacumulação inclui todas as rotas de exposição ao contaminante, inclusive a dieta alimentar. Quando a concentração de contaminantes nos tecidos é elevada progressivamente, conforme se avança nos níveis tróficos, resultante principalmente da acumulação derivada da dieta alimentar, define-se esse processo como biomagnificação (ARNOT; GOBAS, 2006).

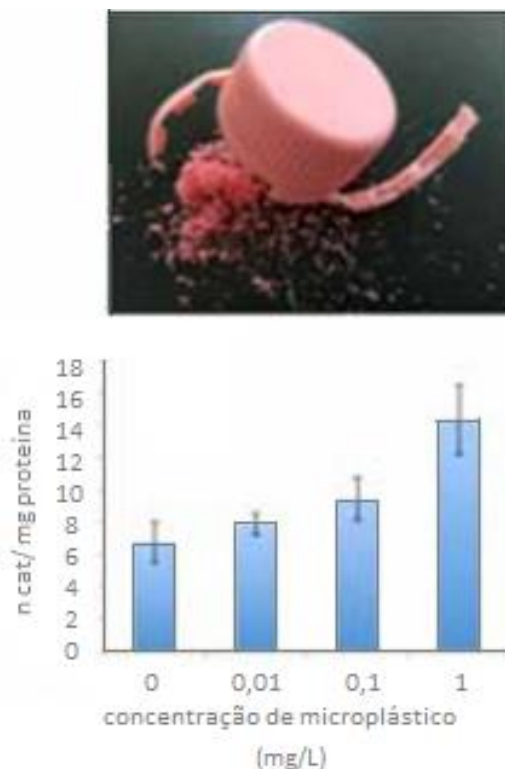
No caso dos microplásticos primários ou secundários (menores que 5 mm ou gerados a partir da degradação de microplásticos, respectivamente), além da sua ingestão física, há efeitos adversos gerados nos organismos aquáticos devido à possível liberação de aditivos como bisfenol A e contaminantes orgânicos hidrofóbicos e persistentes que se aderem aos microplásticos. Os aditivos químicos que são aderidos pelos microplásticos podem ser liberados a partir da lixiviação dos microplásticos em meio aquático, se tornando disponíveis ao meio ambiente. Dessa forma, estes compostos são passíveis de serem bioacumulados e biomagnificados ao longo da teia trófica (FRIAS; SOBRAL; FERREIRA, 2010; ANDRADY, 2011; COLE et al., 2011; ANTUNES et al., 2013).

3.10 Estresse oxidativo e hepático

Devido à alta atividade de óxido-redução, os microplásticos geram espécies reativas de oxigênio (ROS), o que leva ao estresse oxidativo, danos ao DNA e em alguns casos à citotoxicidade (FENT, 2007). Algumas espécies de ROS são altamente tóxicas e podem ser desintoxicadas via biotransformação ou agentes antioxidantes por vários mecanismos enzimáticos e não enzimáticos celulares. Enzimas antioxidantes, como superóxido dismutase (SOD), glutathione peroxidase (GPx), catalase (CAT) e a enzima de biotransformação glutathione S-transferase (GST) protegem organismos contra ROS.

A flutuação dessas enzimas antioxidantes tem sido usada com sucesso como bioindicadores de estresse oxidativo e de alerta precoce de perigos celulares em espécies de mexilhões (CONTARDO-JARA et al., 2011; GONZALEZ-REY; BEBIANNO, 2013; CHEN; SOLOMIDES; SIMPKINS, 2014). PFLUGMACHER (2015), por exemplo, ao submeter o mexilhão de água doce *Corbicula javanicus* a microplásticos menores que 5 mm de polipropileno, na concentração de 1 mg/L durante 24 horas, verificou um aumento da atividade de CAT em 35% em comparação com o controle sem microplástico (Figura 13), o que poderia a longo prazo se tornar ainda mais preocupante por se tratar de um estresse oxidativo frente ao sistema enzimático de biotransformação. Os mexilhões têm sido considerados bioindicadores em áreas poluídas por microplásticos para monitoramento, principalmente por conta dos efeitos ecotoxicológicos não serem letais a curto prazo e por resistirem mais do que outros organismos devido a sua maior resistência multixenobiótica (MXR) (PFLUGMACHER, 2015).

Figura 13 – Aumento da atividade CAT com o aumento da concentração de microplásticos.



Fonte: PFLUGMACHER (2015).

3.11 Desreguladores endócrinos, respostas imunológicas e inflamatórias

Os desreguladores endócrinos são compostos químicos que alteram as ações hormonais ao entrar em contato com o sistema endócrino, o que faz interferir na produção, segregação, ligação e transporte de determinados hormônios. Sua presença em ecossistemas aquáticos tem o potencial de causar efeitos adversos nos organismos e, conseqüentemente, na saúde humana (PORTE et al., 2006; SNYDER et al., 2006; DIANO et al., 2007; BURKHARDT-HOLM, 2010; RIVA et al., 2010; DE FALCO et al., 2014). Os desreguladores endócrinos podem estar associados a substâncias que compõem os monômeros, aditivos e substâncias químicas adsorvidas aos microplásticos de diferentes polímeros, sendo responsáveis também por outros efeitos tóxicos, como efeitos neurológicos, respostas inflamatórias, carcinogenicidade, mutagenicidade, reprodução, sensibilização, toxicidade aguda e crônica. A maioria destes desreguladores endócrinos representa compostos químicos e metabólitos lipofílicos, persistentes e facilmente absorvidos pelos organismos, cujo potencial de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica é elevado (PORTE et al., 2006; HSIEH et al., 2008; DE FALCO et al., 2014). Exemplos de desreguladores endócrinos presentes em polímeros são o nonilfenol, bastante resistente à

biodegradação e o bisfenol A, um monômero (sintético) e plastificante, mundialmente utilizado em resinas plásticas (VANDENBERG et al., 2007; HSIEH et al., 2008; LOFFREDO et al., 2010; RIVA et al., 2010; LI et al., 2012; DE FALCO et al., 2014).

Assim, várias substâncias não poliméricas de baixo peso molecular presentes nas resinas plásticas apresentam perigo, já que são ligeiramente ligadas às macromoléculas e moléculas microscópicas poliméricas, podendo ser liberados dos plásticos (CROMPTON, 2007; OECD, 2009). Estes incluem monômeros residuais, oligômeros, fragmentos de baixo peso molecular, restos de catalisadores, solventes poliméricos e uma ampla gama de aditivos, a exemplo de ftalatos, retardadores de chama bromados, bisfenol A, formaldeído, acetaldeído, 4-nonilfenol e muitos orgânicos voláteis compostos de produtos plásticos (BREDE et al., 2003; HENNEUSE-BOXUS; PACARY, 2003; KIM; OSAKO; SAKAI, 2006; MUTSUGA et al., 2006; CROMPTON, 2007; FERNANDES; ROSE; CHARLTON, 2008; TØNNING et al., 2010).

TEUTEN et al. (2009) observaram que os processos de sorção e dessorção são fundamentais para compreensão de impactos desses contaminantes. O potencial de toxicidade a partir de grânulos de plástico pode ser influenciado por processos de adsorção e dessorção, dependendo da afinidade dos poluentes com o polímero plástico e com a solução de lixiviação (isoladamente e misturado a outras substâncias), além do período de tempo que o plástico persiste no ambiente, isto é, a sua degradabilidade. As propriedades dos polímeros plásticos também podem influenciar a qualidade e a quantidade de poluentes adsorvidos neles. No entanto, poucas são as informações dos polímeros fornecidas pelas empresas fabricantes dos mesmos.

3.12 Organismos-teste e *endpoints* relacionados aos contaminantes emergentes

Algumas pesquisas científicas em diferentes regiões do mundo já utilizaram vários organismos-testes para avaliar os efeitos ecotoxicológicos de diferentes tipos e tamanhos de polímeros, conforme apresentado na Tabela 4. Os *endpoints* e os organismos-testes utilizados respeitaram sempre protocolos conforme a legislação ambiental vigente. Ensaio ecotoxicológicos com organismos aquáticos, em geral, fazem parte das exigências da legislação federal e estadual na avaliação da qualidade ambiental visando à preservação da vida aquática, apesar do microplástico não estar incluído nos contaminantes que exigem esses ensaios por se tratar de um contaminante emergente.

Tabela 4 – Ensaios ecotoxicológicos com região, polímero (tamanho), *endpoint*, organismo-teste e referência.

Região	Polímero (tamanho)	Endpoint (medida)	Organismo-teste	Referência
Europa	PP, PE, PS, PVC, PC, PU (membrana PA 6.6)	Imobilidade (24/48h CE ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	LITHNER (2009)
Europa	PP, PE, PVC, ABS (-)	Imobilidade (24/48h CE ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	LITHNER (2012)
Europa	52 tipos de têxteis (-)	Imobilidade (24/48h CE ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	DAVE & ASPEGREN (2010)
Europa	PP, PS, PVC, PET (0,3;1 mm)	Letalidade (96h CL ₁₀ / CL ₅₀)	<i>Nitocra spinipes</i>	BEJGARN (2015)
Europa	PS (0,05;0,5; 6 µm)	Adsorção/ Fotossíntese/ Crescimento (-)	<i>Chlorella vulgaris</i>	SJOLLEMA et al. (2016)
Europa	PE (1 – 5 µm)	Imobilidade (96h CE ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	REHSE; KLOAS; ZARFL (2016)
Europa	PE (2,6 µm)	Reprodução, Taxa de alimentação (21 dias)	<i>Daphnia magna</i>	OGONOWSKI et al. (2016)
Ásia	PE (<60 µm)	Reserva de glicogênio- Tecido hepático (96h)	<i>C. gariepinus</i>	KARAMI (2017)
América do Norte	PE (<500 µm)	Reserva de glicogênio- Tecido hepático (2 meses)	<i>Oryzis latipes</i>	ROCHMAN et al. (2013)
Europa	PS (90 µm)	Taxa de eclosão de ovos (-)	<i>Perca fluviatilis</i>	LÖNNSTEDT; EKLÖV (2016)
Europa	PE (-)	Estresse intracelular e resposta inflamatória (-)	<i>Mytilus edulis</i>	VON MOOS et al. (2012)
Europa	PVC (1-50 µm)	Taxa de respiração (44 dias)	<i>Perna vinidis</i>	RIST et al. (2016)
Ásia	PS, PP, PC, PVC, PET, HDPE, LDPE (-)	Inibição de colonização, mortalidade (-)	<i>Balanus amphitrite</i>	LI et al. (2016)
América do Sul	<i>Pellets</i> (-)	Desenvolvimento embriolarval (-)	<i>Perna perna</i>	SILVA (2016)
América do Sul	<i>Pellets</i> (-)	Anomalia embrionária (-)	<i>Lytechinus variegatus</i>	NOBRE et al. (2015)
América do Norte	PS (-)	Taxa de crescimento (-)	<i>Chlorella vulgaris</i>	BHATTACHARYA et al. (2010)

Fonte: Autoria própria (2018).

No que diz respeito aos agrotóxicos utilizados nesta pesquisa (2,4 D e Fipronil), os resultados do levantamento bibliográfico estão apresentados na Tabela 5 e na Tabela 6, respectivamente.

Tabela 5 – Ensaios ecotoxicológicos existentes, de acordo com região, concentração de 2,4-D (pureza), *endpoint*, organismo-teste e referência.

Região	Concentração (pureza)	Endpoint (medida)	Organismo-teste	Referência
América do Norte	25 µg/L (>98%)	Bioconcentração (24h FBC)	<i>Ulva lactuca</i>	SIKKA; BUTLER; RICE (1976)
Oceania	5 µg/L (≥99%)	Imobilidade (48h CE ₁₀)	<i>Gomphonema spp.</i>	WOOD et al. (2016)
Oceania	431 µg/L (≥99%)	Imobilidade (48h CE ₁₀)	<i>Navicula cryptotenella</i>	WOOD et al. (2016)
Europa	25,24 mg/L (98%)	Imobilidade (24h CE ₅₀)	<i>Anabaena sp.</i>	RODEA-PALOMARES et al. (2015)
Ásia	8050 µg/L (NR)	Letalidade (96h CL ₅₀)	<i>Duttaphrynus melanostictus</i>	VARDIA; DURVE (1981)
América do Norte	16 µg/L (99)	Nenhum efeito observado (>26 CENO)	<i>Hyla versicolor</i>	RELYEA (2009)
América do Norte	236 mg/L (>99)	Letalidade (48h CL ₅₀)	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	ORIS; WINNER; MOORE (1991)
América do Norte	263,88 mg/L (NR)	Nenhum efeito observado (24h CENO)	<i>Daphnia magna</i>	MILAM et al. (2015)
América do Norte	415,7 mg/L (NR)	Letalidade (24h CL ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	MILAM et al. (2005)
América do Norte	110 mg/L	Letalidade (24h CL ₅₀)	<i>Aedes aegypti</i>	RICHE; MILLS; LANG (1984)
Europa	180 mg/L	Letalidade (24h CL ₅₀)	<i>Danio rerio</i>	BENIJTS-CLAUS; PERSOONE (1975)
América do Norte	436,5 mg/L	Letalidade (24h CL ₅₀)	<i>Utterbackia imbecillis</i>	MILAM et al. (2015)

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 6 – Ensaios ecotoxicológicos existentes, de acordo com região, concentração de Fipronil (pureza), *endpoint*, organismo-teste e referência.

Região	Concentração (pureza)	Endpoint (medida)	Organismo-Teste	Referência
América do Norte	140 µg/L (96,1)	Imobilidade (120h CE ₅₀)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	EPA (1992)
América do Norte	250 µg/L (98)	Nenhum efeito observado (96h CENO)	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	OVERMYER et al. (2007)
América do Norte	850 µg/L (98)	Letalidade (96h CL ₅₀)	<i>Xenopus laevis</i>	OVERMYER et al. (2007)
América do Sul	20 µg/L (NR)	Mínimo efeito (120h CEO)	<i>Scinax fuscovarius</i>	MARGARIDO et al. (2013)
América do Norte	0,22 µg/L (98)	Mínimo efeito (21d CEO)	<i>Amphiascus tenuiremis</i>	CHANDLER et al. (2004)
América do Norte	>100 µg/L	Imobilidade (48h CE ₅₀)	<i>Daphnia magna</i>	EPA (1992)
América do Norte	20,3 µg/L (98)	Letalidade (48h CL ₅₀)	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	KONWICK et al. (2005)
América do Norte	0,1 mg/L (98,2)	Mínimo efeito (5d CEO)	<i>Danio rerio</i>	STEHR et al. (2006)
Ásia	42,8 µg/L (99,1)	Mínimo efeito (60d CEO)	<i>Cyprinus carpio</i>	GUPTA et al. (2013)
Europa	15,1 nM (99,9)	Letalidade (48h CL ₅₀)	<i>Aedes aegypti</i>	CHATON et al. (2002)
América do Norte	>2 mg/L (99,7)	Imobilidade (24h CE ₅₀)	<i>Elliptio complanata</i>	BRINGOLF et al. (2007)
América do Norte	>2 mg/L (99,7)	Imobilidade (24h CE ₅₀)	<i>Villosa constricta</i>	BRINGOLF et al. (2007)

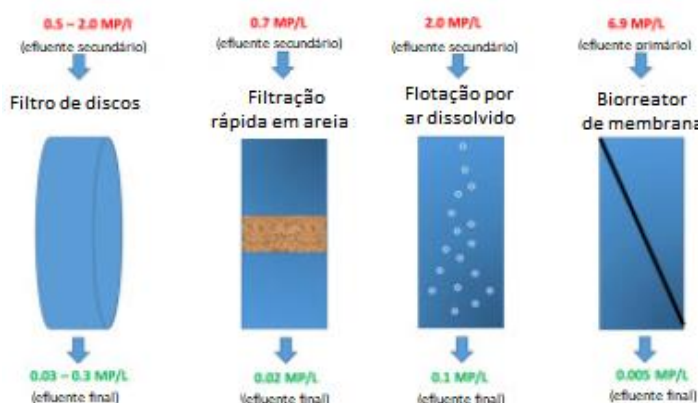
Fonte: Autoria própria (2018).

Assim, em paralelo com os métodos analíticos que avaliam a quantidade dos contaminantes emergentes nas matrizes ambientais, a ecotoxicologia estuda os efeitos adversos à biota diante da exposição dos contaminantes nessas matrizes ambientais de diferentes ecossistemas e o fato de serem menos seletivos e mais baratos proporciona a realização de um *screening* inicial da contaminação. Entretanto, para uma efetiva gestão de qualidade da água, ar e preservação dos organismos, necessita-se da complementação de métodos analíticos para uma quantificação de concentrações abaixo das observadas nos efeitos dos contaminantes presentes nos bioensaios (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

3.13 Tratamento

Frente ao conhecimento da presença de microplásticos e fibras de plástico no esgoto sanitário e na água de abastecimento, estudos analisam tecnologias que removam as micropartículas e fibras de plástico. Pesquisas apontam que uma diminuição da vazão do processo de tratamento de águas residuárias e de abastecimento público permitiria a retirada de mais fibras de plástico por meio de processos físicos. Além disso, a utilização de membranas com porosidade pequena, tais como membranas de nanofiltração, teria a capacidade de reter determinadas micropartículas. Dentre as tecnologias avaliadas, a membrana de biorreator foi a mais eficiente para remoção de microplástico (MP), predominantemente de tamanho entre 20–100 μm e presente após o tratamento primário e secundário. As eficiências para cada tecnologia foram, em ordem decrescente: a membrana de biorreator (MBR), removendo 99,9% dos MPs durante o tratamento (de 6,9 a 0,005 MP.L^{-1}); o filtro de areia rápida que removeu 97% (de 0,7 a 0,02 MP.L^{-1}); a flotação de ar dissolvido que removeu 95% (de 2,0 a 0,1 MP.L^{-1}); e o filtro de disco que removeu 40-98,5% (de 0,5 - 2,0 a 0,03-0,3 MP.L^{-1}) dos MPs durante o tratamento (TALVITIE et al., 2017). Na Figura 14 apresentam-se, graficamente, as diferentes tecnologias avançadas de tratamento terciário para remoção de microplástico de águas residuárias.

Figura 14 – Tecnologias avançadas para remoção de microplástico de águas residuárias.



Fonte: TALVITIE et al. (2017).

Em relação à etapa de coagulação, produtos considerados coagulantes poderiam reter certos tipos de fibras de plástico, a exemplo de géis de sílica híbrido inorgânicos-orgânicos. Atualmente, estudos revelam que a síntese de compostos bioinspirados está avançando para produzir géis de sílica híbridos, que têm a capacidade de remover contaminantes emergentes,

como os microplásticos das águas residuais e de abastecimento público. A partir do processo sol-gel ou de pectização, ou seja, da rota de síntese de materiais por meio da transição do sistema sol para um sistema gel, no qual a solução coloidal (sol) funciona como precursor para uma rede integrada (gel) de partículas discretas ou polímeros de rede, os compostos de silano bioinspirados estão sendo permutados a macromoléculas e examinados em relação às suas propriedades como fixação e filtração, de modo a remover os estressores antropogênicos hidrofóbicos de forma sustentável (HERBORT; SCHUHEN, 2017).

Estima-se que somente das águas residuárias provenientes da água de lavagem, mais de 700 mil fibras de plástico por lavagem de 6 kg de tecidos sintéticos para a água podem ser liberadas. Em um estudo realizado, o tamanho médio da fibra variou entre 11,9 e 17,7 µm de diâmetro e 5,0 e 7,8 mm de comprimento. Além disso, o tecido de poliéster foi o que apresentou maior liberação dessas fibras se comparado com o tecido misto de poliéster-algodão. O total foi de 730.000 pequenas partículas sintéticas liberadas por lavagem, cinco vezes mais que o tecido misto de poliéster-algodão. Nos EUA, estações de tratamento retiram mais da metade delas, sendo o restante, o equivalente a 29 toneladas por dia, enviado às vias fluviais públicas (NAPPER; THOMPSON, 2016). Em relação à água de abastecimento público, um levantamento realizado pela ORB Media em parceria com jornalistas da Folha indicou que a presença de fibras de plástico em amostras de água tem média global de 4,3 fibras por litro (WATANABE; ALVES; IZUMINO, 2017).

3.14 Biorremediação

Segundo SHAH et al. (2008), muitos estudos têm revelado que organismos como bactérias e fungos são capazes de degradar alguns polímeros plásticos a partir de uma conversão dos poluentes em compostos mais simples, como mostra a Tabela 7. Entretanto, alguns plásticos mais resistentes necessitam de pré-tratamentos como a foto-oxidação, a hidrólise ou a degradação enzimática previamente à metabolização dos organismo.

Tabela 7 – Polímeros, reinos e organismos associados à biorremediação.

Polímero	Reino	Organismo	Referência
PET	Bactéria	<i>Ideonella sakaiensis</i>	YOSHIDA et al. (2016)
PS	Bactéria	<i>Rhodococcus ruber</i>	MOR; SIVAN (2008)
LDPE	Fungo	<i>Aspergillus versicolor</i>	PRAMILA; RAMESH (2011)

Fonte: Adaptado de CARUSO (2015).

3.15 Aspectos Regulatórios

Em 2015, a USEPA publicou a *Contaminant Candidate List – 4*, uma lista atualizada pela quarta vez com os contaminantes candidatos a futura regulamentação nos termos da lei para as águas tratadas (*Safe Drinking Water Act, SDWA*). Dos cem compostos ou grupos químicos apresentados, foram incluídos os estrogênios, fármacos, produtos de uso industrial, produtos de higiene pessoal e agrotóxicos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA, 2015).

Em paralelo com a lista, a USEPA iniciou o programa *Endocrine Disruptor Screening Program* (EDSP) para classificação de compostos frente à perturbação endócrina, de modo que o primeiro nível englobe o *Tier 1 Screening*, que busca identificar substâncias capazes de interagir com o sistema endócrino, cujos compostos-alvos são baseados em rotas de exposição e o segundo nível envolve os testes de efeito no sistema endócrino com dados quantitativos de dose-resposta, submetidos à avaliação de risco do composto, sendo os ingredientes ativos dos agrotóxicos os majoritariamente testados no início (EPA, 2009). Em 2010, a “*Second List of Chemicals for Tier 1 Screening*”, revisada em 2014, incluiu 41 ingredientes ativos de agrotóxicos das 109 substâncias avaliadas no âmbito da lei americana para água tratada (EPA, 2014).

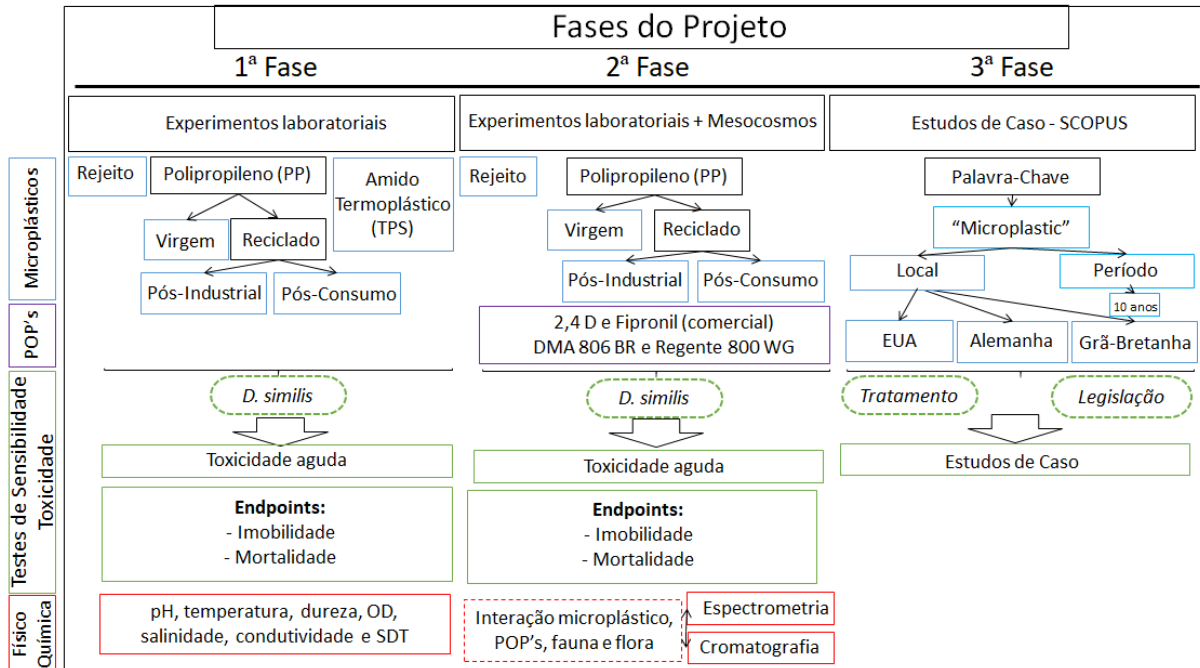
No contexto brasileiro, embora não haja programas oficiais focados na problemática dos contaminantes emergentes, em 2010 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou o *Relatório Final da Proposta para a Derivatização de Critérios para Contaminantes Ambientais da Agricultura*, no qual os principais praguicidas (agrotóxicos) foram identificados no estado de São Paulo com base nos dados do Instituto de Economia Agrícola (CETESB, 2010). A cana-de-açúcar foi a cultura representativa no estado paulista, baseada na vasta área cultivada (24% da área agrícola na safra 2008/2009), na quantidade de praguicidas utilizada (63 princípios ativos, entre eles 49 de ação herbicida) e o crescimento do mercado, com destaque para o 2,4-D (herbicida), Fipronil (inseticida), clomazona (herbicida), ametrina (herbicida), hexazinona+diuron (herbicida), etefon (regulador de crescimento) e MSMA (herbicida). A CETESB elencou 23 herbicidas prioritários utilizados no cultivo da cana-de-açúcar, dos quais apenas 7 são legislados a partir da Portaria MS 2914/2011 para potabilidade da água (CETESB, 2010) e os 17 herbicidas restantes foram submetidos à derivação de critérios, que englobam a avaliação de dados ecotoxicológicos por estudos epidemiológicos e exposições (agudo, crônico, efeitos genotóxicos, entre outros) que atingem valores máximos permitidos para qualidade e uso da água (UMBUZEIRO et al., 2010). Já em

2012, a Câmara Técnica de Saúde Pública da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) apresentou o Guia de Potabilidade para substâncias químicas, o que englobou 72 compostos prioritários no Estado de São Paulo, baseados em uso e ocorrência.

4 METODOLOGIA

A seguir será apresentada a metodologia elaborada para o estudo em questão, subdividida em 3 fases (Figura 15), a saber: experimentos laboratoriais (Seção 4.1), experimentos laboratoriais + mesocosmos (Seção 4.2 e 4.3) e estudos de caso (Seção 4.4).

Figura 15 – Fases de desenvolvimento do projeto de pesquisa

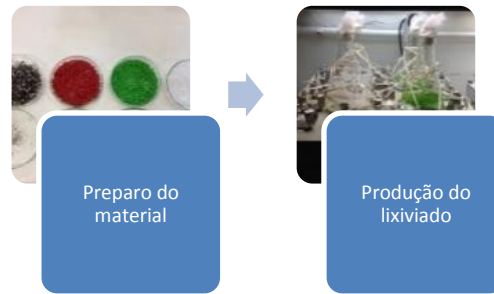


Fonte: Autoria própria (2018).

4.1 Primeira Fase: Experimentos laboratoriais - efeitos diretos dos microplásticos

Para a avaliação da toxicidade do lixiviado a partir dos diferentes polímeros adquiridos, foram realizados testes ecotoxicológicos para análise dos efeitos diretos, no caso conciliando o efeito físico e o possível resíduo liberado a partir dos microplásticos. Na Figura 16 está apresentado o delineamento experimental da primeira fase do projeto, que consistiu no preparo do material e na produção do lixiviado para posterior teste de toxicidade.

Figura 16 – Delineamento experimental da primeira fase do projeto.



Fonte: Autoria própria (2018).

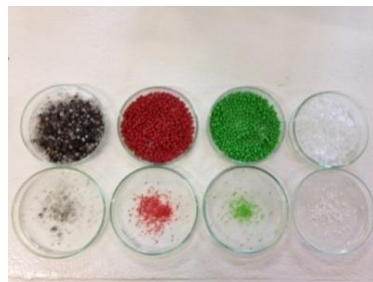
Para o desenvolvimento desta etapa da pesquisa, inicialmente foram obtidos quatro tipos de polímeros sintéticos e um de biopolímero. Os polímeros sintéticos polipropileno virgem, reciclado pós-industrial, reciclado pós-consumo e polímeros da área de rejeitos da indústria de reciclagem foram obtidos de uma empresa recicladora de polímeros, localizada no município de São Carlos, SP. Após a coleta dos materiais, parte dos polímeros sintéticos foi triturada em moinho laboratorial (Figura 17), originando dois tamanhos diferentes de microplásticos (*pellets* e micropartículas) (Figura 18), os quais foram submetidos ao processo de lixiviação (LITHNER et al., 2009; DAVE; ASPEGREN, 2010; BEJGARN et al., 2015; LI et al., 2016).

Figura 17 – Moinho laboratorial: a) vista frontal e b) vista superior.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 18– *Pellets* e micropartículas geradas a partir da trituração dos *pellets*. Da direita para esquerda: PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos.



Fonte: Autoria própria (2018).

O biopolímero foi obtido de um laboratório da Universidade de São Paulo do Campus Cidade Universitária, produzido a partir do mesocarpo do babaçu, também chamado de amido termoplástico (TPS). Seu material foi obtido na forma de blendas (Figura 19) e cortado em pedaços de 1 cm² de área com o auxílio da tesoura. A Tabela 8 sintetiza o nome dos polímeros do trabalho, seus tipos e suas fontes.

Figura 19 – Blenda de amido termoplástico (TPS).



Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 8 – Polímeros – nomes, tipos e fontes.

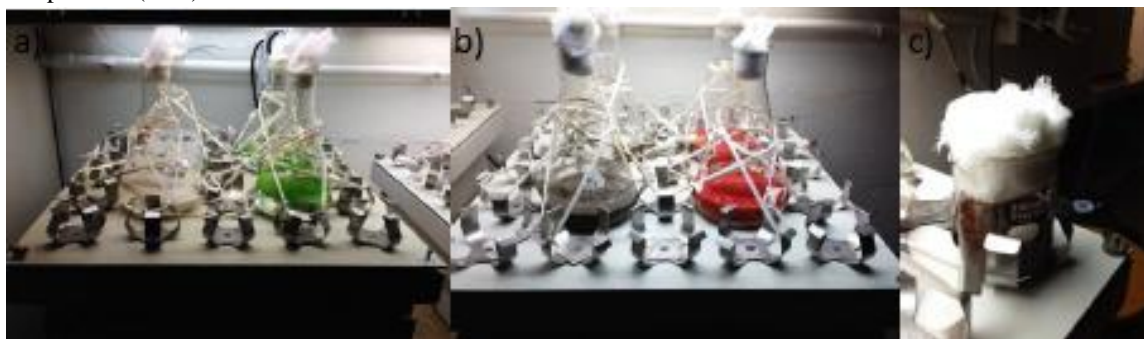
Nome	Tipo	Fonte
PP Virgem (PP V)	Polímero Sintético	Empresa de reciclagem
PP Virgem triturado (PP V T.)	Polímero Sintético triturado	Empresa de reciclagem
PP Pós-Industrial (PP PI)	Polímero Sintético Reciclado	Empresa de reciclagem
PP Pós-Industrial triturado (PP PI T.)	Polímero Sintético Reciclado triturado	Empresa de reciclagem
PP Pós-Consumo (PP PC)	Polímero Sintético Reciclado	Empresa de reciclagem
PP Pós-Consumo triturado (PP PC T.)	Polímero Sintético Reciclado triturado	Empresa de reciclagem
PP da área de rejeitos (PP R)	Rejeito de Polímeros	Empresa de reciclagem
PP da área de rejeitos triturado (PP R T.)	Rejeito de Polímeros triturado	Empresa de reciclagem
Amido Termoplástico (TPS)	Blendas de Biopolímero (1cm ²)	Laboratório da USP

Fonte: Autoria própria (2018).

A produção do lixiviado foi feita a partir de adaptações do procedimento de extração padrão utilizado na literatura (LITHNER et al., 2009; DAVE; ASPEGREN, 2010; BEJGARN et al., 2015; LI et al., 2016).

Para a produção dos lixiviados, adicionou-se meio de cultivo ASTM aos polímeros (sintético não triturado, triturado e biopolímero) em uma proporção de 10 L.Kg⁻¹. Assim, pesou-se 25 g de cada um dos 8 tipos de polímeros sintéticos (PP Virgem, PP Virgem triturado, PP Pós-Industrial, PP Pós-Industrial triturado, PP Pós-Consumo, PP Pós-Consumo triturado, PP da área de rejeitos, PP da área de rejeitos triturado) e adicionou-se em seguida 250 mL de solução de meio ASTM, resultando em uma proporção de líquido para sólido de 10 L.Kg⁻¹. Desse modo, obteve-se 8 soluções-estoque diferentes dispostas em 8 erlenmeyers de 1 L cada. Para o amido termoplástico (biopolímero), pesou-se 10 g do mesmo e adicionou-se 100 mL de solução de meio ASTM para se obter o equivalente de 10 L.Kg⁻¹, igualmente aos outros polímeros. A solução-estoque do lixiviado do amido termoplástico foi disposta em um becker de 250 mL, de modo que a superfície de contato do plástico com o meio de cultivo fosse a maior possível. Após o preparo das 9 soluções-estoque, as mesmas foram seladas e colocadas sob mesa agitadora (90 rpm), durante 72h, 500 lumens e temperatura 20±2°C (Figura 20), armazenados em seguida na geladeira. Posteriormente, parte das amostras foi filtrada, buscando-se reconhecer o efeito do dissolvido (efeito químico) e do particulado, de dois tamanhos (efeito físico + químico).

Figura 20 – Soluções-estoque: a) PP Virgem no canto superior esquerdo e PP Virgem triturado no canto inferior esquerdo. PP Pós-Industrial no canto superior direito e PP Pós-Industrial triturado no canto inferior direito; b) PP da área de rejeitos no canto superior esquerdo e PP da área de rejeitos triturado no canto inferior esquerdo. PP Pós-Consumo no canto superior direito e PP Pós-Consumo triturado no canto inferior direito; c) Amido Termoplástico (TPS).



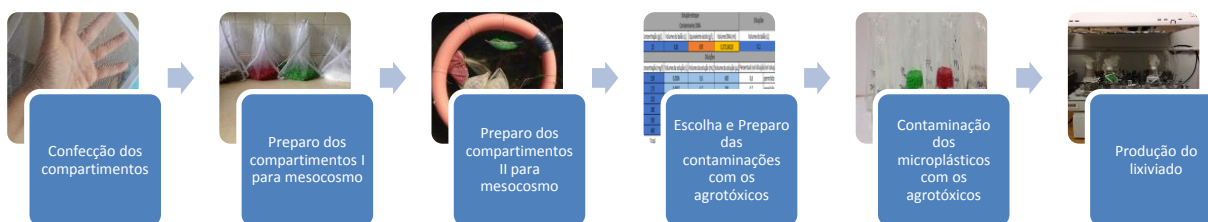
Fonte: Autoria própria (2018).

4.2 Segunda Fase: Experimentos laboratoriais – efeitos indiretos (rota de exposição)

Os experimentos laboratoriais a partir da contaminação indireta dos microplásticos pela adição de poluentes orgânicos persistentes (POP's) foram realizados nesta fase, considerando a hipótese da adsorção dos contaminantes via exposição dos *pellets* dos polímeros sintéticos (virgem e reciclado). Para tanto, foram realizados os mesmos procedimentos do delineamento experimental apresentado na fase 1 (Figura 16), com alterações na redução do período de exposição na mesa agitadora (24 horas) e a ausência de luz para evitar que os metabólitos fossem gerados como subprodutos de reações químicas dos agrotóxicos. Vale ressaltar que na fase 2 do projeto o amido termoplástico e as micropartículas geradas da trituração dos *pellets* de polipropileno não foram utilizados, bem como a filtração de parte do lixiviado dos *pellets* que foi ressuspensa.

Para simular a presença dos microplásticos em ambientes aquáticos lênticos realizou-se, previamente à contaminação, a exposição dos quatro tipos de *pellets* em mesocosmos, de modo que comunidades biológicas, como o perifíton, pudessem também ficar adsorvidas aos microplásticos, o que intensificaria a sua rugosidade da superfície de contato, bem como poderia facilitar os processos de adsorção dos contaminantes 2,4-D e Fipronil. O delineamento experimental dessa fase consistiu nas seguintes etapas: confecção dos compartimentos; preparo dos compartimentos para mesocosmo I e II; escolha e preparo das contaminações com os agrotóxicos; contaminação dos microplásticos com os agrotóxicos; produção do lixiviado (Figura 21).

Figura 21 – Delineamento experimental das etapas iniciais da segunda fase do projeto.



Fonte: Autoria própria (2018).

A estrutura para armazenamento dos microplásticos foi confeccionada com tela de mosquiteiro, com dimensões de 10 x 15 cm e abertura de malha menor que os *pellets*, a fim de que os mesmos ficassem retidos no interior das estruturas, dentro dos mesocosmos (Figura 22). Em cada estrutura foram colocados 120 g de cada um dos *pellets* (Figura 23) dos quatro

diferentes polímeros sintéticos (PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos), sendo que para cada polímero foram feitas trélicas, as quais foram amarradas com barbantes (Figura 24) para posterior inserção nos mesocosmos (Figura 25 e Figura 26).

Figura 22 – Estrutura para exposição dos *pellets* nos mesocosmos.



Fonte: Evaldo Espindola (2018).

Figura 23 – Estruturas preenchidas com os *pellets* para exposição nos mesocosmos.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 24 – Estruturas preenchidas com os *pellets* e com as cordas para exposição nos mesocosmos.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 25 – Estruturas experimentais suspensas na água dos mesocosmos.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 26 – Distribuição dos mesocosmos com as estruturas.



Fonte: Autoria própria (2018).

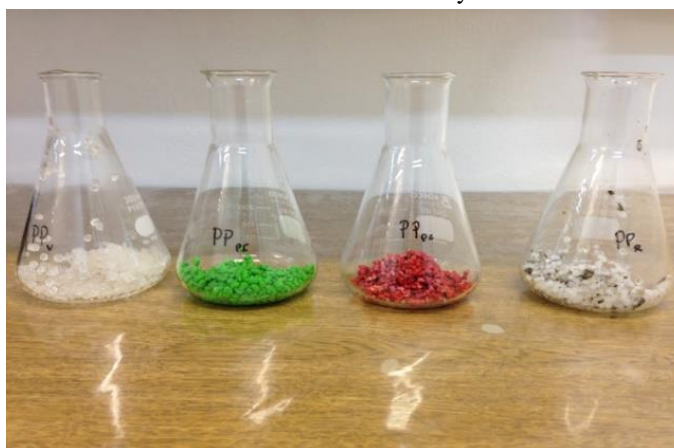
A escolha dos agrotóxicos foi feita considerando que o herbicida 2,4-D (grupo químico ácido ariloxialcanóico) e o inseticida Fipronil (grupo químico pirazol) estão na lista dos 85 ingredientes-ativos mais utilizados nas plantações da cultura de cana-de-açúcar (FONTANETTI; BUENO, 2017), conforme apresentado no ANEXO A.

A concentração dos agrotóxicos utilizada nos experimentos foi determinada com base na CE_{50} 48h e no valor de imobilidade de 100% para a espécie *Daphnia similis*. Para tanto preparou-se uma solução estoque para Fipronil e 2,4-D, a partir da qual foram feitas as

diferentes diluições a partir das formulações comerciais Regente 800W e DMA 806BR, respectivamente.

Após a definição das concentrações, realizou-se a contaminação dos microplásticos sintéticos (PP Virgem, PP Reciclado Pós-Industrial, PP Reciclado Pós-Consumo e PP da área de rejeitos), que ficaram submersos nos mesocosmos por um período de 65 dias. Para tanto, as estruturas com os microplásticos foram retiradas dos mesocosmos e colocadas separadamente nos erlenmeyers (Figura 27), aos quais foram adicionados os agrotóxicos. A concentração do 2,4-D utilizada (500 mg/L) foi a que gerou 100% de mobilidade do organismo-teste (concentração crítica) enquanto que a concentração de Fipronil (2 mg/L) foi a que gerou 30% de mobilidade (concentração máxima testada encontrada e que não tivesse precipitação do composto).

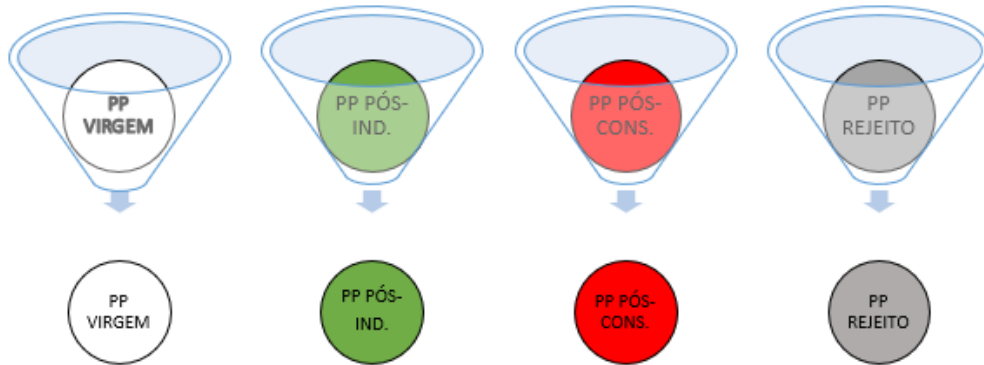
Figura 27 – Inserção dos *pellets* previamente expostos no mesocosmos em erlenmeyers



Fonte: Autoria própria (2018).

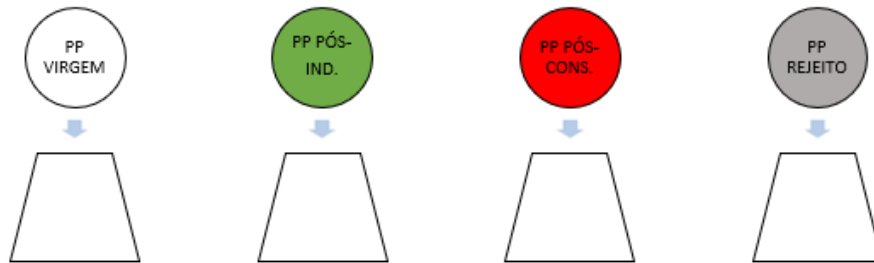
Após 48 h da exposição aos contaminantes 2,4 D e Fipronil efetuou-se a renovação total da água, inserindo uma nova solução com a mesma concentração inicial dos agrotóxicos. Isso foi realizado de forma a reduzir a presença de metabólitos. Para tanto, as amostras foram filtradas de forma a reter os *pellets* (Figura 28), os quais foram transferidos para nova solução já com os agrotóxicos (Figura 29).

Figura 28 – Filtração e retenção dos quatro tipos de *pellets* para inserção em nova solução com 2,4 D e Fipronil.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 29 – Transferência dos *pellets* para novos erlenmeyers de 200 mL, contendo solução com os agrotóxicos.



Fonte: Autoria própria (2018).

Nas Figura 30, Figura 31, Figura 32 estão apresentadas as etapas experimentais de contaminação, filtração e recontaminação dos microplásticos com 2,4D e Fipronil.

Figura 30 – Estágio inicial de renovação do agrotóxico 2,4-D.



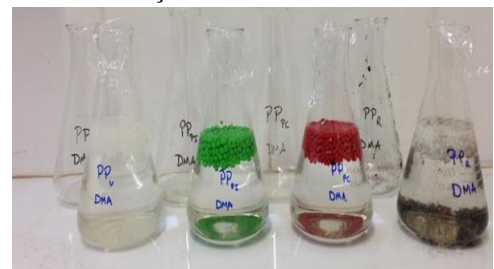
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 31 – Filtração das amostras.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 32 – Ressuspensão dos *pellets* em nova solução com os contaminantes.

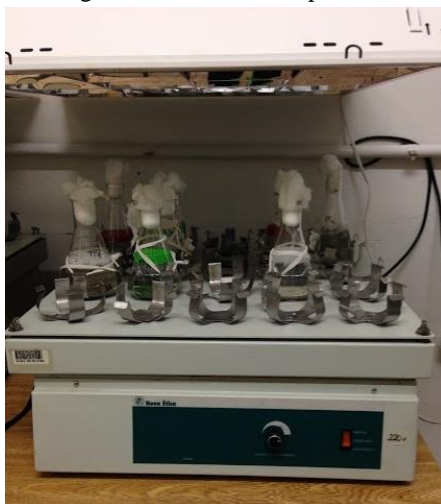


Fonte: Autoria própria (2018).

Após as 96 horas de interação entre os agrotóxicos 2,4-D e Fipronil com os *pellets* (PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos), considerando duas aplicações de contaminantes (contaminação inicial e renovação) a cada 48 horas, os *pellets* foram removidos dos erlenmeyers contaminados com as concentrações de 500 mg/L (2,4-D) e

2 mg/L (Fipronil) e foram adicionados a novos erlenmeyers que continham somente água de cultivo ASTM para *Daphnia similis*. Os novos erlenmeyers foram então submetidos a uma rotação de 90 rpm em mesa agitadora (Figura 33), de maneira similar à primeira etapa, com a diferença que o tempo foi de 24 horas e sem fotoperíodo, ou seja, no escuro, de modo que fosse evitada a degradação dos agrotóxicos. Desta forma, foi possível comparar a ecotoxicidade da *Daphnia similis* frente ao lixiviado do microplástico em contato com o agrotóxico na concentração crítica com os resultados obtidos nos testes de sensibilidade mediante exposição somente aos agrotóxicos.

Figura 33 – Processo de dessorção dos agrotóxicos 2,4-D e Fipronil em mesa agitadora (90 rpm, no escuro).

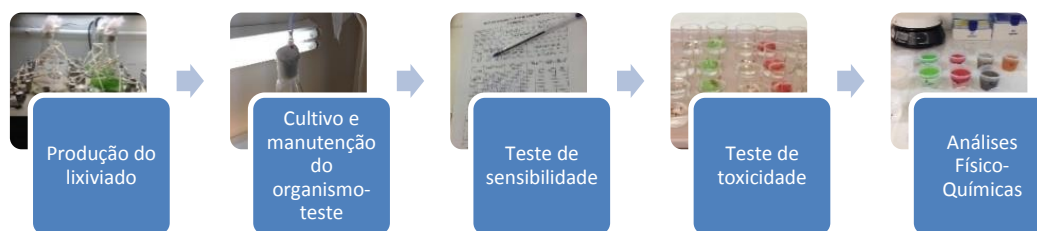


Fonte: Autoria própria (2018).

4.3 Testes de toxicidade realizados nas Fases 1 e 2

As etapas de produção do lixiviado, cultivo e manutenção de organismos-teste, testes de sensibilidade e testes de toxicidade, bem como as análises físicas e químicas, foram comuns as Fases 1 e 2 (Figura 34), sendo que a produção do lixiviado já foi descrita nos itens anteriores.

Figura 34 – Delineamento Experimental Comum das duas primeiras fases.



Fonte: Autoria própria (2018).

4.3.1 Cultivo e manutenção do organismo-teste

O organismo-teste escolhido foi a espécie *Daphnia similis* (Cladocera), principalmente por representar consumidores primários de água doce (zooplâncton) e por possuir características ideais para ensaios ecotoxicológicos, como: ciclo de vida curto, alta taxa de fecundidade, reprodução partenogênica em condições laboratoriais, bem como manuseio e manutenção simples (KOIVISTO, 1995; GUILHERMINO et al., 2000; BARATA et al., 2001; WONG et al., 2009). Adicionalmente, a espécie *Daphnia similis*, por se tratar de um organismo filtrador não seletivo, tem uma maior suscetibilidade à captação de contaminantes adsorvidos aos microplásticos e seus aditivos em comparação com outros organismos (JEMEC et al., 2016).

Os cladóceros foram cultivados e mantidos no Laboratório de Ecotoxicologia do Núcleo de Ecotoxicologia e Ecologia Aplicada (NEEA), localizado no CRHEA – EESC – USP. Os organismos adultos são mantidos em cultura-estoque em cristalizadores de vidro de 2L, em meio de cultivo ASTM, água reconstituída filtrada com pH entre 7,0 e 7,6 e dureza de 40 a 48 mg CaCO₃.L⁻¹ (VANDERLEI, 2015), conforme os padrões estabelecidos pela ABNT NBR 12713:2016 (ABNT, 2016). Além disso, os cladóceros são alimentados diariamente por suspensão algácea de *P. Subcapitata* (1x10⁶ células de alga por organismo) e solução de ração microfloculada de alevinos de peixe e de fermento da marca Fleischmann, permanecendo em câmara incubadora de demanda bioquímica de oxigênio, com temperatura de 20±2°C e fotoperíodo de 16:8, ou seja, 16h de luz (VANDERLEI, 2015).

4.3.2 Teste de sensibilidade com *Daphnia similis*

O teste de sensibilidade avalia as condições fisiológicas do organismo-teste. Para isso, foram realizados mensalmente testes de sensibilidade com *D. similis* utilizando como

substância de referência o sal cloreto de potássio (KCl), conforme as recomendações da NBR 12713:2016. Para tanto, por um período de 48 horas, cinco indivíduos de *Daphnia similis* foram expostas ao cloreto de potássio para cada uma das diferentes concentrações: 0 (controle); 0,400; 0,480; 0,576; 0,690 e 0,830 g.L⁻¹. Os testes foram realizados em quadruplicatas utilizando copos descartáveis com 80 mL de capacidade, contendo 10 mL da solução-teste em cada um. Os ensaios foram manipulados em condições assépticas, com temperatura controlada em 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). No final da exposição, a contagem dos organismos foi realizada. As soluções de cloreto de potássio, utilizadas nos ensaios de sensibilidade, foram preparadas no ato da execução dos ensaios e as diluições das concentrações testadas foram feitas utilizando-se o próprio meio de cultivo ASTM. A partir dos testes de sensibilidade, uma carta-controle é mantida no laboratório como rotina de cultivo dos organismos, constituída por valor médio, desvio padrão e coeficiente de variação.

4.3.3 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

Inicialmente, estabeleceu-se um pré-teste para analisar a presença ou não de toxicidade para os diferentes lixiviados dos polímeros. A avaliação de toxicidade foi feita de acordo com a metodologia de avaliação de toxicidade aguda para zooplâncton, de acordo com ABNT NBR 12713:2016, aplicada para os cladóceros (ABNT, 2016). O *endpoint* do teste foi a imobilidade dos neonatos. Para cada teste também foram mantidas réplicas somente com meio de cultivo ASTM, que serviram como controle. Os frascos com os microcrustáceos e lixiviado foram mantidos em sala com temperatura e fotoperíodo controlados.

A coleta dos organismos-teste, jovens de *Daphnia similis*, foi realizada em culturas previamente selecionadas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de ponta arredondada, com 2 mm de diâmetro. Os mesmos foram colocados em uma vidraria esterilizada com a mesma água de diluição que foi empregada no preparo das concentrações testadas. Neonatos de 6 a 24 horas de idade foram utilizados, considerando que esta fase é de maior sensibilidade para a espécie.

No caso do lixiviado do biopolímero foram produzidas soluções diluindo o lixiviado com o meio de cultivo de *Daphnia similis* (com condições de nutrientes suficientes) nas seguintes proporções de lixiviado para meio de cultivo: 5%:95%; 25%:75%; 50%:50%; 75%:25%; 95%:5%. Posteriormente, obteve-se uma curva relacionando a proporção de lixiviado para meio de cultivo e a imobilidade observada no final do experimento.

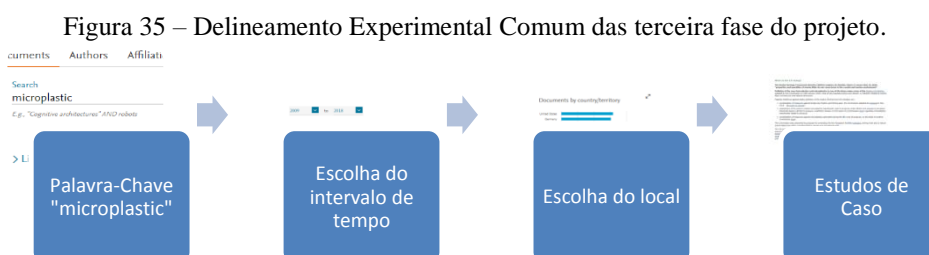
4.3.4 Análises físicas e químicas

Análises físicas e químicas foram realizadas para auxiliar na interpretação dos resultados, incluindo pH (potenciômetro B374), oxigênio dissolvido (oxímetro YSI), temperatura (termômetro), condutividade (condutivímetro 154A), sólidos dissolvidos totais (condutivímetro 154A), salinidade (condutivímetro 154A) e dureza (método EDTA).

4.4 Tratamento e políticas públicas relacionadas aos microplásticos: uma revisão.

A partir da delimitação de uma palavra-chave, intervalo de tempo e local, procurou-se mapear os países que mais têm pesquisado sobre microplásticos, bem como as técnicas de tratamento que vem sendo adotadas e as políticas públicas implementadas, sendo essas informações comparadas com a situação atual do Brasil. A palavra-chave utilizada para avaliar a quantidade de estudos relacionados ao trabalho em questão foi “microplastic”, na plataforma *Scopus*. O intervalo de tempo escolhido se baseou no critério de uma curva ascendente de documentos por ano sobre “microplastic”, cujo período se compreendeu durante 10 anos.

Após a determinação do intervalo de tempo, realizou-se em maio de 2018 a geração de gráficos que mostrassem os países nos quais o assunto tem sido estudado, delimitando os 3 países que mais pesquisavam sobre a palavra “microplastic” (Estados Unidos, Alemanha e Inglaterra). Assim, foi feita a hipótese de que no lugar que tivesse o maior número de pesquisas (Estados Unidos) haveriam mais políticas públicas e técnicas de tratamento sendo feitas. Além disso, esse lugar seria um país de referência. Somado a isso, foi feito um estudo sobre os avanços do tema no Brasil e o número de documentos gerados para o mesmo intervalo de tempo (2009-27/05/2018), a fim de se entender o contexto brasileiro frente ao tema de “microplastic”, assim como impactos positivos sobre avanços na legislação e na pesquisa (Figura 35).



Fonte: Autoria própria (2018).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos testes de sensibilidade e toxicidade aguda (48 h) para *Daphnia similis* estão apresentados no APÊNDICE A, sendo que um maior detalhamento e discussão dos mesmos é apresentada a seguir.

5.1 Teste de sensibilidade com *Daphnia similis*

Na primeira fase dos experimentos, realizada em janeiro de 2018, na qual se avaliou o efeito dos lixiviados dos microplásticos, a CE_{50} 48h foi de 653,92 mg KCl. L⁻¹ com um intervalo de confiança de nível fixo de erro de 5% entre 628,57 e 680,30 mg KCl. L⁻¹, o que estava em acordo com a ABNT (2016).

Na segunda rodada dos testes com o lixiviado dos microplásticos contaminados com 2,4-D e Fipronil, realizada em julho de 2018, a CE_{50} 48h foi de 510,59 mg KCl.L⁻¹, com um intervalo de confiança entre 478,64 e 542,59 mg KCl. L⁻¹ (nível fixo de erro de 5%), de acordo com o método estatístico Trimmed Spearman – Karber, o que também forneceu validade para realização dos testes ecotoxicológicos posteriormente (ABNT, 2016), embora nessa segunda etapa do trabalho os organismos-teste tenham se apresentado um pouco mais sensíveis.

5.2 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

5.2.1 Primeira Fase – teste de toxicidade do lixiviado dos microplásticos

Na Tabela 9 está apresentada uma síntese dos resultados dos testes de toxicidade com *Daphnia similis*. Em relação ao PP Virgem triturado e ao PP Virgem triturado e filtrado, os resultados indicaram a imobilidade de 5% e 10%, respectivamente, o que, de acordo com a NBR 12713:2016 (ABNT, 2016), não indica toxicidade aguda. Embora não tenha apresentado toxicidade aguda significativa, presume-se que a imobilidade dos organismos-teste pôde estar associada à ingestão de micropartículas geradas a partir da produção do lixiviado dos *pellets* (microplásticos primários) no caso do PP Virgem triturado, cujo efeito pode ter sido físico e a coloração esbranquiçada pode ter sido confundida com alimento da *Daphnia similis*. No caso do PP Virgem triturado e filtrado, apenas um organismo-teste a mais foi imobilizado (total de

2 neonatos imobilizados dos 20 utilizados no teste), ou seja, pouca diferença houve entre o filtrado e o não filtrado.

No que diz respeito ao PP da área de rejeitos triturado, obteve-se uma imobilidade de 20%. Possivelmente a maior causa da imobilidade no teste de toxicidade com *Daphnia similis* seria das substâncias adsorvidas ao polímero e não dos monômeros e aditivos propriamente ditos. Nesse caso, após a filtração, não houve toxicidade para os organismos-teste, o que pôde dar maior credibilidade à origem da toxicidade ser de substâncias contaminantes adsorvidas aos microplásticos.

De acordo LITHNER (2012), dentre os tipos de plásticos sintéticos o lixiviado dos PP's, junto com o ABS e o PVC, foram os que menos apresentaram toxicidade, enquanto todos os lixiviados de PVC plastificado (5/5) e epoxy (5/5) se mostraram tóxicos com CE_{50} 48h de 2 a 235 g plástico/L, o que pôde ser confirmado pelo pré-teste do trabalho em questão. No entanto, recomenda-se que outros testes ecotoxicológicos sejam realizados para avaliar o potencial dos mesmos como rotas de exposição a outros contaminantes, o que poderia aprofundar as discussões sobre a ameaça dos microplásticos, seja esta caracterizada como efeito físico ou efeito químico, sendo o último associado aos seus monômeros e aditivos ou aos contaminantes adsorvidos e desorvidos por eles.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se ainda que o biopolímero (amido termoplástico do mesocarpo de babaçu) apresentou toxicidade aguda para o pior cenário possível (sem diluição), com 100% da concentração estabelecida (ratio de líquido para sólido de 10, ou seja, 100 L.kg^{-1}), devido a alterações físico-químicas geradas no lixiviado do mesmo e possivelmente pela ingestão, por parte de *Daphnia similis*, de componentes liberados para o meio.

Tabela 9 – Porcentagens de imobilidade de *Daphnia similis* expostas aos lixiviados de microplásticos.

Amostra	Imobilidade (%)	Resultado
Controle	-	Não tóxico
PP Virgem	-	Não tóxico
PP Virgem triturado	5	Indício de toxicidade aguda
PP Virgem triturado e filtrado	10	Indício de toxicidade aguda
PP Pós-Industrial	-	Não tóxico
PP Pós-Industrial triturado	-	Não tóxico
PP Pós-Industrial triturado e filtrado	-	Não tóxico
PP Pós-Consumo	-	Não tóxico
PP Pós-Consumo triturado	-	Não tóxico
PP Pós-Consumo triturado e filtrado	-	Não tóxico
PP Área Rejeitos	-	-
PP Área Rejeitos triturado	20	Indício de toxicidade aguda
PP Área Rejeitos triturado e filtrado	-	Não tóxico
Biopolímero (TPS)	100	Toxicidade aguda

Fonte: A autoria própria (2018).

Os resultados das análises físicas e químicas das amostras do lixiviado antes e após a realização dos testes de toxicidade é apresentada na Tabela 10, indicando que as características do biopolímero se diferenciam dos demais em relação às concentrações de oxigênio dissolvido, condutividade, sólidos totais dissolvidos e salinidade. Os valores obtidos podem ter sido as principais causas da toxicidade para *Daphnia similis*, já que algumas características após a produção do lixiviado, no início e fim do teste de toxicidade, como OD de 0,26 mg/L e 0,08 mg/L (abaixo de 1 mg/L), condutividade de 4640 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ e 5340 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$, sólidos totais dissolvidos (STD) de 2380 mg/L e 2780 mg/L e salinidade de 2,5 ‰ e 2,8 ‰ são condições desfavoráveis para *Daphnia similis*, de acordo com a NBR 12713 (ABNT, 2016).

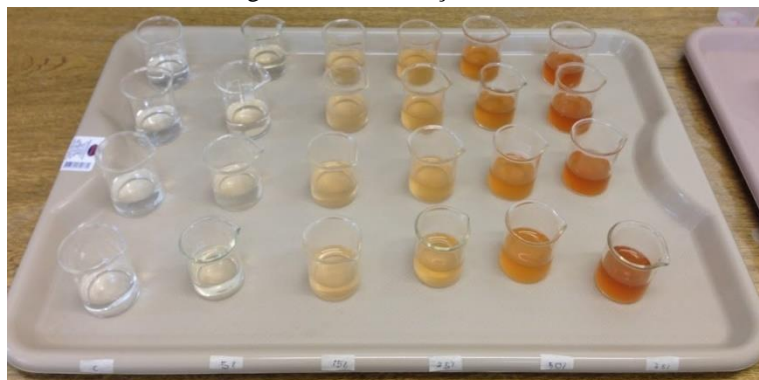
Tabela 10 – Variáveis físicas e químicas monitoradas no início (I) e final (F) dos testes de toxicidade com as amostras do lixiviado.

Amostra/Variável	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.	Dureza
Unidade	-	mg/L	°C	$\mu\text{S}/\text{cm}^2$	mg/L	‰	mg/LCaO ₃
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,68/7,73	7,01/7,09	26/26,3	163,1/221	77/105	0,1/0,1	48/48
PP Virgem	7,61/7,69	7,16/7,20	26,4/25,3	158,6/181,9	74/86	0,1/0,1	56/56
PP V T.	7,5/7,72	6,9/7,15	25,9/25,6	165,8/171,9	78/81	0,1/0,1	46/46
PP V T.&F.	7,56/7,77	6,88/6,93	25,9/25,2	168/175,6	79/83	0,1/0,1	46/46
PP Pós-Industrial	7,61/7,75	7,13/7,15	26,3/25,3	166,5/185,2	79/87	0,1/0,1	56/56
PP PI T.	7,86/7,91	6,92/7,23	25,9/25,2	218/234	103/111	0,1/0,1	74/74
PP PI T.&F.	7,89/7,98	6,94/7,01	25,7/25,2	218/224	104/106	0,1/0,1	74/74
PP Pós-Consumo	7,69/7,81	7,02/7,12	26,2/25,1	174,5/218	82/102	0,1/0,1	56/56
PP PC T.	7,91/7,93	6,92/7,19	25,9/25,3	221/234	105/111	0,1/0,1	74/74
PP PC T.&F.	7,82/7,94	6,96/6,96	25,7/25,5	225/255	106/120	0,1/0,1	74/74
PP Área Rejeitos	7,57/7,97	5,97/5,11	26,2/25,3	303/408	144/195	0,1/0,2	152/152
PP R T.	7,64/7,77	5,41/7,60	26,1/25,6	269/362	122/173	0,1/0,1	108/108
PP R T.&F.	7,88/8,11	6,53/7,01	26,1/25,4	314/315	149/150	0,1/0,1	108/108
Biopolímero	7,32/7,09	0,26/0,08	26,5/25,2	4640/5340	2380/2780	2,5/2,8	126/126

Fonte: Autoria própria (2018)

Frente à toxicidade aguda de 100% do lixiviado do biopolímero apresentada no pré-teste (proporção de líquido para sólido de 10 L.kg⁻¹), buscou-se encontrar a CE₅₀ 48h da proporção do lixiviado do amido termoplástico para ASTM em líquido para sólido. O teste de toxicidade aguda (48h) com *Daphnia similis* em diferentes diluições, a partir do lixiviado do biopolímero com a água de cultivo da *Daphnia similis*, foram feitos nas proporções de 5%:95%; 15%:85%; 25%:75%; 75%:25%. A CE₅₀ 48h encontrada foi de 15,79%, com intervalo de confiança de 95% entre 15,08 e 16,53%, a partir do programa PriProbit. Isso indica que na proporção de 1,58 L.kg⁻¹, ou seja, 15,78 % de 10 L.kg⁻¹ (100% da concentração ou ainda solução-mãe), as condições físico-químicas foram alteradas de modo a inviabilizar a saúde e vida de *Daphnia similis*. Na Figura 36 são apresentadas as diluições do lixiviado de amido termoplástico, verificando diferenças entre elas.

Figura 36 – Teste de toxicidade aguda com as diluições do lixiviado de amido termoplástico.



Fonte: A autoria própria (2018).

No caso do teste de toxicidade aguda com as diluições do lixiviado do biopolímero, realizou-se a medição das variáveis físicas e químicas, comparando a imobilidade da *Daphnia similis* com os resultados das análises físicas e químicas das amostras. De acordo com a Tabela 11, verifica-se que as variáveis condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT) e salinidade se alteraram de forma crescente conforme a solução tornou-se mais concentrada, enquanto o oxigênio dissolvido (OD) se alterou de forma decrescente. Assim, é possível inferir que a partir da diluição com 15% da solução-estoque (proporção de ASTM para biopolímero de 10 L.kg^{-1}), as variáveis físicas e químicas foram consideravelmente alteradas na presença do amido termoplástico para condições desfavoráveis para a sobrevivência da organismo-teste, com destaque para o oxigênio dissolvido ($2,54 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$ no início e final do teste de toxicidade, respectivamente) e para a salinidade ($0,3\text{‰}$ no início e final do teste de toxicidade), o que confirmou o início da toxicidade aguda de *Daphnia similis* (imobilidade de 25% dos 20 neonatos submetidos ao teste de toxicidade aguda). A CE_{50} 48h ficou entre 15 e 25%, o que pode estar relacionado com as condições físicas e químicas alteradas indiretamente pelo lixiviado do biopolímero em questão. Assim, o amido termoplástico causou alterações na qualidade do meio, o que tornou o mesmo desfavorável para o zooplâncton (Cladocera), levando a mortalidade do organismo-teste.

Tabela 11 – Resultados das análises físicas e químicas das diluições em diferentes porcentagens do biopolímero.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.
Unidade	-	mg/L	°C	$\mu\text{S}/\text{cm}^2$	mg/L	‰
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,56/7,63	7,64/7,61	21,4/21	163,1/275	78/131	0,1/0,1
5%	7,67/7,24	3,09/3,01	21,1/21	297/300	141/200	0,1/0,1
15%	8,11/7,71	2,54/0,70	21,3/21	557/539	266/257	0,3/0,3
25%	8,26/7,98	0,79/0,62	21,4/21	779/761	377/366	0,4/0,4
50%	8,46/8,31	0,42/0,35	21,5/21	1365/1379	664/675	0,7/0,7
75%	8,51/8,45	0,27/0,23	21,5/21	1928/1927	950/949	1,0/1,0
100%	7,32/7,09	0,26/0,08	26,5/25,2	4640/5340	2380/2780	2,5/2,8

Fonte: A autoria própria (2018).

Em relação aos outros tipos de polímeros, apesar dos mesmos não causarem toxicidade, observou-se uma tendência de condições mais desfavoráveis em uma escala do PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos (considerando também as manipulações de triturado e filtrado), conforme pode ser visualizado nas Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14, indicando que ao passar por ciclos de vida maiores, os lixiviados gerados tornam-se mais desfavoráveis para a comunidade aquática. Assim, há um potencial para estudos mais profundos com testes crônicos, mesocosmos e interações de polímeros sintéticos com contaminantes, tais como metais e poluentes orgânicos persistentes (POP's).

Tabela 12 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros não triturados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.	Dureza
Unidade	-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	°C	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	‰	$\text{mg}/\text{L}\text{CaCO}_3$
PP Virgem	7,61	7,16	26,4	158,6	74	0,1	56
PP Pós-Industrial	7,61	7,13	26,3	166,5	79	0,1	56
PP Pós-Consumo	7,69	7,02	26,2	174,5	82	0,1	56
PP Área Rejeitos	7,57	5,97	26,2	303	144	0,1	152
Biopolímero	7,32	0,26	26,5	4640	2380	2,5	126

Fonte: A autoria própria (2018).

Tabela 13 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros triturados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.	Dureza
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	μS.cm ⁻²	mg.L ⁻¹	‰	mg/LCaCO ₃
PP V T.	7,5	6,9	25,9	165,8	78	0,1	46
PP PI T.	7,86	6,92	25,9	218	103	0,1	74
PP PC T.	7,91	6,92	25,9	221	105	0,1	74
PP R T.	7,64	5,41	26,1	269	122	0,1	108

Fonte: Aatoria própria (2018).

Tabela 14 – Resultados das variáveis físicas e químicas dos polímeros triturados e filtrados, expostos ao meio ASTM durante realização dos testes de toxicidade.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.	Dureza
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	μS.cm ⁻²	mg.L ⁻¹	‰	mg/LCaCO ₃
PP V T.&F.	7,56	6,88	25,9	168	79	0,1	46
PP PI T.&F.	7,89	6,94	25,7	218	104	0,1	74
PP PC T.&F.	7,82	6,96	25,7	225	106	0,1	74
PP R T.&F.	7,88	6,53	26,1	314	149	0,1	108

Fonte: Aatoria própria (2018).

5.2.2 Segunda Fase – lixiviado dos microplásticos contaminados

5.2.2.1 Teste de toxicidade com os agrotóxicos 2,4-D e Fipronil

Para o 2,4-D, encontrou-se um CE₅₀ 48h de 352,69 mg.L⁻¹, com intervalo de confiança de 95% entre 337,38 e 366,88 mg.L⁻¹, a partir do programa PriProbit. De acordo com a literatura, o valor aproximou-se daqueles obtidos para *Daphnia magna* por MILAM et al. (2015), com valores de 263,88 mg.L⁻¹ (24h NOEC) e 415,7 mg.L⁻¹ (24h CL₅₀). Para o Fipronil, como na mais alta concentração, 30% dos organismos testes ficaram imóveis e/ou mortos, efetuou-se o cálculo da CE₁₀ (256,63.10⁻³ mg.L⁻¹ com intervalo de confiança de 95% entre 53,93.10⁻³ mg.L⁻¹ e 383,55.10⁻³ mg.L⁻¹). Com base nos valores CE₅₀ e CE₁₀ supracitados foram determinadas as concentrações de contaminação dos *pellets* para produção do lixiviado.

5.2.2.2 Teste de toxicidade com o lixiviado dos PP's contaminados

Em relação à toxicidade aguda do lixiviado dos microplásticos após a sua contaminação com os agrotóxicos 2,4-D e Fipronil, verificou-se que, em um curto período (48

horas) de exposição, o lixiviado gerou uma baixa porcentagem de imobilidade, o que poderia ser justificado por uma baixa dessorção nas condições de pH, temperatura e luminosidade simuladas. No entanto, supõe-se que os contaminantes, quando ingeridos, possam ser liberados internamente aos organismos, em função da alteração de pH ou mesmo por processos físicos, ocasionando efeitos deletérios em níveis crônicos (crescimento e reprodução, por exemplo).

Na Tabela 15 são apresentados os resultados dos testes de toxicidade aguda para *Daphnia similis*, a partir das amostras de microplásticos associados ao 2,4-D.

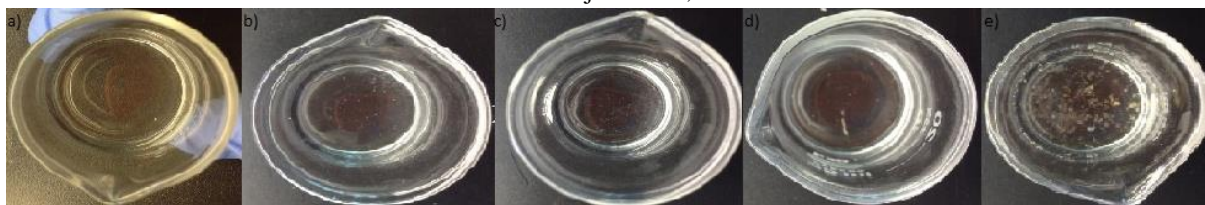
Tabela 15 – Resultado dos testes de toxicidade referente à combinação dos microplásticos e 2,4-D.

Amostra contaminada com 2,4-D	Imobilidade (%)	Resultado
Controle	-	Não tóxico
2,4-D 500 mg/L	100	Toxicidade aguda
PP Virgem	-	Não tóxico
PP Pós-Industrial	-	Não tóxico
PP Pós-Consumo	-	Não tóxico
PP Área Rejeitos	5	Indício de toxicidade

Fonte: Autoria própria (2018).

Embora a interação dos microplásticos com agrotóxicos gerasse pouca toxicidade aguda para *Daphnia similis*, provavelmente em condições de temperatura e pH no interior dos organismos o processo de dessorção dos agrotóxicos seria maior ou poderia ocorrer uma toxicidade crônica, com um período mais longo de tempo. Além disso, em concentrações maiores com configurações diferentes de microplásticos (dimensões menores e área de superfície maior), provavelmente a toxicidade poderia ser maior. A Figura 37 apresenta, da esquerda para a direita: a) controle de 2,4-D, b) PP Virgem + 2,4-D, c) PP Pós-Industrial + 2,4-D, d) PP Pós-Consumo + 2,4-D e e) PP da área de rejeitos + 2,4-D, uma tendência de mais material ter sido sofrido dessorção dos microplásticos, ou seja, conforme o ciclo de vida dos polímeros aumentou, ocorreu uma maior dessorção a partir de observações qualitativas de imagens.

Figura 37 – Evolução das interações de microplásticos e 2,4-D, de uma ordem da esquerda para direita: a) controle de 2,4-D, b) PP Virgem + 2,4-D, c) PP Pós-Industrial + 2,4-D, d) PP Pós-Consumo + 2,4-D e e) PP da área de rejeitos + 2,4-D.



Fonte: A autoria própria (2018).

A Tabela 16 apresenta os resultados qualitativos de toxicidade aguda para *Daphnia similis*, a partir de amostras que combinaram os diferentes microplásticos com Fipronil. Embora não tenha sido encontrada uma concentração que imobilizasse 100% das 20 neonatas do teste de toxicidade aguda da *Daphnia similis*, ocorreu uma configuração um pouco mais crítica para a interação de microplásticos com Fipronil em relação à interação com 2,4-D. Provavelmente isso se deve ao fato de parte do Fipronil ter se precipitado ao meio aquoso e posteriormente ter passado pelos processos de sorção e dessorção aos microplásticos de forma mais intensa. As análises físico-químicas confirmam que alguns parâmetros para o controle de Fipronil foram semelhantes aos parâmetros para o lixiviado da interação de microplástico com Fipronil. Observou-se que a toxicidade aguda aumentou do PP Virgem (sem toxicidade aguda) ao PP da área de rejeitos (65% de imobilidade), o que pôde estar associado a uma maior superfície de contato em *pellets* em etapas maiores do ciclo de vida dos microplásticos.

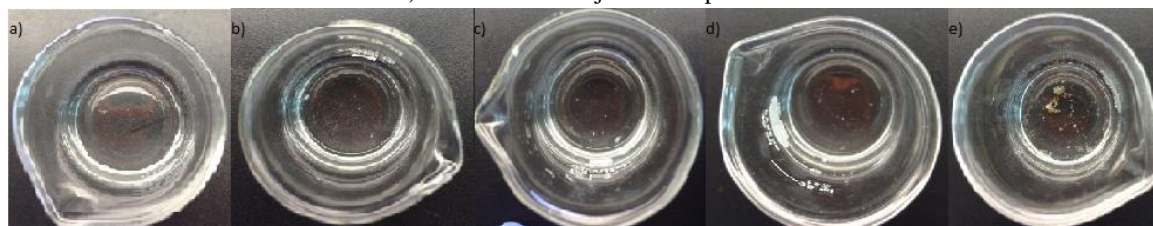
Tabela 16 – Resultado de toxicidade aguda da combinação dos microplásticos e Fipronil.

Amostra contaminada com Fipronil	Imobilidade (%)	Resultado
Controle	-	Não tóxico
Fipronil 2 mg/L	30	Toxicidade aguda
PP Virgem	-	Não tóxico
PP Pós-Industrial	5	Não tóxico
PP Pós-Consumo	15	Não tóxico
PP Área Rejeitos	65	Toxicidade aguda

Fonte: A autoria própria (2018).

A Figura 38 apresenta a maior disponibilidade do precipitado do Fipronil ao meio aquoso, conforme aumentava a etapa do ciclo de vida do microplástico de polipropileno.

Figura 38 – Evolução das interações de microplásticos e Fipronil, de uma ordem da esquerda para direita: a) controle de Fipronil, b) PP Virgem + Fipronil, c) PP Pós-Industrial + Fipronil, d) PP Pós-Consumo + Fipronil e e) PP da área de rejeitos + Fipronil.



Fonte: A autoria própria (2018).

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados das análises físicas e químicas obtidas no início e final do teste de toxicidade aguda (48h) com o contaminante 2,4-D para fins de estudos sobre a sensibilidade da *Daphnia similis* ao contaminante. Em geral os valores das variáveis quantificadas estiveram dentro dos intervalos aceitáveis para o organismo-teste em questão, indicando que a toxicidade encontrada estaria associada mais ao contaminante e não às alterações físicas e químicas.

Tabela 17 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas no início e final dos testes do teste de toxicidade aguda com 2,4-D.

Amostra 2,4-D	pH	OD	T	Condutiv.	Salin.
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	μS.cm ⁻²	‰
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,65/7,68	7,82/7,70	21/21	165,5/174,2	0,1/0,1
100 mg/L	7,58/7,66	7,81/7,64	21,2/21	193,6/201	0,1/0,1
120 mg/L	7,56/7,68	7,84/7,64	21,1/21	212/215	0,1/0,1
175 mg/L	7,62/7,65	7,83/7,59	21/21	215/223	0,1/0,1
225 mg/L	7,60/7,64	7,83/7,58	21,2/21	229/244	0,1/0,1
300 mg/L	7,56/7,62	7,84/7,54	21,1/21	255/267	0,1/0,1
350 mg/L	7,55/7,60	7,85/7,46	21,1/21	272/285	0,1/0,1
400 mg/L	7,52/7,59	7,84/7,41	21,2/21	287/301	0,1/0,1

Fonte: A autoria própria (2018).

Assim como as análises físicas e químicas realizadas para o teste de toxicidade aguda (48h) com o 2,4-D indicaram que não houve alterações nas soluções teste, o mesmo pôde ser observado no início e final do teste de toxicidade aguda (48h) com o contaminante Fipronil (Tabela 18).

Tabela 18 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas no início e final dos testes de toxicidade aguda com Fipronil.

Amostra Fipronil	pH	OD	T	Condutiv.	Salin.
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	µS.cm ⁻²	‰
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,65/7,69	7,82/7,63	21/21	165,5/170,2	0,1/0,1
16	7,67/7,69	7,87/7,61	21,1/21	162,7/168,3	0,1/0,1
64	7,62/7,65	7,87/7,58	21,2/21	157,8/166,5	0,1/0,1
192	7,62/7,66	7,83/7,56	21/21	156,7/164,3	0,1/0,1
260	7,64/7,65	7,83/7,56	21/21	156,7/165,2	0,1/0,1
384	7,60/7,63	7,80/7,55	21,1/21	152,6/159,5	0,1/0,1
512	7,61/7,60	7,77/7,55	21,1/21	149,1/158,7	0,1/0,1

Fonte: Aatoria própria (2018).

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados das análises físicas e químicas obtidas do início e final dos testes agudos (48h) do lixiviado dos *pellets* após contaminação com o 2,4-D. Assim como na primeira etapa da pesquisa, observou-se uma tendência de condições mais desfavoráveis em uma escala do PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos, como o aumento da condutividade e o aumento do pH, bem como a alteração na concentração de oxigênio dissolvido, indicando novamente que, ao passar por ciclos de vida maiores, os plásticos apresentam lixiviados gerados a partir deles com condições mais desfavoráveis para a fauna e flora no meio aquático.

Além disso, ao comparar os resultados obtidos no início e final do teste de toxicidade com o agrotóxico 2,4-D isolado na concentração de 500 mg/L (concentração utilizada na contaminação que havia imobilizado 100% dos neonatos), com o lixiviado dos diferentes microplásticos (PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos), contaminados previamente com o agrotóxico durante 4 dias (processo de sorção) e submetidos a um processo de dessorção, verifica-se que os valores de oxigênio dissolvido, condutividade e sólidos dissolvidos totais no controle de 2,4D foram superiores aos diferentes lixiviados, o que pôde estar associado com a interação dos microplásticos ao POP e a uma maior capacidade de sorção do que dessorção do contaminante em um curto período de tempo. Além disso, o pH dos lixiviados, após a interação dos microplásticos com os agrotóxicos, se tornou mais básico, com valores mais altos de pH se comparados ao 2,4-D na concentração de 500 mg/L. Desse modo, foi possível observar que existe um efeito físico e químico diferente entre o lixiviado dos microplásticos contaminados e o 2,4-D a 500 mg/L em um curto período de tempo.

Tabela 19 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas nos testes de toxicidade aguda para avaliar a interação do 2,4-D com microplásticos.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	µS.cm ⁻²	‰	mg.L ⁻¹
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,44/7,64	7,99/7,35	21,5/21	158,7/179,9	75/85	0,1/0,1
2,4-D 500mg/L	7,29/7,53	7,98/7,18	21,5/21	324/338	153/160	0,2/0,2
PP Virgem	7,54/7,58	7,91/7,17	21,4/21	150,6/169,3	72/80	0,1/0,1
PP Pós-Industrial	7,61/7,58	7,89/7,21	21,4/21	152,6/169,3	74/79	0,1/0,1
PP Pós-Consumo	7,62/7,66	7,87/7,18	21,3/21	160,1/172,6	76/82	0,1/0,1
PP Área Rejeitos	7,62/7,68	7,85/7,16	21,4/21	163/172,5	77/81	0,1/0,1

Fonte: Autoria própria (2018).

Na Tabela 20 estão apresentados os resultados das variáveis físicas e químicas obtidas no início e final dos testes de toxicidade aguda (48h) do lixiviado dos *pellets* após contaminação com o Fipronil. Assim como na primeira etapa do trabalho, observou-se uma tendência de condições mais desfavoráveis em uma escala do PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos, a exemplo da diminuição do oxigênio dissolvido, indicando que em ciclos de vida maiores, os lixiviados dos microplásticos apresentam condições mais desfavoráveis para a fauna e flora no meio aquático.

Além disso, comparando os resultados obtidos no início e final dos testes de toxicidade aguda com Fipronil (isolado) na concentração de 2 mg/L com o lixiviado dos diferentes microplásticos (PP Virgem, PP Pós-Industrial, PP Pós-Consumo e PP da área de rejeitos) contaminados previamente com o agrotóxico, verifica-se que houve uma pequena alteração entre o controle do Fipronil e os lixiviados dos microplásticos previamente contaminados, o que poderia estar associado com uma capacidade de dessorção do fipronil no lixiviado dos microplásticos em questão. Em paralelo, o teste de toxicidade aguda para o lixiviado dos microplásticos contaminados com Fipronil apresentou uma pequena porcentagem de imobilidade dos organismos-testes, o que não foi observado com a simulação feita com o 2,4-D. No entanto, mais estudos são necessários para conclusões mais precisas sobre o efeito observado.

Tabela 20 – Resultados das análises físicas e químicas obtidas nos testes de toxicidade aguda para avaliação da interação do Fipronil com microplásticos.

Amostra	pH	OD	T	Condutiv.	STD	Salin.
Unidade	-	mg.L ⁻¹	°C	µS.cm ⁻²	‰	mg.L ⁻¹
Início/Fim	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F	I/F
Controle	7,44/7,58	7,99/7,48	21,5/21	158,7/170	75/105	0,1/0,1
Fipronil 2 mg/L	7,40/7,53	7,99/7,24	21,5/21	146/157,5	69/75	0,1/0,1
PP Virgem	7,72/7,57	7,95/7,21	21,7/21	152,1/168,1	72/81	0,1/0,1
PP Pós-Industrial	7,63/7,60	7,86/7,20	21,4/21	154,7/172	73/82	0,1/0,1
PP Pós-Consumo	7,69/7,58	7,76/7,18	21,6/21	160,1/173	74/80	0,1/0,1
PP Área Rejeitos	7,68/7,64	7,74/7,14	21,6/21	156,2/170,5	74/80	0,1/0,1

Fonte: Autoria própria (2018).

Embora a pesquisa focou-se na ecotoxicologia, a química analítica é de extrema importância para embasamento do potencial de contaminação das interações de microplásticos com POP's. Assim, uma quantificação avaliou o quanto foi desorvido do plástico e o quanto essa concentração de 2,4-D ou Fipronil após a desorção poderia ameaçar a biota, de acordo com as CE₅₀ de diferentes organismos testes estudados na literatura. A quantificação dos analitos foi realizada pelo Laboratório de Química Ambiental – LQA da Universidade Estadual de Campinas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem (LC-MS/MS).

Primeiramente, realizou-se um diagnóstico das concentrações de 2,4-D e Fipronil no mesocosmo utilizado para exposição dos *pellets* em 65 dias. A concentração encontrada para 2,4-D foi de 28,8 ng L⁻¹ e para Fipronil foi de 2,7 ng L⁻¹. Para 2,4-D as concentrações encontradas nas amostras após a contaminação de 500 mg/L e desorção dos *pellets* foram de mais de 600 µg L⁻¹ para todos os tipos de *pellets* utilizados na pesquisa (PP Virgem, PP Reciclado Pós-Industrial, PP Reciclado Pós-Consumo e PP do rejeito da indústria recicladora de polímeros). Para Fipronil, as concentrações encontradas nas amostras após a contaminação de 2 mg/L e desorção dos *pellets* foram também de mais de 600 µg.L⁻¹ para todos os tipos de *pellets* testados.

Apesar de ter gerado pouca ou nenhuma toxicidade para *Daphnia similis*, estudos anteriores levantados da literatura (Tabelas 5 e 6) indicam que algumas espécies em concentrações menores que 600 µg L⁻¹ já seriam afetadas. Para o 2,4-D, as seguintes espécies seriam afetadas: *Ulva lactuca* com 25 µg/L (BCF 24h) (SIKKA et al.,1976); *Gomphonema spp.* com 5 µg/L (CE₁₀ 48h) (WOOD et al., 2016); *Navicula cryptotenella* com 431 µg/L

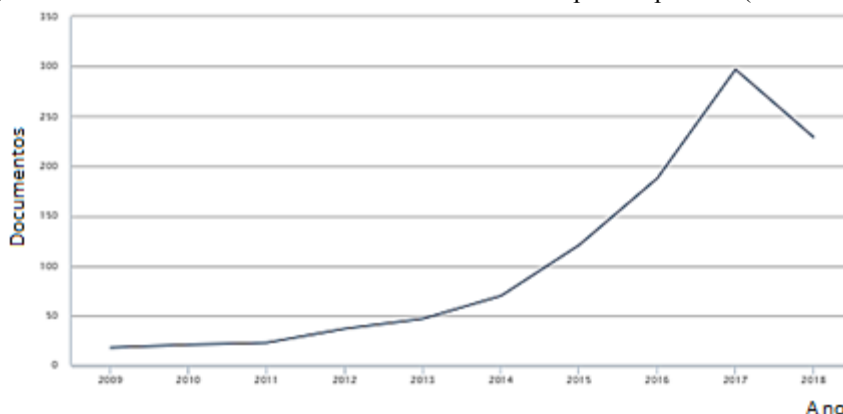
(CE₁₀ 48h) (WOOD et al., 2016) e *Hyla versicolor* com 16 µg/L (NOEC >26 dias) (RELYEA, 2009).

Para o Fipronil, as seguintes espécies seriam afetadas: *Pseudokirchneriella subcapitata* com 140 µg/L (CE₅₀ 120h) EPA (1992); *Dunaliella tertiolecta* com 250 µg/L (NOEC 96h) (OVERMYER et al., 2007); *Scinax fuscovarius* com 20 µg/L (LOEC 120h) (MARGARIDO et al., 2013); *Amphiascus tenuiremis* com 0,22 µg/L (LOEC 21 dias) (CHANDLER et al., 2004); *Ceriodaphnia dubia* com 20,3 µg/L (CL₅₀ 48h) (KONWICK et al., 2005 e *Cyprinus carpio* com 42,8 µg/L (LOEC 60 dias) (GUPTA et al., 2013).

5.3 Políticas públicas relacionadas aos microplásticos: uma revisão

A pesquisa realizada demonstrou que em um intervalo de 10 anos o número de documentos que utilizaram a palavra microplástico (do inglês, *microplastic*) aumentou em escala exponencial, segundo o banco de dados SCOPUS (2018), como apresentado na Figura 39.

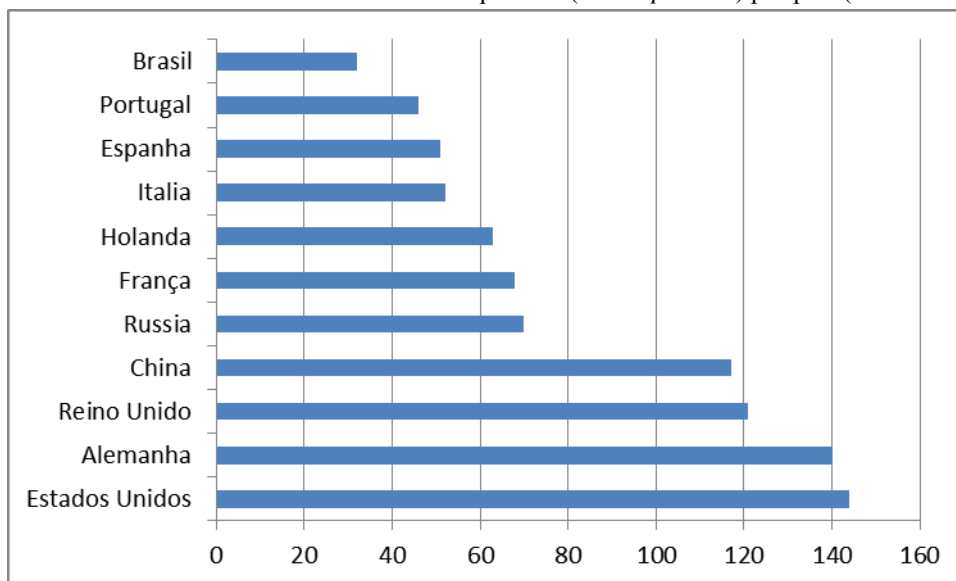
Figura 39 – Número de documentos com o termo “microplastic” por ano (2009 a 2018).



Fonte: SCOPUS (2018).

A partir da delimitação do intervalo de tempo (2009 a 2018) com a palavra pesquisada “microplastic”, observou-se que os países que mais realizaram pesquisas na área foram os Estados Unidos (com 144 documentos), seguido pela Alemanha (com 140 documentos), Grã Bretanha (com 121 documentos) e China (com 117 documentos), conforme apresentado na Figura 40. Paralelamente, os avanços do tema no Brasil indicaram que 32 documentos de pesquisa foram apresentados para o mesmo intervalo de tempo (2009 a 27/05/2018).

Figura 40 – Número de documentos com o termo microplástico (“*microplastic*”) por país (2009 a 2018).

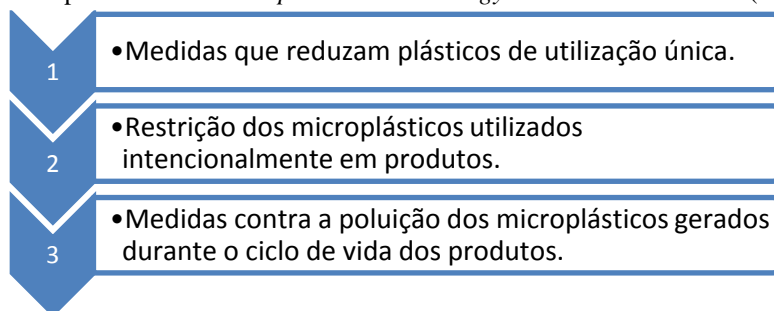


Fonte: SCOPUS (2018).

Além disso, dentre os 10 países que mais apresentaram documentos com o termo “*microplastic*”, sete fazem parte da **União Europeia**, o que poderia estar associado com as novas diretivas europeias que pretendem reduzir ou extinguir o uso de microplásticos em alguns produtos de higiene pessoal ou ainda a substituir o material plástico sintético por outros materiais mais sustentáveis, a exemplo da *Marine Strategy Framework Directive* (MSFD).

A MSFD solicitou aos membros da União Europeia que até 2020 assegurem que quantidades e propriedades de detritos marinhos não causem injúrias ao ambiente costeiro e marinho, sendo a poluição dos mares por microplásticos uma das três principais áreas adotada pela Comissão no dia 16 de janeiro de 2018 para adoção de estratégias voltadas à temática dos plásticos (Figura 41) (EUROPEAN COMMISSION, 2016).

Figura 41 – Escopo da *Diretiva Europeia Marine Strategy Framework Directive* (MSFD)

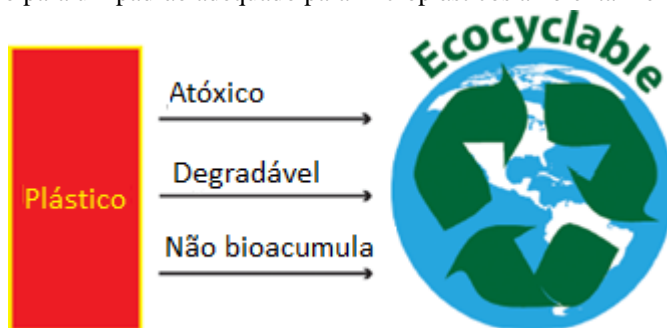


Fonte: EC (2016).

A Lei n.º. 2015-992, de Transição Energética para o Crescimento Verde (*Energy Transition Law*), desenvolvida pelo Ministério de Ecologia, Desenvolvimento Sustentável e Energia da França, definiu que a partir de 1 de janeiro de 2016 qualquer sacola disponível no caixa do supermercado deveria ser proibida e a partir de 1 de janeiro de 2017, todas as sacolas, inclusive para frutas e legumes deveriam ser proibidas, incluindo as sacolas oxibiodegradáveis (biodegradáveis, mas não compostáveis). A nova lei será implementada totalmente até 2020 para um período de adaptação aos fabricantes e consumidores. O objetivo é reduzir a demanda por aterros sanitários para a metade em 2025 e diminuir consequentemente a emissão de gases do efeito estufa em 40% até 2030 (CETESB, 2016).

Nos **Estados Unidos** a análise foi direcionada ao artigo de MCDEVITT et al. (2017), o qual discute sobre uma lei denominada *The United States Microbead-Free Waters Act*, que foi assinada em dezembro de 2015, cujo propósito era eliminar a fonte de microplásticos primários nos Estados Unidos em um acordo bipartidário. Entretanto, o projeto de lei foi criticado por delimitar excessivamente o escopo, desencorajando alternativas biodegradáveis eficazes (especificamente aquelas isentas de impactos ambientais). Devido à ausência de um padrão ambientalmente correto aplicável, a lei baniu qualquer tipo de microesferas em produtos cosméticos selecionados. Frente a isso, os autores do artigo científico propuseram uma classificação para os plásticos denominada “Ecociclável” (do inglês “Ecocyclable”), cujos requisitos incluídos englobam a toxicidade, a bioacumulação e a degradação e/ou assimilação no ciclo natural do carbono, o que para eles facilitaria a legislação para redução da poluição, promovendo simultaneamente a inovação de tecnologias sustentáveis (Figura 42).

Figura 42 – Quadro para um padrão adequado para microplásticos ambientalmente seguros.



Fonte: MCDEVITT et al. (2017).

Na **Alemanha**, além das medidas de políticas públicas locais que promovem o sistema de depósito e devolução de garrafas PET descartáveis e retornáveis desde 2003 para

reciclagem do plástico (BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT – BMU, 2002), o Parlamento Europeu introduziu no mesmo ano o imposto sobre sacos de plástico, ao defender que a não distribuição gratuita promoveria o não consumo ou ao menos a redução de geração de macroplásticos (EUROPÄISCHES PARLAMENT – EP, 2014).

Somado às políticas públicas, a Alemanha está bem a frente com pesquisas aplicadas à tecnologia, a exemplo das pesquisas de tecnologias que removem microplásticos. A renomada empresa química fabricante de insumos para plásticos, a EnviroChemie, recebeu em maio de 2018 o desafio da construção de uma estação de tratamento residual com capacidade de 1000 m³/d para ampla remoção de micropartículas plásticas. A tecnologia inclui uma flotação de alto desempenho do tipo Flomar® HL, cujo processo foi elaborado no próprio laboratório de pesquisa e desenvolvido na empresa EnviroChemie (Figura 43). O material removido é desidratado por uma prensa de filtro de câmara, seguido por um processo de reciclagem para a geração zero de resíduos (ENVIROCHEMIE, 2018).

Figura 43 – Sistema de flotação de alto desempenho - Flomar® HL, da empresa EnviroChemie.



Fonte: EnviroChemie (2018).

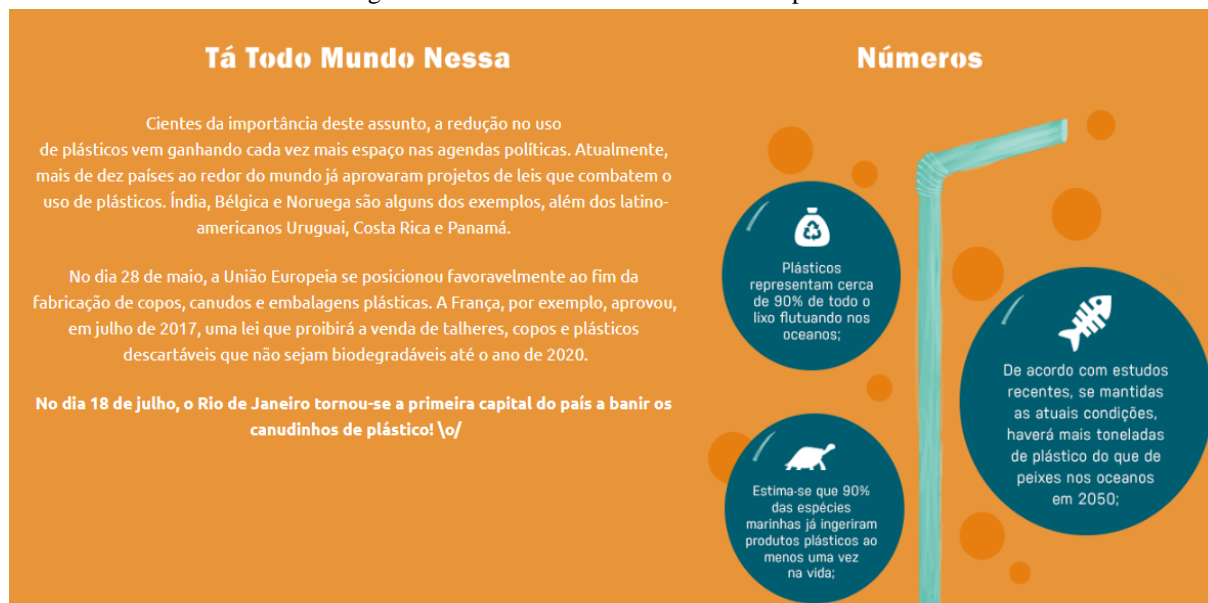
A **Grã-Bretanha**, motivada pela lei realizada nos Estados Unidos, lançou o projeto de lei que banuiu a utilização de microplásticos em produtos de higiene pessoal em setembro de 2016. O Comitê de Auditoria Ambiental da Casa dos Comuns afirmou que a proibição deveria ser preferencialmente a nível da EU, embora após o voto do Reino Unido ao BREXIT, o governo britânico teve que introduzir uma proibição nacional. Assim, empresas de cosméticos deveriam ser proibidas de usar microesferas em produtos de higiene pessoal por conta dos seus problemas ambientais, como a bioacumulação em ostras, que apresentaram até 50 partículas de plástico no seu interior. A maioria das empresas britânicas assumiu o

compromisso para eliminar os microplásticos da formulação de seus produtos até 2020. Embora a proibição seja a nível nacional, ela perdeu forças após a segregação do Reino Unido da União Europeia após a votação do BREXIT, visto que no governo anterior de David Cameron, o Reino Unido estava atuando com grandes esforços para a legislação europeia. O relatório elaborado sobre microplásticos afirmou serem lançados até 86 toneladas de microplásticos no meio ambiente todos os anos no Reino Unido, com destaque para os esfoliantes faciais. Os deputados desenvolveram uma estratégia para pesquisar e reduzir as fontes de poluição por microplásticos. Isso começará com microesferas e microplásticos não intencionalmente gerados a partir de fibras de roupas e partículas de pneus, seguido de jateamento abrasivo. O relatório do comitê também diz que as indústrias de cosméticos estão fracassando ao deixar de rotular produtos contendo microesferas com clareza, considerando que algumas relutaram para a mudança da prática (THE HOUSE OF COMMONS ENVIRONMENTAL AUDIT COMMITTEE, 2016).

No **Brasil**, uma das medidas mais recentes no campo das políticas públicas foi a lei aprovada na Câmara Municipal do Rio de Janeiro, que proíbe a utilização de canudos plásticos, visto a quantidade e a ameaça à biota, principalmente pela ingestão dos organismos e os impactos ambientais associados. A Lei N° 6.384/2018 do município do Rio de Janeiro “obriga restaurantes, bares, lanchonetes, barracas de praia, ambulantes e similares autorizados pela prefeitura a usarem e fornecerem canudos de papel biodegradável e/ou reciclável individual e hermeticamente embalados com material semelhante”. O prefeito Marcelo Crivella determinou que o cumprimento da lei deve ser fiscalizado pela Vigilância Sanitária, a qual pode acionar a Secretaria Municipal de Conservação e Meio Ambiente para o envio de fiscais adicionais. A aplicação da multa de R\$ 3 mil, prevista pelo art. 3° da Lei só entrará em vigor 30 dias após a publicação do decreto, sujeito a uma data de publicação (RIOS SEM CANUDO, 2018).

A Figura 44 apresenta a problemática dos canudos de plástico, cuja presença no mar pode ocasionar a geração de microplásticos secundários, o que intensificaria ainda mais a ingestão dos organismos aquáticos.

Figura 44 – Problemática dos canudos de plástico.



Fonte: RIOS SEM CANUDO (2018).

Sabe-se que a interação ciência-política enfrenta grandes dificuldades e, segundo (DUNN; LAING, 2017), alguns estudiosos afirmam que mais do que credibilidade, relevância e legitimidade, os quatro aspectos mais importantes para a pesquisa científica atuar ativamente e influenciar na tomada de decisões seriam: aplicabilidade, abrangência, tempo e acessibilidade (do inglês ACTA: *Applicability, Comprehensiveness, Timing* e *Accessibility*). Acessibilidade seria um bom guia de implementação da pesquisa que tivesse estudos de relevância temporal e escalar para o governo e as empresas. No que diz respeito à abrangência, as políticas públicas necessitariam de evidências abrangentes responsáveis por inúmeras variáveis robustas e confiáveis, algo que a pesquisa realiza muito bem, embora por vezes não muito interdisciplinar. O tempo seria o alinhamento da pesquisa com o ciclo de tomada de decisões do governo e das empresas voltadas para tecnologias, bem como as oportunidades de mercado e políticas públicas. Por fim, a aplicabilidade estaria associada à comunicação, simplicidade e clareza da linguagem acadêmica para os usuários finais das pesquisas, principalmente quando se refere às empresas, que buscam conceitos simplificados na forma de diagramas e imagens, bem como custos associados e o retorno financeiro, como apresentados nos documentos chamados casos de negócios ou do inglês, *business cases* (DUNN; LAING, 2017).

6 CONCLUSÃO

O trabalho realizado alcançou o objetivo geral que foi o de avaliar os efeitos ecotoxicológicos do lixiviado dos microplásticos dos mais variados tipos de origem sintética virgem, reciclada e natural biodegradável por meio de ensaios de toxicidade aguda (48h) com *Daphnia similis*, organismos-teste de elevada relevância ecológica devido a sua representação na cadeia trófica. A partir do levantamento bibliográfico, verificou-se que entre os polímeros mais consumidos mundialmente está o polipropileno, o qual está muito presente em microplásticos primários, cujo tamanho original é inferior a 5mm. Com diferentes simulações para avaliar o efeito físico e químico dos microplásticos, observou-se pouca diferença entre polímeros triturados ou não e entre filtrados ou não. Em paralelo aos polímeros sintéticos, obteve-se toxicidade aguda a partir do Biopolímero Amido Termoplástico, de origem natural do mesocarpo do babaçu.

Concluiu-se que nas condições testes utilizadas não houve toxicidade aguda (de 5 até 20%) para os lixiviados dos microplásticos, enquanto que para o de origem natural algumas alterações físicas e químicas foram desfavoráveis para a sobrevivência de *Daphnia similis*, essencialmente o oxigênio dissolvido (inferior a 1 mg.L^{-1}) e a salinidade (diferente de 0,1‰), sendo que a concentração efetiva mediana (CE_{50}) foi de $1,58 \text{ L.kg}^{-1}$.

Procurou-se ainda avaliar a capacidade desses microplásticos primários funcionarem como rota de exposição a poluentes orgânicos persistentes, com destaque para os agrotóxicos de plantações da cana-de-açúcar (2,4-D e Fipronil). Apesar de apresentar reduzida toxicidade aguda, os lixiviados dos microplásticos contaminados por 2,4-D e Fipronil (500 mg.L^{-1} e 2 mg.L^{-1} , respectivamente) demonstraram que existe uma tendência ao aumento da toxicidade de *pellets* em estágios mais avançados do seu ciclo de vida (escala crescente do PP Virgem ao PP da área de rejeitos). No entanto, verificou-se 100% de mortalidade dos organismo-teste quando o agrotóxico foi adicionado isoladamente, o que reduziu bruscamente na presença dos lixiviados dos *pellets* contaminados e submetidos à água de cultivo ASTM da *Daphnia similis* (apenas o PP da área de rejeitos apresentou 5% de imobilidade). Para o meio contaminado isoladamente com 2 mg.L^{-1} de Fipronil, registrou-se imobilidade de 30% dos organismos-teste, enquanto que no lixiviado dos *pellets* contaminados e submetidos em meio ASTM, a toxicidade aguda foi reduzida, exceto para PP da área de rejeitos. Embora haja algumas conclusões plausíveis à maior toxicidade aguda de estágios mais avançados nos ciclos de vida dos plásticos, é recomendável que novas pesquisas sejam desenvolvidas para se avaliar a

toxicidade dos microplásticos de forma direta (efeito físico) e indireta (como rota de exposição a diferentes contaminantes).

O trabalho também proporcionou algumas considerações finais específicas, a saber:

- Os estudos ecotoxicológicos sobre o efeito dos microplásticos primários e secundários oriundo da lixiviação de macroplásticos utilizam com bastante frequência o organismo-teste *Daphnia magna* e *Daphnia similis*, o que poderia se tornar parte de uma padronização para futuros estudos sobre os microplásticos e contribuir para comparações mais consistentes. No entanto, outras espécies devem ser introduzidas em decorrência do tamanho das microplásticos, como peixes, por exemplo.

- Os resultados da primeira fase da pesquisa indicaram que o biopolímero gerou toxicidade aguda para o teste de ecotoxicidade, de acordo com o endpoint recomendado pela NBR 12713:2016 para *Daphnia similis* (ABNT, 2016), o que indica a necessidade de um estudo mais aprofundado dos efeitos adversos e ecotoxicológicos dos polímeros biodegradáveis e biopolímeros para otimização dos mesmos, a fim de haver viabilidade de uso pela população. Recomenda-se também estudos sobre a ecotoxicidade em algas, que representam o início da cadeia trófica, como a espécie *Raphidocelis subcapitata*, sendo que o efeito do microplástico nas algas deve ser essencialmente mecânico, o que induz a avaliar a taxa de fotossíntese do fitoplâncton e não só o crescimento celular do organismo-teste como *endpoint*.

- Os resultados da segunda fase da pesquisa indicaram que em um curto período de tempo de exposição do agrotóxico com o microplástico (4 dias) e do processo de lixiviação dos microplásticos (processo de dessorção de 24 horas), não houve nenhuma ou houve pouca toxicidade para *Daphnia similis* (após a contaminação com 2,4-D e Fipronil, respectivamente), o que poderia estar relacionado a um baixo potencial de dessorção nas condições de temperatura e pH presentes no meio ASTM (utilizado para cultivo dos organismos-teste) ou mesmo de sorção para os quatro tipos de microplásticos avaliados, embora outras pesquisas tenham apontado um potencial maior de dessorção nas condições de temperatura e pH no estômago de peixes.

- A fim de aprofundar os estudos sobre as diferentes configurações de polímeros sintéticos e biopolímeros, supõe-se uma complementação da metodologia, com simulações para definir a causa da toxicidade dos mesmos, seja pela própria ingestão dos microplásticos pelos organismos-teste e/ou pelos efeitos adversos causados pelas substâncias adsorvidas a eles, tais como metais pesados e POP's. Para isso, alterações podem ser realizadas tanto nos

materiais (fibras, *pellets*/grânulos, micropartículas) como na forma de produzir o lixiviado com manipulações e sem manipulações (a exemplo de diferentes filtrações para remoção de compostos orgânicos) e nas análises de diferentes *endpoints*.

- Existem alguns estudos de tecnologias que removem o microplástico do esgoto sanitário para solucionar o problema do contaminante emergente em questão. Supõe-se um estudo mais aprofundado em alternativas economicamente viáveis para sua remoção e um estudo mais aprofundado sobre as ameaças da presença do mesmo, para que políticas públicas sejam promovidas tanto no suporte das tecnologias quanto na legislação para o incentivo da redução do consumo do plástico. Alguns países como os Estados Unidos, a Grã-Bretanha e a França já têm estudos avançados sobre o tema. No entanto, carecem de políticas públicas efetivas.

REFERÊNCIAS

AGROFIT. Ingredientes Ativos. 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/cartas-de-servico/defesa-agropecuaria-agrotoxicos/agrotoxicos-registrados-no-agrofit>>. Acesso em: 14 set. 2018.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.

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

ANTUNES, J. C.; FRIAS, J. G. L.; MICAELO, A. C.; SOBRAL, P. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 62–69, 2013.

ARNOT, J. A.; GOBAS, F. A. P. C. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. **Environ. Rev**, v. 14, p. 257–297, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13230**: Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2016.

BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 16–23, 2014a.

BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 140, p. 14–21, 1 mar. 2014b.

BARATA, C.; BAIRD, -D J; SOARES, -A M V M; GUILHERMINO, L. Biochemical Factors Contributing to Response Variation among Resistant and Sensitive Clones of *Daphnia magna* Straus Exposed to Ethyl parathion. **Ecotoxicology and Environmental Safety Environmental Research, Section B**, v. 49, p. 155–163, 2001.

BARBOSA, A. C. B. **Efeitos ecotoxicológicos de microplásticos e outros contaminantes ambientais em *Daphnia magna***. 2017. Tese (Doutorado) - Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar e Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental da Universidade do Porto, Porto, 2017.

BARNES, D. K. A.; GALGANI, F.; THOMPSON, R. C.; BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 364, p. 1985-1998, 2009.

BATEL, A.; LINTI, F.; SCHERER, M.; ERDINGER, L.; BRAUNBECK, T. Transfer of benzo[a]pyrene from microplastics to *Artemia nauplii* and further to zebrafish via a trophic food web experiment: CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1656–1666, 1 jul. 2016.

BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições**. 2015. Tese (Mestrado) - PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2015.

BEJGARN, S.; MACLEOD, M.; BOGDAL, C.; BREITHOLTZ, M. Toxicity of leachate from weathering plastics: An exploratory screening study with *Nitocra spinipes*. **Chemosphere**, v. 132, p. 114–119, 2015.

BENIJTS-CLAUS, C.; PERSOONE, G. Toxicity of Three Herbicides in the Aquatic Ecosystem (La Toxicite de Trois Herbicides sur L'Ecosysteme Aquatique). **Trib. Cebedeau**, v. 28, n. 383, p. 340–346, 1975.

BESSELING, E.; FOEKEMA, E. M.; VAN FRANEKER, J. A.; LEOPOLD, M. F.; KÜHN, S.; BRAVO REBOLLEDO, E. L.; HESS, E.; MIELKE, L.; IJZER, J.; KAMMINGA, P.;

KOELMANS, A. A. Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, n. 1, p. 248–252, 15 jun. 2015.

BESSELING, E.; WANG, B.; LÜRLING, M.; KOELMANS, A. A. Nanoplastic Affects Growth of *S. obliquus* and Reproduction of *D. magna*. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 20, p. 12336–12343, 21 out. 2014.

BHATTACHARYA, P.; LIN, S.; TURNER, J. P.; KE, P. C. Physical Adsorption of Charged Plastic Nanoparticles Affects Algal Photosynthesis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 39, p. 16556–16561, 7 out. 2010.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 256-261, 2008.

BRASKEM. **O plástico no planeta: o uso consciente torna o mundo mais sustentável.** Planeta Sustentável, 2012.

BREDE, C.; FJELDAL, P.; SKJEVRAK, I.; HERIKSTAD, H. Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. **Food Additives and Contaminants**, v. 20, n. 7, p. 684–689, jul. 2003.

BRENNECKE, D.; FERREIRA, E. C.; COSTA, T. M. M.; APPEL, D.; DA GAMA, B. A. P.; LENZ, M. Ingested microplastics (>100 µm) are translocated to organs of the tropical fiddler crab *Uca rapax*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, p. 491–495, 2015.

BRINGOLF, R. B.; COPE, W. G.; EADS, C. B.; LAZARO, P. R.; BARNHART, M. C.; SHEA, D. Acute and chronic toxicity of technical-grade pesticides to glochidia and juveniles of freshwater mussels (Unionidae). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 2086, out. 2007.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 62, p. 127–139, 2011.

BROWNE, M. A.; CRUMP, P.; NIVEN, S. J.; TEUTEN, E.; TONKIN, A.; GALLOWAY, T.; THOMPSON, R. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 9175–9179, 2011.

BROWNE, M. A.; DISSANAYAKE, A.; GALLOWAY, T. S.; LOWE, D. M.; THOMPSON, R. C. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 5026–5031, jul. 2008.

BROWNE, M. A.; GALLOWAY, T.; THOMPSON, R. Microplastic-an emerging contaminant of potential concern? **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 3, n. 4, p. 559–561, 1 out. 2007.

BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT - BMU. **Richtlinien** | **BMU**. 2012. Disponível em: <<https://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/rechtsvorschriften-technische-regeln/richtlinien/>>. Acesso em: 21 set. 2018.

BURKHARDT-HOLM, P. Endocrine Disruptors and Water Quality: A State-of-the-Art Review. **International Journal of Water Resources Development**, v. 26, n. 3, p. 477–493, 23 set. 2010.

CAIRNS, J.; NIEDERLEHNER, B. R. **Ecological toxicity testing : scale, complexity, and relevance**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995.

CARUSO, G. Plastic Degrading Microorganisms as a Tool for Bioremediation of Plastic Contamination in Aquatic Environments. **Journal of Pollution Effects & Control**, v. 3, n. 3, p. 1–2, 5 out. 2015.

CHANDLER, G. T.; CARY, T. L.; VOLZ, D. C.; WALSE, S. S.; FERRY, J. L.; KLOSTERHAUS, S. L. Fipronil effects on estuarine copepod (*Amphiascus tenuiremis*) development, fertility, and reproduction: A rapid life-cycle assay in 96-well microplate format. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 117–124, 2004.

CHATON, P. F.; RAVANEL, P.; TISSUT, M.; MEYRAN, J. C. Toxicity and Bioaccumulation of Fipronil in the Nontarget Arthropodan Fauna Associated with Subalpine Mosquito Breeding Sites. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 52, n. 1, p. 8–12, maio 2002.

CHEN, J.; SOLOMIDES, C.; SIMPKINS, H. Sensitization of mesothelioma cells to platinum-based chemotherapy by GST π knockdown. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 447, n. 1, p. 77–82, 25 abr. 2014.

CHUA, E. M.; SHIMETA, J.; NUGEGODA, D.; MORRISON, P. D.; CLARKE, B. O. Assimilation of polybrominated diphenyl ethers from microplastics by the marine amphipod, *Allorchestes compressa*. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 14, p. 8127–8134, 15 jul. 2014.

CLAESSENS, M.; CAUWENBERGHE, L. Van; VANDEGEHUCHTE, M. B.; JANSSEN, C. R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, p. 227–233, 2013.

COLE, M.; LINDEQUE, P.; FILEMAN, E.; HALSBAND, C.; GOODHEAD, R.; MOGER, J.; GALLOWAY, T. S. Microplastic Ingestion by Zooplankton. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 12, p. 6646–6655, 18 jun. 2013.

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

COLTRO, L.; GASPARINO, B. F.; DE, G.; QUEIROZ, C. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 119-125, 2008.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Proposta para derivação de critérios para contaminantes ambientais da agricultura**. 2010. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/2010-Proposta-Derivacao-Agricultura.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Transição energética global já começou e está pronta para a aceleração do G20 | PROCLIMA - Programa Estadual de Mudanças Climáticas do Estado de São Paulo.** 2016. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/proclima/2016/09/02/transicao-energetica-global-ja-comecou-e-esta-pronta-para-a-aceleracao-do-g20/>>. Acesso em: 21 set. 2018.

CONTARDO-JARA, V.; LORENZ, C.; PFLUGMACHER, S.; NÜTZMANN, G.; KLOAS, W.; WIEGAND, C. Molecular effects and bioaccumulation of levonorgestrel in the non-target organism *Dreissena polymorpha*. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 38–44, 2011.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). **Holos**, v. 20, 2004.

CROMPTON, T. R. **Additive migration from plastics into foods**: a guide for analytical chemists. Estados Unidos: Smithers Rapra Technology Ltd, 2007.

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

DA RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. E4–E5, dez. 2003.

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

DAVE, G.; ASPEGREN, P. Comparative toxicity of leachates from 52 textiles to *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 1629–1632, 2010.

DE FALCO, M.; SELLITTI, A.; SCIARRILLO, R.; CAPALDO, A.; VALIANTE, S.; IACHETTA, G.; FORTE, M.; LAFORGIA, V. Nonylphenol effects on the HPA axis of the bioindicator vertebrate, *Podarcis sicula* lizard. **Chemosphere**, v. 104, p. 190–196, 2014.

DE SÁ, L. C.; LUÍS, L. G.; GUILHERMINO, L. Effects of microplastics on juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*): Confusion with prey, reduction of the predatory performance and efficiency, and possible influence of developmental conditions. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 359–362, jan. 2015.

DERRAIK, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 842–852, 2002.

DESFORGES, J.-P. W.; GALBRAITH, M.; DANGERFIELD, N.; ROSS, P. S. Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, p. 94–99, 2014.

DEVRIESE, L. I.; VAN DER MEULEN, M. D.; MAES, T.; BEKAERT, K.; PAUL-PONT, I.; FRÈRE, L.; ROBBENS, J.; VETHAAK, A. D. Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, p. 179–187, 2015.

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

DIANO, N.; GRANO, V.; FRACONTE, L.; CAPUTO, P.; RICUPITO, A.; ATTANASIO, A.; BIANCO, M.; BENCIVENGA, U.; ROSSI, S.; MANCO, I.; MITA, L.; DEL POZZO, G.; MITA, D. G. Non-isothermal bioreactors in enzymatic remediation of waters polluted by endocrine disruptors: BPA as a model of pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p. 252–261, 2007.

DUIS, K.; COORS, A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. **Environmental sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 2, 2016.

DUNN, G.; LAING, M. Policy-makers perspectives on credibility, relevance and legitimacy (CRELE). **Environmental Science and Policy**, v. 76, p. 146-152, 2017.

ENDO, S.; YUYAMA, M.; TAKADA, H. Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. **Marine Pollution Bulletin**, v. 74, n. 1, p. 125–131, 15 set. 2013.

ENVIROCHEMIE. **Mikroplastik im Wasser**. 2018. Disponível em: <<https://envirochemie.com/de/downloads/whitepapers/mikroplastik-im-wasser.html>>. Acesso em: 21 set. 2018.

ENVIRONMENT AND PLASTICS INDUSTRY COUNCIL – EPIC. **SPI PLASTIC CONTAINER CODING SYSTEM**. 1988.

ENVIRONMENT AND PLASTICS INDUSTRY COUNCIL – EPIC. **Plastics recycling made easier with resin codes. Special news & views report: different applications, different plastics**. 2001. Disponível em: <<https://www.oecd.org/environment/waste/1805976.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

EUROPEAN COMMISSION - EC. **Marine Strategy Framework Directive (MSFD)**. 2016. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/index_en.htm>. Acesso em: 21 set. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Overview of the First List of Chemicals for Tier 1 Screening under the Endocrine Disruptor Screening Program**. 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption/overview-first-list-chemicals-tier-1-screening-under-endocrine-disruptor>>. Acesso em: 18 set. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Fact Sheet: Drinking Water Contaminant Candidate List 4 - Draft**. 2015. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-4-ccl-4>>. Acesso em: 18 set. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Final Second List of Chemicals for Tier Screening**. 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/1.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Pesticide Ecotoxicity Database**

(Formerly: **Environmental Effects Database (EEDB)**). 1992. Disponível em: <<https://semspub.epa.gov/work/10/100002906.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2018.

ERIKSEN, M.; LEBRETON, L. C. M.; CARSON, H. S.; THIEL, M.; MOORE, C. J.; BORERRO, J. C.; GALGANI, F.; RYAN, P. G.; REISSER, J. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, p. e111913, 10 dez. 2014.

EUROPÄISCHES PARLAMENT - EP. **EU-Parlament fordert bis 2019 radikal weniger Plastiktüten**. 2014. Disponível em: <https://www.berchtesgadener-anzeiger.de/service/wetter_artikel,-euparlament-fordert-bis-2019-radikal-weniger-plastiktueten-_arid,131801.html>. Acesso em: 21 set. 2018.

EUROPEAN CHEMICALS BUREAU – ECB. **European Chemical Substances Information System**. 2008. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>>. Acesso em: 18 set. 2018.

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

FENT, K. **Ökotoxikologie : Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie**. Alemanha: Thieme, 2007.

FERNANDES, A. R.; ROSE, M.; CHARLTON, C. 4-Nonylphenol (NP) in food-contact materials: Analytical methodology and occurrence. **Food Additives and Contaminants**, v. 25, n. 3, p. 364–372, 2008.

FERREIRA, C. R. R. P.; VEGRO, C. L. R. ; CAMARGO, M. L. B. Defensivos agrícolas: rumo a uma retomada sustentável. **Análises e Indicadores de Agronegócio**, v. 3, 2008.

FILOSO, S.; BRAGA DO CARMO, J.; MARDEGAN, S. F.; RAFAELA, S.; LINS, M.; GOMES, T. F.; MARTINELLI, A. Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, v. 52, p. 1847–1856, 2015.

FONSECA, L. H. A. **Reciclagem: o primeiro passo para a preservação ambiental**. Dissertação (Bacharel) - Centro Universitário Barra Mansa, Barra Mansa, 2016.

FONTANETTI, C. S.; BUENO, O. C. **Cana-de-açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica**. Bauru: Canal 6 Editora, 2017.

FRIAS, J. P. G. L.; SOBRAL, P.; FERREIRA, A. M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. 2010. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 1988-1992, 2010.

GONZALEZ-REY, M.; BEBIANNO, M. J. Does selective serotonin reuptake inhibitor (SSRI) fluoxetine affects mussel *Mytilus galloprovincialis*? **Environmental Pollution**, v. 173, p. 200–209, fev. 2013.

GUILHERMINO, L.; LACERDA, M. N.; NOGUEIRA, A. J.; SOARES, A. M. In vitro and in vivo inhibition of *Daphnia magna* acetylcholinesterase by surfactant agents: possible implications for contamination biomonitoring. **The Science of the total environment**, v. 247, n. 2–3, p. 137–41, 20 mar. 2000.

GUPTA, S. K.; PAL, A. K.; SAHU, N. P.; JHA, A. K.; AKHTAR, M. S.; MANDAL, S. C.; DAS, P.; PRUSTY, A. K. Supplementation of microbial levan in the diet of *Cyprinus carpio* fry (Linnaeus, 1758) exposed to sublethal toxicity of fipronil: effect on growth and metabolic responses. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 1513–1524, 12 dez. 2013.

HAEMER, J.; GUTOW, L.; KOEHLER, A.; SABOROWSKI, R. The fate of microplastics in the marine isopod *Idotea emarginata*. **Environmental Science and Technology**, v. 48, p. 13451–13458, 2014.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

HENNEUSE-BOXUS, C.; PACARY, T. **Emissions from Plastics**. Reino Unido: Rapra

Technology Limited, 2003.

HERBORT, A. F.; SCHUHEN, K. A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. **Environ. Science Pollution Res.**, v. 24, p. 11061–11065, 2017.

HIDALGO-RUZ, V.; GUTOW, L.; THOMPSON, R. C.; THIEL, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 6, p. 3060–3075, 20 mar. 2012.

HSIEH, M. H.; BREYER, B. N.; EISENBERG, M. L.; BASKIN, L. S. Associations among hypospadias, cryptorchidism, anogenital distance, and endocrine disruption. **Current urology reports**, v. 9, n. 2, p. 137–42, mar. 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Boletim 2014: Vendas por classe de uso**. 2014. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594>. Acesso em: 14 set. 2018.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA. **Relação de trocas entre defensivos e produtos agrícolas**. 2015. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/precos/tro-defens.php>>. Acesso em: 14 set. 2018.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 352–364, fev. 2014.

JEMEC, A.; HORVAT, P.; KUNEJ, U.; BELE, M.; KR ZAN, A. Uptake and effects of microplastic textile fibers on freshwater crustacean *Daphnia magna*. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 201–209, 2016.

JEONG, C.-B.; WON, E.-J.; KANG, H.-M.; LEE, M.-C.; HWANG, D.-S.; HWANG, U.-K.; ZHOU, B.; SOUSSI, S.; LEE, S.-J.; LEE, J.-S. Microplastic Size-Dependent Toxicity, Oxidative Stress Induction, and p- JNK and p- p38 Activation in the Monogonont Rotifer (*Brachionus koreanus*). **Environmental Science and Technology**, v. 50, p. 8849–8857, 2016.

JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION - GESAMP. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. **GESAMP Reports & Studies, n. 90 - Microplastic in the Ocean**. London: International Maritime Organization, 2015.

KAKO, S.; ISOBE, A.; KATAOKA, T.; HINATA, H. A decadal prediction of the quantity of plastic marine debris littered on beaches of the East Asian marginal seas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 81, n. 1, p. 174–184, 15 abr. 2014.

KAKO, S.; ISOBE, A.; MAGOME, S. Sequential monitoring of beach litter using webcams. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 5, p. 775–779, maio 2010.

KANIAPPAN, K.; LATHA, S. Certain investigations on the formulation and characterization of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends. **International Journal of ChemTech Research**, v. 3, p. 708–715, 2011.

KAPOSI, K. L.; MOS, B.; KELAHER, B. P.; DWORJANYN, S. A. Ingestion of Microplastic Has Limited Impact on a Marine larva. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 3, p. 1638–1645, 4 fev. 2014.

KARAMI, A. Gaps in aquatic toxicological studies of microplastics. **Chemosphere**, v. 184, p. 841–848, 2017.

KIM, Y.-J.; OSAKO, M.; SAKAI, S.-I. Leaching characteristics of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from flame-retardant plastics. **Chemosphere**, v. 65, p. 506-513, 2006.

KOIVISTO, S. *Daphnia magna* AN ECOLOGICALLY REPRESENTATIVE ZOOPLANKTON SPECIES IN TOXICITY TESTS? **Environmental Pollution**, v. 90, n. 2, p. 263–267, 1995.

KONWICK, B. J.; FISK, A. T.; GARRISON, A. W.; AVANTS, J. K.; BLACK, M. C. Acute enantioselective toxicity of fipronil and its desulfinyl photoproduct to *Ceriodaphnia dubia*. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 24, n. 9, p. 2350–5, set. 2005.

LAVERS, J. L.; BOND, A. L. Exceptional and rapid accumulation of anthropogenic debris on one of the world's most remote and pristine islands. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 114, n. 23, p. 6052–6055, 6 maio 2017.

LEBRETON, L.; SLAT, B.; FERRARI, F.; SAINTE-ROSE, B.; AITKEN, J.; MARTHOUSE, R.; HAJBANE, S.; CUNSOLO, S.; SCHWARZ, A.; LEVIVIER, A.; NOBLE, K.; DEBELJAK, P.; MARAL, H.; SCHOENEICH-ARGENT, R.; BRAMBINI, R.; REISSER, J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 4666, 22 dez. 2018.

LI, H. X.; GETZINGER, G. J.; FERGUSON, P. L.; ORIHUELA, B.; ZHU, M.; RITTSCHOF, D. Effects of Toxic Leachate from Commercial Plastics on Larval Survival and Settlement of the Barnacle *Amphibalanus amphitrite*. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 924–931, 2016.

LI, Z.; ZHANG, H.; GIBSON, M.; LI, J. An evaluation on combination effects of phenolic endocrine disruptors by estrogen receptor binding assay. **Toxicology in Vitro**, v. 26, n. 6, p. 769–774, set. 2012.

LITHNER, D.; DAMBERG, J.; DAVE, G.; LARSSON, Å. Leachates from plastic consumer products - Screening for toxicity with *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 74, n. 9, p. 1195–1200, 2009.

LITHNER, D.; NORDENSVAN, I.; DAVE, G. Comparative acute toxicity of leachates from plastic products made of polypropylene, polyethylene, PVC, acrylonitrile–butadiene–styrene, and epoxy to *Daphnia magna*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 5, p. 1763–1772, 20 jun. 2012.

LOFFREDO, E.; ELIANA GATTULLO, C.; TRAVERSA, A.; SENESI, N. Potential of various herbaceous species to remove the endocrine disruptor bisphenol A from aqueous media. **Chemosphere**, v. 80, n. 11, p. 1274–1280, set. 2010.

LÖNNSTEDT, O. M.; EKLÖV, P. Environmentally relevant concentrations of microplastic

particles influence larval fish ecology. **Science (New York, N.Y.)**, v. 352, n. 6290, p. 1213–6, 3 jun. 2016.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 1 mar. 2014.

LUSHER, A. L.; MCHUGH, M.; THOMPSON, R. C. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, n. 1–2, p. 94–99, 15 fev. 2013.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

MARGARIDO, T. C. S.; FELÍCIO, A. A.; DE CERQUEIRA ROSSA-FERES, D.; ALVES DE ALMEIDA, E. Biochemical biomarkers in *Scinax fuscovarius* tadpoles exposed to a commercial formulation of the pesticide fipronil. **Marine Environmental Research**, v. 91, p. 61–67, 1 out. 2013.

MASURA, J.; BAKER, J.; FOSTER, G.; COURTNEY, A. **Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments**. Silver Spring: NOAA Technical Memorandum, 2015.

MCDEVITT, J. P.; CRIDDLE, C. S.; MORSE, M.; HALE, R. C.; BOTT, C. B.; ROCHMAN, C. M. Addressing the Issue of Microplastics in the Wake of the Microbead-Free Waters Act - A New Standard Can Facilitate Improved Policy. **Environmental Science & Technology**, v. 51, p. 6611–6617, 2017.

MILAM, C. D.; FARRIS, J. L.; DWYER, F. J.; HARDESTY, D. K. Acute Toxicity of Six Freshwater Mussel Species (Glochidia) to Six Chemicals: Implications for *Daphnids* and *Utterbackia imbecillis* as Surrogates for Protection of Freshwater Mussels (Unionidae). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 2, p. 166–173, fev. 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **O tamanho do problema**. 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais>>. Acesso em: 21 set. 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. **Quim. Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MOR, R.; SIVAN, A. Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*. **Biodegradation**, v. 19, n. 6, p. 851–858, 10 nov. 2008.

MUTSUGA, M.; KAWAMURA, Y.; SUGITA-KONISHI, Y.; HARA-KUDO, Y.; TAKATORI, K.; TANAMOTO, K. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles. **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n. 2, p. 212–218, fev. 2006.

NAPPER, I. E.; BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, p. 178–185, 2015.

NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 39–45, 15 nov. 2016.

NOBRE, C. R.; SANTANA, M. F. M.; MALUF, A.; CORTEZ, F. S.; CESAR, A.; PEREIRA, C. D. S.; TURRA, A. Assessment of microplastic toxicity to embryonic development of the sea urchin *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea). **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1–2, p. 99–104, 2015.

NONATO, R.; MANTELATTO, P.; ROSSELL, C. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, n. 1–2, p. 1–5, 1 out. 2001.

OCEANUS. **Great Pacific Garbage Patch**. 2014. Disponível em: <<https://projectoceanus.files.wordpress.com/2014/04/oceanus-map.png>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

OGATA, Y.; TAKADA, H.; MIZUKAWA, K.; HIRAI, H.; IWASA, S.; ENDO, S.; MATO, Y.; SAHA, M.; OKUDA, K.; NAKASHIMA, A.; MURAKAMI, M.; ZURCHER, N.; BOOYATUMANONDO, R.; ZAKARIA, M. P.; DUNG, L. Q.; GORDON, M.; MIGUEZ, C.; SUZUKI, S.; MOORE, C.; KARAPANAGIOTI, H. K.; WEERTS, S.; MCCLURG, T.; BURREN, E.; SMITH, W.; VELKENBURG, M. Van; LANG, J. S.; LANG, R. C.; LAURSEN, D.; DANNER, B.; STEWARDSON, N.; THOMPSON, R. C. International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 10, p. 1437–1446, out. 2009.

OGONOWSKI, M.; SCHÜR, C.; JARSÉN, Å.; GOROKHOVA, E. The Effects of Natural and Anthropogenic Microparticles on Individual Fitness in *Daphnia magna*. **PLOS ONE**, v. 11, n. 5, p. e0155063, 13 maio 2016.

OLIVATTO, G. P. **Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara**. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Emission Scenario Document on Plastic Additives Series on Emission Scenario Documents, No. 3**. Paris: Environmental Health and Safety Publications, 2009. Disponível em: <[http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2004\)8/rev1&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2004)8/rev1&doclanguage=en)>. Acesso em: 30 set. 2018.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Emission Scenario Document on Plastic Additives. Series on Emission Scenario Documents, No. 3**. Paris: Environmental Health and Safety Publications, 2009. Disponível em: <<http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MO%282004%298/REV1&doclanguage=en>>. Acesso em: 18 set. 2018.

ORIS, J. T.; WINNER, R. W.; MOORE, M. V. A four-day survival and reproduction toxicity test for *ceriodaphnia dubia*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 217–224, 1 fev. 1991.

OVERMYER, J. P.; ROUSE, D. R.; AVANTS, J. K.; WAYNE GARRISON, A.; DELORENZO, M. E.; CHUNG, K. W.; KEY, P. B.; AARON WILSON, W.; BLACK, M. C.; DELORENZO, M. E. Toxicity of fipronil and its enantiomers to marine and freshwater non-targets. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 42, p. 471–480, 2007.

PENSALAB. **A serviço da qualidade. Polímeros sustentáveis**. 2013. Disponível em: <<http://www.pensalab.com.br/Noticias/polimeros-sustentaveis.html>>. Acesso em: 2 maio. 2018.

PEREIRA, F. C. **Microplásticos no Ambiente Marinho: Mapeamento das fontes e identificação dos mecanismos de gestão para minimização da perda de pellets plásticos**. Tese (Mestrado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2014.

PETERS, C. A.; BRATTON, S. P. Urbanization is a major influence on microplastic ingestion by sunfish in the Brazos River Basin, Central Texas, USA. **Environmental Pollution**, v. 210, p. 380–387, mar. 2016.

PFLUGMACHER, S. Microplastic in Freshwater Ecosystems – Can we Expect Ecotoxicological Effects in Aquatic Biota? **Das Magazin des EU-Umweltbüros**, p. 9–11, 2015. Disponível em: <www.eu-umweltbuero.at>. Acesso em: 18 set. 2018.

PHUONG, N. N.; ZALOUK-VERGNOUX, A.; POIRIER, L.; KAMARI, A.; CHÂTEL, A.; MOUNEYRAC, C.; LAGARDE, F. Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? **Environmental Pollution**, v. 211, p. 111–123, abr. 2016.

PLAA, G. L. Present status: toxic substances in the environment. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 60, n. 7, p. 1010–1016, jul. 1982.

PLASTICS EUROPE. **Plastics-the Facts 2013 An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.** 2013. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/7815/1689/9295/2013plastics_the_facts_Pu bOct2013.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2018.

PLASTICS EUROPE. **An analysis of European plastics production, demand and waste data.** 2015. Disponível em: <<http://www.corepla.it/documenti/5f2fa32a-7081-416f-8bac-2efff3ff2fbd/Plastics+TheFacts+2015.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

PLASTICS EUROPE. **Na analysis of European plastics production, demand and waste data.** 2016. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf>>. Acesso em 30 ago. 2018.

PORTE, C.; JANER, G.; LORUSSO, L. C.; ORTIZ-ZARRAGOITIA, M.; CAJARAVILLE, M. P.; FOSSI, M. C.; CANESI, L. Endocrine disruptors in marine organisms: Approaches and perspectives. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 143, n. 3, p. 303–315, jul. 2006.

PRADELLA, J. G. da C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos.** São Paulo: Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, 2006. Disponível em: <https://www.redetec.org.br/wp-content/uploads/2015/02/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2018.

PRAMILA, R.; RAMESH, K. V. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from marine water-a SEM analysis. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5, n. 28, p. 5013–5018, 2011.

REHSE, S.; KLOAS, W.; ZARFL, C. Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 153, p. 91–99, jun. 2016.

RELYEA, R. A. A cocktail of contaminants: how mixtures of pesticides at low concentrations affect aquatic communities. **Oecologia**, v. 159, n. 2, p. 363–376, 11 mar. 2009.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and

Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546–582, 5 jan. 2016.

RICHIE, J. P.; MILLS, B. J.; LANG, C. A. The Verification of a Mammalian Toxicant Classification Using a Mosquito Screening Method. **Toxicological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 1029–1035, 1 dez. 1984.

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

RIOS SEM CANUDO. **Por um rio sem plástico**. 2018. Disponível em: <<http://www.riosemcanudo.meurio.org.br/#block-9633>>. Acesso em: 21 set. 2018.

RIST, S. E.; ASSIDQI, K.; ZAMANI, N. P.; APPEL, D.; PERSCHKE, M.; HUHN, M.; LENZ, M. Suspended micro-sized PVC particles impair the performance and decrease survival in the Asian green mussel *Perna viridis*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 213–220, 15 out. 2016.

RIVA, C.; PORTE, C.; BINELLI, A.; PROVINI, A. Evaluation of 4-nonylphenol in vivo exposure in *Dreissena polymorpha*: Bioaccumulation, steroid levels and oxidative stress. **Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology**, v. 152, n. 2, p. 175–81, ago. 2010.

ROCHMAN, C. M.; HOH, E.; KUROBE, T.; TEH, S. J. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 3263, 21 dez. 2013.

RODEA-PALOMARES, I.; MAKOWSKI, M.; GONZALO, S.; GONZÁLEZ-PLEITER, M.; LEGANÉS, F.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F. Effect of PFOA/PFOS pre-exposure on the toxicity of the herbicides 2,4-D, Atrazine, Diuron and Paraquat to a model aquatic photosynthetic microorganism. **Chemosphere**, v. 139, p. 65–72, 2015.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p.

82-88, 2001.

ROSENKRANZ, P.; CHAUDHRY, Q.; STONE, V.; FERNANDES, T. F. A comparison of nanoparticle and fine particle uptake by *Daphnia magna*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 2142, 1 out. 2009.

SCHIESARI, L.; GRILLITSCH, B. Pesticides meet megadiversity in the expansion of biofuel crops. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 4, p. 215–221, maio 2011.

SETÄLA, O.; FLEMING-LEHTINEN, V.; LEHTINIEMI, M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 77–83, 2014.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 1 maio 2008.

SHEFTEL, V. O. **Indirect food additives and polymers : migration and toxicology**. Nova Iorque: Lewis Publishers, 2000.

SIKKA, H. C.; BUTLER, G. L.; RICE, C. P. **Effects, Uptake, and Metabolism of Methoxychlor, Mirex, and 2,4-D in Seaweeds** Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory. Florida: U. S. Environmental Protection Agency, 1976.

SILVA, P. P. G. e. **Contaminação e toxicidade de microplásticos em uma área de proteção marinha costeira**. 2016. Tese (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

SJOLLEMA, S. B.; REDONDO-HASSELERHARM, P.; LESLIE, H. A.; KRAAK, M. H. S.; VETHAAK, A. D. Do plastic particles affect microalgal photosynthesis and growth? **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 259–261, jan. 2016.

SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; REXING, D. J.; ZEGERS, R. E.; DRURY, D. D. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 445–460, dez. 2006.

STEHR, C. M.; LINBO, T. L.; INCARDONA, J. P.; SCHOLZ, N. L. The Developmental Neurotoxicity of Fipronil: Notochord Degeneration and Locomotor Defects in Zebrafish Embryos and Larvae. **Toxicological Sciences**, v. 92, n. 1, p. 270–278, 1 jul. 2006.

TALSNESS, C. E.; ANDRADE, A. J. M.; KURIYAMA, S. N.; TAYLOR, J. A.; VOM SAAL, F. S. Components of plastic: experimental studies in animals and relevance for human health. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2079–2096, 27 jul. 2009.

TALVITIE, J.; MIKOLA, A.; KOISTINEN, A.; SETÄLÄ, O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 123, p. 401–407, 15 out. 2017.

TEUTEN, E. L.; SAQUING, J. M.; KNAPPE, D. R. U.; BARLAZ, M. A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S.; YAMASHITA, R.; OCHI, D.; WATANUKI, Y.; MOORE, C.; VIET, P. H.; TANA, T. S.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M. P.; AKKHAVONG, K.; OGATA, Y.; HIRAI, H.; IWASA, S.; MIZUKAWA, K.; HAGINO, Y.; IMAMURA, A.; SAHA, M.; TAKADA, H. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. **Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2027–45, 27 jul. 2009.

THE HOUSE OF COMMONS ENVIRONMENTAL AUDIT COMMITTEE. **UK MPs call for ban on microbeads in cosmetics | Chemical Watch**. 2016. Disponível em: <<https://chemicalwatch.com/49263/uk-mps-call-for-ban-on-microbeads-in-cosmetics>>. Acesso em: 21 set. 2018.

THOMPSON, R. C.; OLSEN, Y.; MITCHELL, R. P.; DAVIS, A.; ROWLAND, S. J.; JOHN, A. W. G.; MCGONIGLE, D.; RUSSELL, A. E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838–838, 7 maio 2004.

TØNNING, K.; JACOBSEN, E.; PEDERSEN, E.; NILSSON, N. H. **Phthalates in products that children are in direct contact with**. Survey of chemical substances in consumer

products n. 109. Dinamarca: Danish EPA, 2010.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, Principles and Perspectives. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 1, n.2, p. 151-173, 1977.

UMBUZEIRO, G. D. A.; KUMMROW, F.; REI, F. F. C.; CARDOZO, F.; INTERFACEHS, R. Toxicologia, Padrões de Qualidade de Água e a Legislação. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 5, n. 1, p. 1–15, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA. **Área cultivada com cana-de-açúcar- Área total por estado**. 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-Ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1971&produto=Área+Plantada&anoIni=2016&anoFim=2016&estado=SP>>. Acesso em: 14 set. 2018.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, n. 2, p. 139–177, ago. 2007.

VANDERLEI, M. R. **Efeitos dos agrotóxicos Kraft®36EC e Score®250EC (e seus princípios ativos) em ecossistemas aquáticos: análises comparativas e ecossistêmicas**. Tese (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

VARDIA, H. K.; DURVE, V. S. Bioassay Study on Some Freshwater Fishes Exposed to 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 9, n. 2, p. 219–223, 1 jan. 1981.

VON MOOS, N.; BURKHARDT-HOLM, P.; KÖHLER, A. Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 20, p. 11327–11335, 16 out. 2012.

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

841–847, jan. 2015.

WANG, J.; TAN, Z.; PENG, J.; QIU, Q.; LI, M. The behaviors of microplastics in the marine environment. **Marine Environmental Research**, v. 113, p. 7–17, fev. 2016.

WATANABE, P.; ALVES, G.; IZUMINO, B. **Há microplásticos na água da torneira de todo o mundo, inclusive no Brasil.** 2017. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/ambiente/2017/09/1916146-ha-microplasticos-na-agua-da-torneira-de-todo-o-mundo-inclusive-no-brasil.shtml>>. Acesso em: 18 set. 2018.

WATTS, A. J. R.; LEWIS, C.; GOODHEAD, R. M.; BECKETT, S. J.; MOGER, J.; TYLER, C. R.; GALLOWAY, T. S. Uptake and Retention of Microplastics by the Shore Crab *Carcinus maenas*. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 15, p. 8823–8830, 2014.

WIK, A.; NILSSON, E.; KÄLLQVIST, T.; TOBIESEN, A.; DAVE, G. Toxicity assessment of sequential leachates of tire powder using a battery of toxicity tests and toxicity identification evaluations. **Chemosphere**, v. 77, n. 7, p. 922–927, nov. 2009.

WONG, L. C.; KWOK, K. W. H.; LEUNG, K. M. Y.; WONG, C. K. Relative Sensitivity Distribution of Freshwater Planktonic Crustaceans to Trace Metals. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 15, n. 6, p. 1335–1345, 23 nov. 2009.

WOOD, R. J.; MITROVIC, S. M.; LIM, R. P.; KEFFORD, B. J.; BARCELO, D. How benthic diatoms within natural communities respond to eight common herbicides with different modes of action. **Science of the Total Environment**, v. 557–558, p. 636–643, 2016.

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

YOSHIDA, S.; HIRAGA, K.; TAKEHANA, T.; TANIGUCHI, I.; YAMAJI, H.; MAEDA, Y.; TOYOHARA, K.; MIYAMOTO, K.; KIMURA, Y.; ODA, K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). **Science**, v. 351, n. 6278, p. 1196–9, 11 mar. 2016.

ZANATTA, D.; MELLER, G. T.; GALVAN, J. M.; RAQUEL, V. **Polímeros Biodegradáveis**. Departamento de engenharia química e engenharia de alimentos - EQA do Centro Tecnológico -CTC da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2008.

ZITKO, V.; HANLON, M. Another Source of Pollution by Plastics: Skin Cleaners with Plastic Scrubbers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 22, p. 42-42, 1991.

Apêndice A – Resultados dos testes de sensibilidade e de toxicidade aguda com *D. similis*.Tabela 21 – Resultado do teste de sensibilidade nº 1 para o organismo-teste *Daphnia similis* exposto a solução referência KCl (mg/L).

KCl (1) (mg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,32	7,12	160,8	0	0	0	0	0	0	7,58	7,90
400	7,32	7,04	886	0	0	0	0	0	0	7,57	7,93
480	7,38	7,01	1028	0	0	0	0	0	0	7,65	7,92
576	7,43	7,00	1157	0	1	0	0	1	5	7,57	7,88
690	7,40	6,98	1384	3	3	5	4	15	75	7,54	7,84
830	7,41	6,97	1586	5	5	5	5	20	100	7,58	7,80

Tabela 22 – Resultado do teste de sensibilidade nº 2 para o organismo-teste *Daphnia similis* exposto a solução referência KCl (mg/L).

KCl (2) (mg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,65	7,82	165,5	0	0	0	0	0	0	7,55	7,68
400	7,56	7,87	865	0	1	0	0	1	5	7,51	7,67
480	7,53	7,88	998	2	3	3	2	10	50	7,54	7,67
576	7,56	7,85	1165	3	2	3	4	12	60	7,52	7,64
690	7,53	7,88	1398	5	5	5	5	20	100	7,50	7,65
830	7,52	7,84	1656	5	5	5	5	20	100	7,49	7,61

Tabela 23 – Resultado do teste de toxicidade aguda com PP's para o organismo-teste *Daphnia similis*.

PP's (10 L.kg ⁻¹)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,68	7,01	163,1	0	0	0	0	0	0	7,73	7,09
PP Virgem	7,61	7,16	158,6	0	0	0	0	0	0	7,69	7,20
PP Virgem T.	7,50	6,90	165,8	1	0	0	0	1	5	7,72	7,15
PP Virgem T.&F.	7,56	6,88	168	1	0	0	1	2	10	7,77	6,93
PP Pós-Industrial	7,61	7,13	166,5	0	0	0	0	0	0	7,75	7,15
PP PI T.	7,86	6,92	218	0	0	0	0	0	0	7,91	7,23
PP PI T.&F.	7,89	6,94	218	0	0	0	0	0	0	7,98	7,01
PP Pós-Consumo	7,69	7,02	174,5	0	0	0	0	0	0	7,81	7,12
PP PC T.	7,91	6,92	221	0	0	0	0	0	0	7,93	7,19
PP PC T.&F.	7,82	6,96	225	0	0	0	0	0	0	7,94	6,96
PP Rejeitos	7,57	5,97	303	0	0	0	0	0	0	7,97	5,11
PP R T.	7,64	5,41	269	0	0	0	4	4	20	7,77	7,60
PP R T.&F.	7,88	6,53	314	0	0	0	0	0	0	8,11	7,01
TPS	7,32	0,26	4640	5	5	5	5	20	100	7,09	0,08

Tabela 24 – Resultado do teste de toxicidade aguda com TPS para o organismo-teste *Daphnia similis*.

TPS (%)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,56	7,64	163,1	0	0	0	0	0	0	7,63	7,61
5	7,67	3,09	297	0	0	0	0	0	0	7,24	3,01
15	8,11	2,54	557	3	2	0	0	5	25	7,71	0,70
25	8,26	0,79	779	5	5	5	5	20	100	7,98	0,62
50	8,46	0,42	1365	5	5	5	5	20	100	8,31	0,35
75	8,51	0,27	1928	5	5	5	5	20	100	8,45	0,23

Tabela 25 – Resultado do teste de toxicidade aguda com 2,4-D para o organismo-teste *Daphnia similis*.

2,4-D (mg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,65	7,82	165,5	0	0	0	0	0	0	7,68	7,70
100	7,58	7,81	193,6	0	0	0	0	0	0	7,66	7,64
120	7,56	7,84	212	0	0	0	0	0	0	7,68	7,64
175	7,62	7,83	215	0	0	0	0	0	0	7,65	7,59
225	7,60	7,83	229	0	0	0	0	0	0	7,64	7,58
300	7,56	7,84	255	0	0	0	0	0	0	7,62	7,54
350	7,55	7,85	272	3	4	2	3	12	60	7,60	7,46
400	7,52	7,84	287	5	4	4	4	17	85	7,59	7,41

Tabela 26 – Resultado do teste de toxicidade aguda com Fipronil para o organismo-teste *Daphnia similis*.

Fipronil (µg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,65	7,82	165,5	1	0	0	0	1	5	7,69	7,63
16	7,67	7,87	162,7	0	0	0	0	0	0	7,69	7,61
64	7,62	7,87	157,8	0	0	0	0	0	0	7,65	7,58
192	7,62	7,83	156,7	0	0	1	1	2	10	7,66	7,56
260	7,64	7,83	152,7	0	1	1	0	2	10	7,65	7,56
384	7,60	7,80	152,6	1	0	0	1	2	10	7,63	7,55
512	7,61	7,77	149,1	1	1	2	2	6	30	7,60	7,55

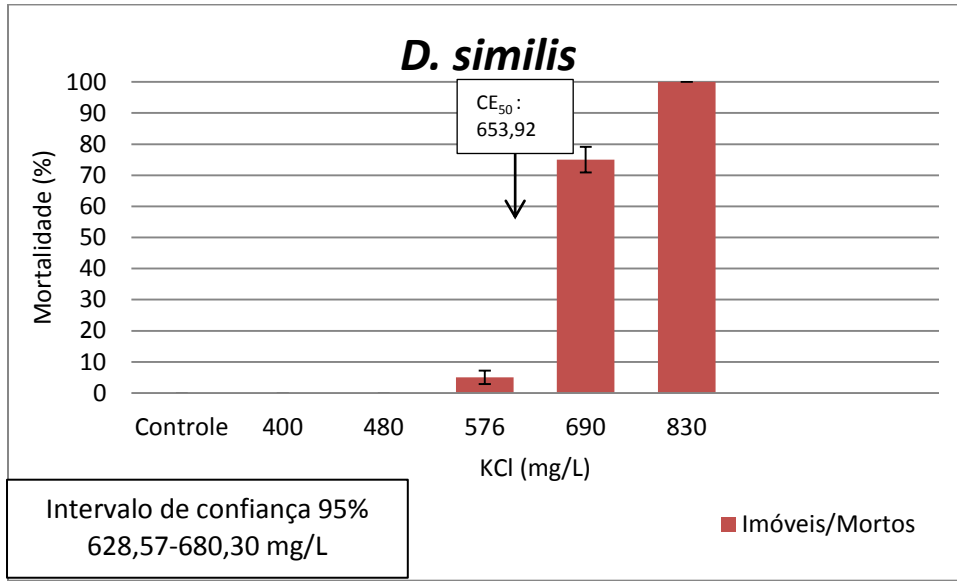
Tabela 27 – Resultado do teste de toxicidade aguda com Fipronil para o organismo-teste *Daphnia similis*.

2,4-D+PP's (mg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond.	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,44	7,99	158,7	0	0	0	0	0	0	7,64	7,35
2,4-D 500 mg/L	7,29	7,98	324	5	5	5	5	20	100	7,53	7,18
PP Virgem	7,54	7,91	150,6	0	0	0	0	0	0	7,58	7,17
PP Pós-Industrial	7,61	7,89	152,6	0	0	0	0	0	0	7,58	7,21
PP Pós-Consumo	7,62	7,87	160,1	0	0	0	0	0	0	7,66	7,18
PP Rejeitos	7,62	7,85	163	1	0	0	0	1	5	7,68	7,16

Tabela 28 – Resultado do teste de toxicidade aguda com 2,4-D para o organismo-teste *Daphnia similis*.

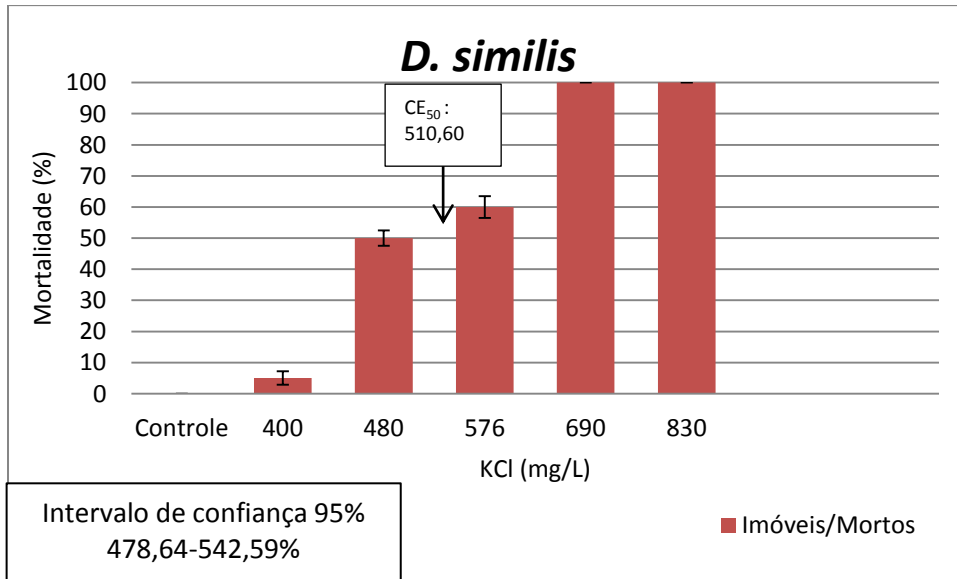
Fipronil +PP's (mg/L)	Variáveis amostra			Imóveis/mortos				Efeito		Variáveis finais	
	pH	OD	Cond	1	2	3	4	Total	%	pH	OD
Controle	7,44	7,99	158,7	0	0	0	0	0	0	7,58	7,48
Fipronil 2 mg/L	7,40	7,99	146	2	1	1	2	6	30	7,53	7,24
PP Virgem	7,72	7,95	152,1	0	0	0	0	0	0	7,57	7,21
PP Pós-Industrial	7,63	7,86	154,7	0	1	0	0	1	5	7,60	7,20
PP Pós-Consumo	7,69	7,76	160,1	0	0	2	1	3	15	7,58	7,18
PP Rejeitos	7,68	7,74	156,2	3	4	4	2	3	65	7,64	7,14

Figura 45 – Gráfico do resultado do teste de sensibilidade nº 1 para o organismo-teste *Daphnia similis* exposto a solução referência KCl (mg/L), com mortalidade, CE₅₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).



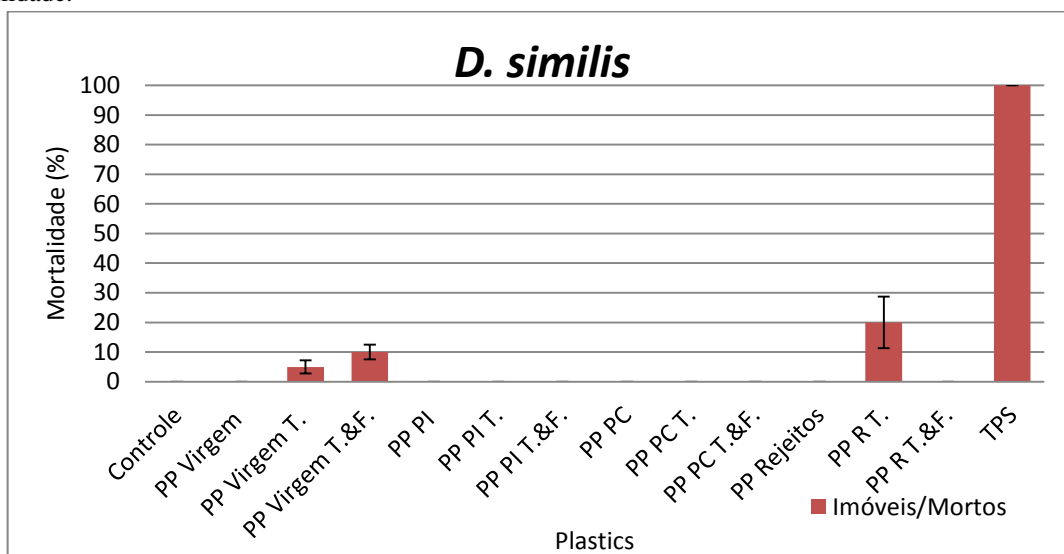
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 46 – Gráfico do resultado do teste de sensibilidade nº 2 para o organismo-teste *Daphnia similis* exposto a solução referência KCl (mg/L), com mortalidade, CE₅₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).



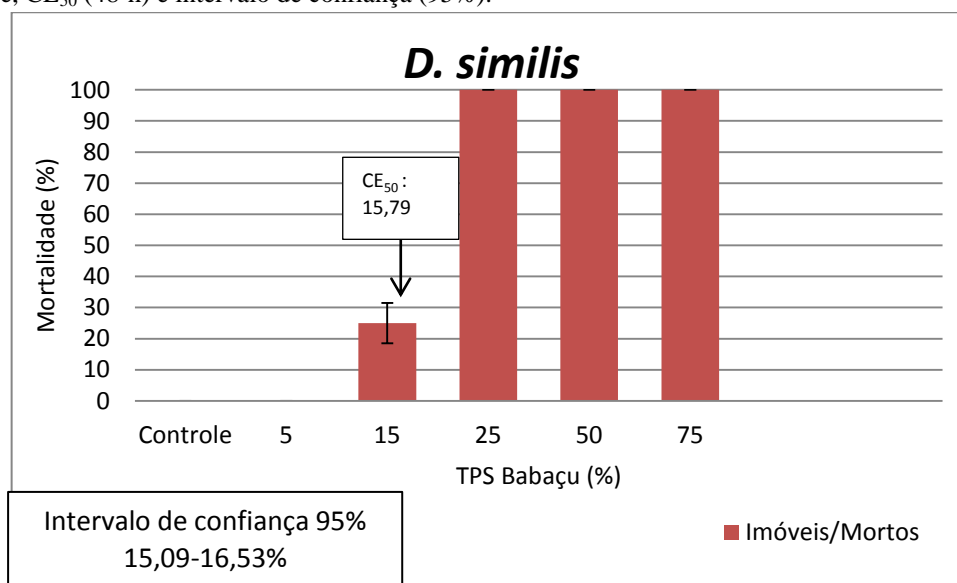
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 47 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com PP's para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade.



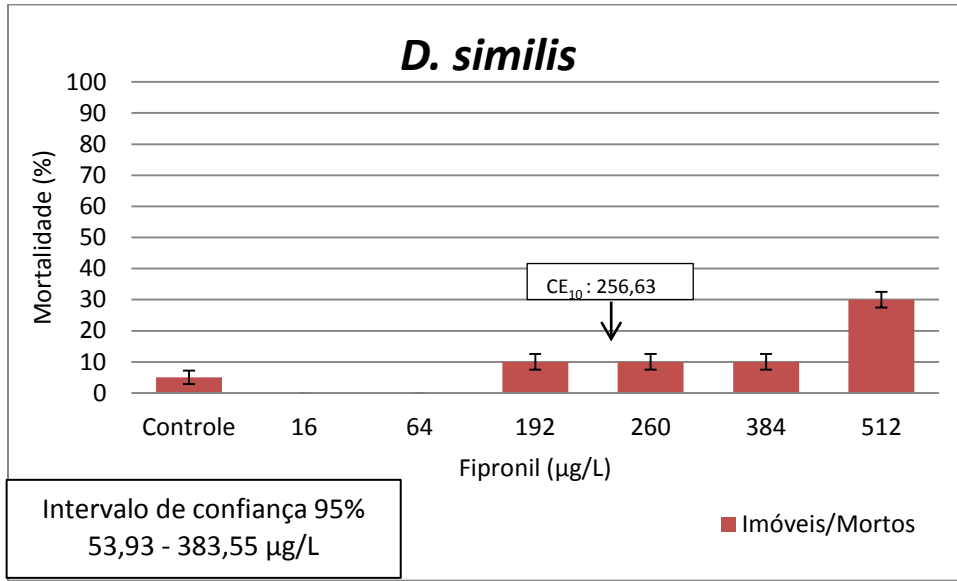
Fonte: Aatoria própria (2018).

Figura 48 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com TPS para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade, CE_{50} (48-h) e intervalo de confiança (95%).



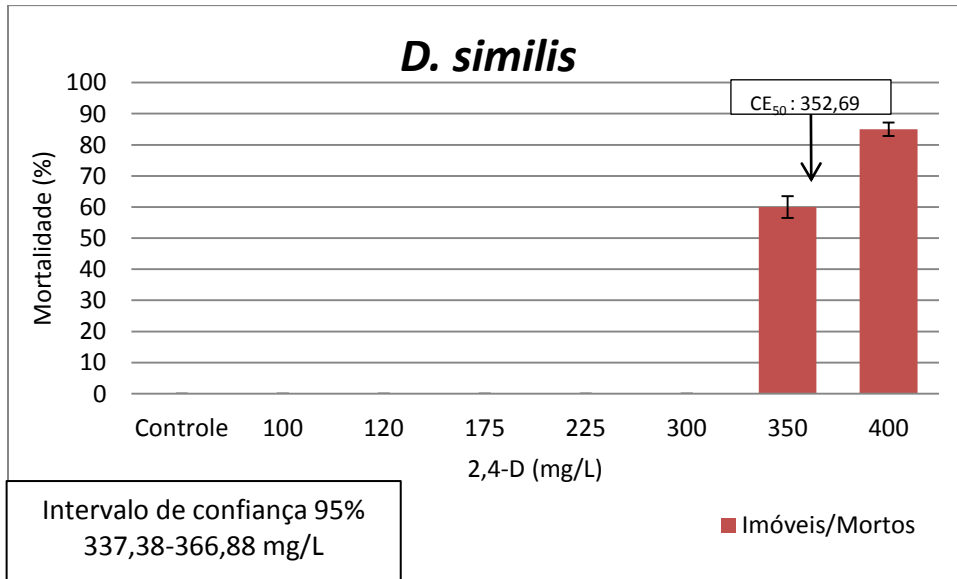
Fonte: Aatoria própria (2018).

Figura 49 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com Fipronil para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade, CE₁₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).



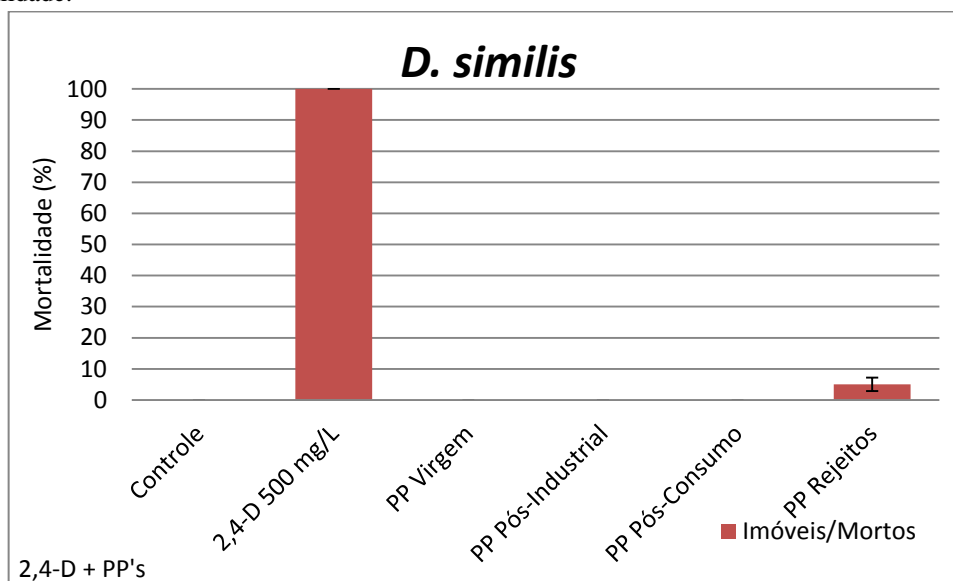
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 50 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com 2,4-D para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade, CE₅₀ (48-h) e intervalo de confiança (95%).



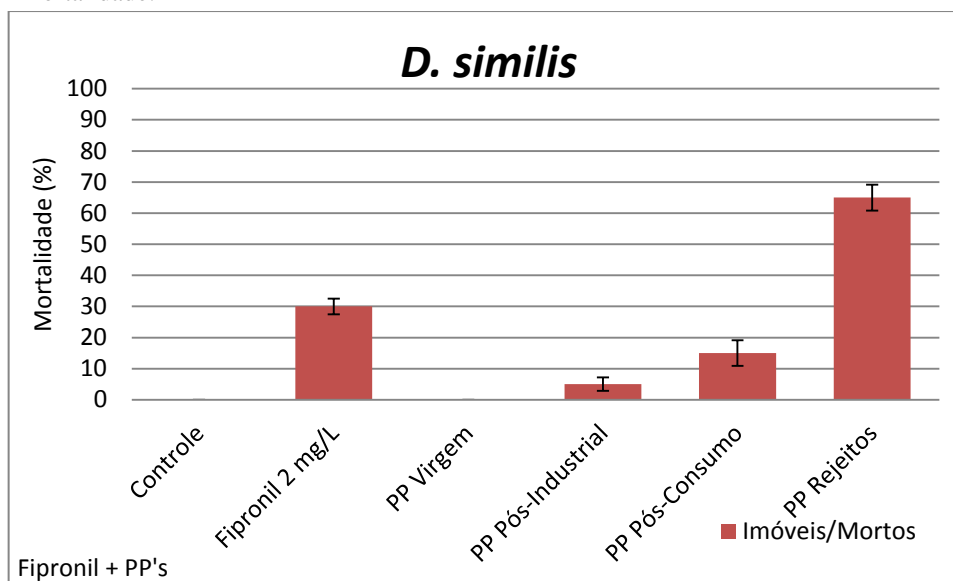
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 51 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com 2,4-D+PP's para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 52 – Gráfico do resultado do teste de toxicidade com Fipronil+PP's para o organismo-teste *Daphnia similis*, com mortalidade.



Fonte: Autoria própria (2018).

ANEXO A – Principais ingredientes ativos na cultra sucroalcooleira

Tabela 29 – Ingredientes ativos mais utilizados na cultura da cana-de-açúcar.

Nº	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	Classe(s)	Quantidade de comerciais
1	abamectina	avermectina	acaricida/inseticida	19
2	acetato de (Z)-11-hexadecenila	acetato insaturado	feromônio	3
3	acetato de (Z)-7-dodecenila	acetato insaturado	feromônio	2
4	acetato de (Z)-9-tetradecenila	acetato insaturado	feromônio	1
5	acetocloro	cloroacetanilida	herbicida	4
6	ácido giberélico	giberelina	regulador de crescimento	5
7	alacrolo	cloroacetanilida	herbicida	8
8	aldicarbe	metilcarbamato de oxima	acaricida/inseticida/nematicida	-
9	alfa-cipermetrina	piretróide	inseticida	6
10	ametrina	triazina	herbicida	19
11	Amicarbazona	triazolinona	herbicida	4
12	Asulam	sulfanililcarbamato	herbicida	1
13	Atrazina	triazina	herbicida	38
14	Azoxistrobina	estrobilurina	fungicida	23
15	bacillus thuringiensis	biológico	inseticida microbiológico	12
16	Bifentrina	piretróide	acaricida/formicida/inseticida	26
17	bispiribaque-sódico	ácido pirimidiniloxibenzóico	herbicida	3
18	Cadusafós	organofosforado	inseticida/nematicida	3
19	Carbofurano	metilcarbamato de benzofuranila	acaricida/cupinicida/inseticida/nematicida	10
20	carfentrazona-etílica	triazolona	herbicida	11
21	Cianazina	triazina	herbicida	-

Fonte: Adaptado de AGROFIT (2016).

Tabela 29 – Continuação.

Nº	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	Classe(s)	Quantidade de comerciais
22	Ciproconazol	triazol	fungicida	13
23	Cletodim	oxima ciclohexanodiona	herbicida	6
24	Clomazona	isoxazolidinona	herbicida	18
25	Clorantraniliprole	antranilamida	inseticida	11
26	Cotesia flavipes (Cameron, 1891)	biológico	agente biológico de controle	20
27	dicloreto de paraquat	bipiridílio	herbicida	11
28	Diclosulam	sulfonanilida triazolopirimidina	herbicida	2
29	Diuron	ureia	herbicida	45
30	Endosulfan	ciclodienoclorado	acaricida/formicida/ inseticida	-
31	Epoxiconazol	triazol	fungicida	23
32	Etefon	etileno (precursor de)	regulador de crescimento	7
33	Etiprole	fenilpirazol	inseticida	1
34	Etoxissulfurom	sulfonilureia	herbicida	1
35	Fipronil	pirazol	cupinicida/ formicida/inseticida	30
36	Flazasulfuron	sulfonilureia	herbicida	1
37	fluazifope-p-butílico	ácido ariloxifenoxipropiônico	herbicida	3
38	Fluazinam	fenilpiridinilamina	acaricida/fungicida	7
39	Fludioxonil	fenilpirrol	fungicida	8
40	Flumioxazina	ciclohexenodicarboximida	herbicida	4
41	Glifosato	glicina substituída	herbicida	59
42	glifosato-sal de isopropilamina	glicina substituída	herbicida	18
43	halossulfurom-metilico	sulfonilureia	herbicida	1
44	Hexazinona	triazinona	herbicida	27
45	Imazapique	imidazolinona	herbicida	5
46	Imazapir	imidazolinona	herbicida	6
47	Imidacloprido	neonicotinóide	inseticida	37
48	iodossulfurom-metilico	sulfonilureia	herbicida	2
49	Isoxaflutol	isoxazol	herbicida	2
50	lambda-cialotrina	piretróide	inseticida	19
51	Lufenuron	benzoilureia	acaricida/inseticida	4
52	MCPA	ácido ariloxialcanóico	herbicida	2
53	Mesotriona	tricetona	herbicida	3
54	metalaxil-M	acilalaninato	fungicida	9
55	metarhizium anisopliae	biológico	inseticida microbiológico	18
56	Metolaclo	cloroacetanilida	herbicida	4

Fonte: Adaptado de AGROFIT (2016).

Tabela 30 – Continuação.

Nº	Ingrediente Ativo	Grupo Químico	Classe(s)	Quantidade de comerciais
57	Metribuzim	triazinona	herbicida	7
58	metsulfurom-metilico	sulfonilureia	herbicida	7
59	MSMA	organoarsênico	herbicida	7
60	Novalurom	benzoilureia	inseticida	6
61	N-2'S-metilbutil-2-metilbutilamida	amida	feromônio	1
62	Oxadiazona	oxadiazolona	herbicida	2
63	Oxifluorfen	éter difenílico	herbicida	3
64	Paraquate	bipiridílio	herbicida	4
65	Pendimetalina	dinitroanilina	herbicida	5
66	Picloram	ácido piridinocarboxílico	herbicida	37
67	Picoxistrobina	estrobilurina	fungicida	3
68	Simazina	triazina	herbicida	13
69	S-metolacoloro	cloroacetanilida	herbicida	5
70	steinernema puertoricense	biológico	inseticida biológico	1
71	Sulfentrazona	triazolona	herbicida	4
72	sulfometuron-metilico	sulfonilureia	herbicida/regulador de crescimento	2
73	Sulfosato	glicina substituída	herbicida	-
74	Tebutiuron	ureia	herbicida	17
75	Terbufós	organofosforado	inseticida/nematicida	1
76	tiametoxam	neonicotinóide	inseticida	21
77	Tiazopir	ácido piridinocarboxílico	herbicida	1
78	triadimefom	triazol	fungicida	-
79	triadimenol	triazol	fungicida	9
80	Triclorfon	organofosforado	acaricida/inseticida	-
81	trifloxissulfurom-sódico	sulfonilureia	herbicida	5
82	triflumuron	benzoilureia	inseticida	7
83	trifluralina	dinitroanilina	herbicida	13
84	trinexapaque-etílico	ácido dioxociclohexanocarboxílico	regulador de crescimento	1
85	2,4-D	ácido ariloxialcanóico	herbicida	22

Fonte: Adaptado de AGROFIT (2016).