



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DO AMBIENTE

Tomás Augusto Dias
Licenciado em Engenharia do Ambiente

Microplásticos no rio Mondego – variação sazonal

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa
Abril, 2022

Microplásticos no rio Mondego – Variação sazonal

TOMÁS AUGUSTO DIAS

Licenciado em Engenharia do Ambiente

Orientador: Maria Paula de Oliveira Sobral
Professora Associada com Agregação, FCT-
NOVA

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Maria da Graça Madeira Martinho
Arguente: Prof.^a Doutora Marta Susana Silvestre Gouveia Martins
Vogal: Prof.^a Doutora Maria Paula Oliveira Sobral

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa
Abril, 2022

RIVERSEA - Microplásticos do rio até ao mar

Copyright © Tomás Augusto Dias, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, a professora Paula Sobral, pela disponibilidade, pelos esclarecimentos de dúvidas ao longo destes meses e pelo conhecimento partilhado.

Aos colegas de laboratório, Bárbara Sá, Andreia Guilherme, Catarina Silva, Joana Pais e Joana Antunes, pela disponibilidade, orientação, apoio e auxílio prestado durante a realização deste processo.

À minha família, em especial a minha mãe, pai e irmão, pelo carinho e motivação que me proporcionaram neste caminho.

Aos meus amigos, pela força e apoio transmitido durante todo o processo.

RESUMO

Diversas pesquisas têm sido realizadas de modo a aumentar o conhecimento sobre a poluição por microplásticos, no entanto este ainda é moderado. Microplásticos (MPs) são partículas de pequenas dimensões (menores que 5 mm), proveniente de fontes terrestres. Podem ser encontrados no ambiente marinho, através do transporte que estas partículas sofrem quando se encontram nos rios. Este trabalho permite estudar os MPs existentes nas amostras recolhidas no rio Mondego, identificar os polímeros, discutindo a distribuição espacial e sazonal dos MP em dez pontos de amostragem e relacionar com a zona envolvente (densidade populacional e tipo de empresas). Deste modo, foram recolhidas amostras de água e de sedimento, em duas épocas do ano distintas, o inverno e o verão. A seleção de se escolher as épocas do ano baseou-se na sua distinção e contraste das suas características.

No inverno foram identificados MP na superfície da água na concentração média de 1,17 MP.m³ e no sedimento de 51,39 MP.kg⁻¹. Na amostra de água apenas se observaram três tipologias: fibras (79%), fragmentos (20%) e microesferas (1%). Na amostra de sedimento, para além destes tipos (86% fibras e 13% fragmentos) ainda se identificaram pellets (1%). Os polímeros identificados e comuns a ambos são PAcr (Poliacrilato), PET (Politereflato de etileno), PP (Polipropileno), PE (Polietileno), PE BD (Polietileno de baixa densidade), PE AD (Polietileno de alta densidade) e PVC (Policloreto de vinila). As fibras mais encontradas na água foram de azul, o preto e o vermelho, enquanto que nos fragmentos foram o verde, azul e vermelho. Nos sedimentos, as fibras mais encontradas foram de cor preto, vermelho e azul; enquanto nos fragmentos foi o cinzento.

Por outro lado, no Verão a concentração média foi de 383,44 MP.m³ e 78,8 MP.kg⁻¹, respetivamente. Nas amostras de água, existiram mais tipologias: fibras (65,1%), fragmentos (34,4%), filmes (0,4%) e microesfera (0,2%). Nos sedimentos registraram-se fibras (90,8%), fragmentos (7,6%) e pellets (1,7%). A lista de polímeros identificados em comum são: PE (Polietileno), PET (Politereflato de etileno), PP (Polipropileno), PAcr (Poliacrilato), Nylon, PE BD (Polietileno de baixa densidade), PE AD (Polietileno de alta densidade). As fibras mais encontradas na água foram de cor azul, roxo e vermelho, enquanto nos fragmentos mostraram-se mais abundantes o verde, azul e o cinzento. Nos sedimentos, as fibras mais encontradas são semelhantes e ainda aparece a cor roxo; enquanto nos fragmentos a lista aumenta para azul, laranja, verde e o cinzento.

Relativamente aos tamanhos, foi um dos parâmetros transversais às estações do ano. As fibras encontradas apresentavam tamanho inferiores a 2mm, sendo que a maioria se situava entre 500 µm a 900 µm. Os fragmentos, na sua maioria situavam-se abaixo de 1 mm, entre 100 µm a 300 µm.

O estudo permitiu assim confirmar a presença de MP no Rio Mondego, sugerindo que as principais fontes da região estarão associadas a presença das atividades humanas e à produção e utilização de plástico.

Palavas chave: Microplásticos, Águas, Sedimentos, Variação sazonal, Rio Mondego, Portugal

ABSTRACT

Several studies have been carried out in order to increase knowledge about microplastic pollution, however this is still moderate. Microplastics (MPs) are small particles (less than 5 mm) from terrestrial sources. They can be found in maritime environments, through the transport that these particles undergo when they are found in rivers. This work makes it possible to study the relationship between MP in a section of the Mondego River and to relate it to the surrounding area (population density and type of companies). In this way, water and sediment samples were collected in two contrasting seasons, winter and summer.

In winter, MP was identified in the water surface with an average concentration of 1.17 MP.m³ and in the sediment of 51.39 MP.kg⁻¹. In the water sample, only three typologies were found: fibers (79%), fragments (20%) and microspheres (1%). In the sediment sample, in addition to these types (86% fibers and 13% fragments) pellets (1%). The identified polymers common to both are PAcr, PET, PP, PE, PE LD, PE HD and PVC. The fibers most found in the water were blue, black and red, while in the fragments green, blue and red were more abundant. In sediments, the most common fibers are black, red and blue; while in the fragments it is grey.

On the other hand, in summer the average concentration was 383.44 MP.m³ and 78.8 MP.kg⁻¹, respectively. In the water samples, there were more typologies: fibers (65.1%), fragments (34.4%), films (0.4%) and microspheres (0.2%). In the sediments, fibers (90.8%), fragments (7.6%) and pellets (1.7%) were recorded. The list of commonly identified polymers are: PE, PET, PP, PAcr, Nylon, PE LD, PE HD. The fibers most found in the water were blue, purple and red, while in the fragments green, blue and gray were more abundant. In sediments, the most common fibers are similar and the color purple still appears; while in the fragments the list increases to blue, orange, green and gray.

Regarding sizes, it was one of the parameters that cross the seasons. The fibers found were smaller than 2mm in size, most of which were between 500 µm and 900 µm. Most of the fragments were below 1 mm, between 100 µm and 300 µm.

The study thus confirmed the presence of MP in the Mondego River, suggesting that the main sources in the region are associated with the presence of human activities and the production and use of plastic.

Keywords: Microplastics, Water, Sediment, Seasonal Variability, Mondego River

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	12
ÍNDICE	14
ÍNDICE DE FIGURAS.....	18
ÍNDICE DE TABELAS.....	21
ÍNDICE DE SIGLAS	24
1. INTRODUÇÃO	27
1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	28
1.2. OBJETIVOS.....	29
1.3. RELEVÂNCIA DO TEMA	29
1.4. ORGANIZAÇÃO DOCUMENTAL.....	30
2. REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1. PRODUÇÃO MUNDIAL E POR SETORES	31
2.2. MICROPLÁSTICO.....	33
2.3. IMPACTOS DOS MICROPLÁSTICOS NA BIOTA.....	34
2.4. TIPOS DE PLÁSTICOS	35
2.5. CONTAMINANTES PERSISTENTES NOS MICROPLÁSTICOS.....	37
2.6. MICROPLÁSTICOS EM SISTEMAS DE ÁGUA DOCE	38
2.6.1. <i>Microplásticos em amostras de água</i>	40
2.6.2. <i>Microplásticos em amostras de sedimentos</i>	40
2.7. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE MICROPLÁSTICOS.....	41
2.7.1. <i>Recolha</i>	41
2.7.2. <i>Digestão</i>	42
2.7.3. <i>Separação densimétrica</i>	43
2.7.4. <i>Caracterização</i>	43
3. METODOLOGIA	45
3.1. ÁREA DE ESTUDO	45

3.2. RECOLHA DE AMOSTRAS.....	48
3.2.1. Amostras de água.....	49
3.2.1. Amostras de sedimento.....	50
3.3. PROCESSAMENTO LABORATORIAL.....	50
3.3.1. Amostras de água.....	50
3.3.2. Amostras de sedimento.....	51
3.4. DETEÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	52
3.5. CONTROLO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO.....	53
3.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	53
4. RESULTADOS.....	55
4.1. ABUNDÂNCIA.....	56
4.1.1. Amostras de água.....	56
4.1.2. Amostras de sedimento.....	57
4.2. TIPOLOGIA.....	58
4.2.1. Amostras de água.....	58
4.2.2. Amostras de sedimento.....	60
4.3. ANÁLISE FTIR.....	62
4.3.1. Amostras de água.....	65
4.3.2. Amostras de sedimento.....	67
4.4. CORES.....	69
4.4.1. Amostras de água.....	69
4.4.2. Amostras de sedimento.....	72
4.5. TAMANHOS.....	74
4.5.1. Amostras de água.....	75
4.5.2. Amostras de sedimento.....	76
5 DISCUSSÃO.....	78
5.1. ABUNDÂNCIA.....	78
5.2. TIPOS.....	80
5.3. ANÁLISE FTIR.....	82
5.4. CORES.....	83
5.5. TAMANHO.....	83
6. CONCLUSÃO.....	85

BIBLIOGRAFIA.....	87
ANEXOS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Dados da produção do mundo e da União Europeia (extraído de Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH, Plastic Europe, 2020)	31
Figura 2.2. Distribuição Global da produção de plástico (Adaptado de Plastics Europe, 2019, elaborado por Leonor, 2020)	32
Figura 2.3. Distribuição da produção de plástico por setor em 2019 (extraído de Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH 2020)	33
Figura 2.4. Categorias de tamanho do lixo marinho (fonte: GESAMP 2019)	33
Figura 2.5. Diferentes tipos de plásticos para diferentes usos (extraído de: Andrady, 2011, Plastics Europe, 2014, Wang et al., 2016)	35
Figura 2.6. Distribuição de polímeros de plástico na Europa, em 2019 (extraído de: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH)	36
Figura 2.7. Produção de plástico associado ao setor e ao tipo de polímero na Europa, em 2019 (extraído de: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH)	37
Figura 3.1. Localização da área de estudo, curso do Rio Mondego, com identificação de cada local de amostragem (extraído de Google Maps).	45
Figura 3.2. Localização das diferentes tipologias de empresas situadas perto das estações de amostragem (fabricantes, fornecedores e reciclagem de plásticos, gestão de resíduos, empresas de construção civil, ETARs e fontes agrícolas) (Fonte: Google Maps).	46
Figura 3.3. Densidade populacional e número de empresas distanciadas de 10 km e 60 km das estações de amostragens (extraído de Pordata, 2019)	47
Figura 3.4. Localização das estações de recolha das amostras de água e de sedimentos (extraído de: Google Maps)	48
Figura 3.5. Sistema para isolamento de microplásticos (SMI) - permite uma rápida decantação das partículas que são separadas do sedimento pelo fecho da válvula. Material: tubo acrílico, válvula PVC (Coppock et al., 2017).	51
Figura 4.1. Abundância sazonal de MP ($\text{MP}\cdot\text{m}^{-3}$), média \pm desvio padrão, nas amostras de água ao longo das estações de amostragem no Rio Mondego; (*) valor atípico (Abundância em ECh no verão: $2674 \text{ MP}\cdot\text{m}^{-3}$).	56
Figura 4.2. Abundância sazonal de MP ($\text{MP}\cdot\text{kg}^{-1}$), média \pm desvio padrão, nas amostras de sedimento ao longo das estações de amostragem no Rio Mondego, organizadas de montante para jusante.	57
Figura 4.3. Abundância sazonal de tipos de $\text{MP}\cdot\text{m}^{-3}$ em amostras água no (A) inverno e (B) verão; (*) valor atípico (Fibras: $5208 \text{ MP}\cdot\text{m}^{-3}$; Fragmentos: $2604 \text{ MP}\cdot\text{m}^{-3}$; e Filmes: $208 \text{ MP}\cdot\text{m}^{-3}$)	58
Figura 4.4. Abundância sazonal de tipos de $\text{MP}\cdot\text{kg}^{-1}$ em amostras de sedimento no (A) inverno e (B) verão. ..	61
Figura 4.5. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE BD num fragmento amarelo analisado em laboratório de PCh (fotografia superior, escala $423 \mu\text{m}$) e num fragmento verde de EF (fotografia inferior, escala $423 \mu\text{m}$)	62

Figura 4.6. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PET numa fibra preta analisado em laboratório de PCh (fotografia superior, escala 500 μm) e numa fibra transparente em Mi (fotografia inferior, escala 750 μm)	63
Figura 4.7. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE AD num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento branco em PCI (fotografia inferior, escala 500 μm)	63
Figura 4.8. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PS num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento azul em ECh (fotografia inferior, escala 500 μm)	63
Figura 4.9. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PVC num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento azul em PC (fotografia inferior, escala 500 μm)	64
Figura 4.10. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PP num fragmento verde analisado em laboratório de PV (fotografia superior, escala 500 μm) e numa fibra verde em BS (fotografia inferior, escala 600 μm)	64
Figura 4.11. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE numa microesfera azul analisado em laboratório de ECh (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento branco em PC (fotografia inferior, escala 500 μm)	64
Figura 4.12. Variação sazonal da composição do polímero de MP (%), nas amostras de água, para todas as tipologias encontradas (fibras, fragmentos, microesfera e pellets), em (A) inverno e (B) verão.	65
Figura 4.13. Variação sazonal da composição do polímero de MP ($\text{MP}\cdot\text{m}^{-3}$), nas amostras de água, em cada região de estudo, em (A) inverno e (B) verão; (*) valores atípicos (Inverno (A): PP-3547, PAcr-8541, PE-2500, PE AD-1667, PE BD-104 e PS-1917) (Verão (B): PP-104, PE-1563)	66
Figura 4.14. Variação sazonal da composição do polímero de MP (%), nas amostras de sedimento, para todas as tipologias encontradas (fibras, fragmentos, microesfera e pellets), em (A) inverno e (B) verão.	67
Figura 4.15. Variação sazonal da composição do polímero de MP ($\text{MP}\cdot\text{kg}^{-1}$), nas amostras de sedimento, em cada região de estudo, em (A) inverno e (B) verão.	68
Figura 4.16. Variação sazonal das cores de MP para fibras em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão 70	
Figura 4.17. Variação sazonal das cores de MP para fragmentos em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão.....	71
Figura 4.18. Variação sazonal das cores de MP para fibras em amostras de sedimento no (A) Inverno e (B) Verão.....	72
Figura 4.19. Variação sazonal das cores de MP para fragmentos em amostras de sedimento no (A) Inverno e (B) Verão	74
Figura 4.20. Variação sazonal dos tamanhos de MP para fibras em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Coordenadas GPS dos locais e tipo das amostras recolhidas.....	49
Tabela 4.1. Avaliação da tipologia nas amostras de água no Inverno (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	59
Tabela 4.2. Estatística da tipologia nas amostras de água no verão (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	60
Tabela 4.3. Estatística da tipologia nas amostras de sedimento no Inverno (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	61
Tabela 4.4. Estatística da tipologia nas amostras de sedimento no verão (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	62
Tabela 4.5. Estatística da composição dos tipos de polímeros encontrados nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	65
Tabela 4.6. Estatística da composição do tipo de polímero encontrados nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	67
Tabela 4.7. Estatística de cores encontradas de fibras nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	70
Tabela 4.8. Estatística de cores encontradas de fragmentos nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	71
Tabela 4.9. Estatística de cores encontradas nas fibras nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	72
Tabela 4.10. Estatística de cores encontradas para fragmentos nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	74
Tabela 4.11. Estatística de cores encontradas para fragmentos nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	74

Tabela 4.12. Estatística de cores encontradas para fragmentos nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	74
Tabela 4.13. Estatística de cores encontradas para fragmentos nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)	74

ÍNDICE DE SIGLAS

MP - Microplástico

MPs - Microplásticos

H₂O₂ - Peróxido de hidrogénio.

ZnCl₂ - Cloreto de zinco.

SMI - Isolamento de Microplásticos de Sedimentos.

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

PE BD - Polietileno de baixa densidade (PE LD em inglês)

PE AD - Polietileno de alta densidade (PE HD em inglês)

PE - Polietileno.

PAcr - Poliacrilato.

PET - Politereftalato de etileno.

PP - Polipropileno.

PS - Poliestireno.

PVC - Policloreto de vinila.

MI - Misarela

PCh - Praia Choupal

ECh - ETAR Choupal

MO - Montemor-o-velho

EF - ETAR Figueira

FM - Foz Mondego

BS - Braço Sul

PV - Praia Verde

PCI - Praia da Claridade

PC - Praia do Cabedelo.

INTRODUÇÃO

A presente dissertação foca-se na análise, identificação e quantificação de microplásticos presentes em amostras de água e de sedimentos, recolhidas em diferentes locais no Rio Mondego, mais concretamente na região designada por campos do Mondego, próximo da cidade de Coimbra até à sua foz.

O tema a tratar não é recente, contudo continua actual e reflete uma preocupação a nível mundial. Surge após o excessivo uso associado à falta de ação de tratamento e gestão de lixo, originando que grandes quantidades de detritos de plásticos sejam libertadas no ambiente. O efeito contínuo provoca danos do ambiente, quer na água, quer nos solos e no ar, atingindo também os seres humanos.

As técnicas laboratoriais atuam na separação dos microplásticos das amostras recolhidas, de forma que se sejam estudadas. O processo começa por uma separação entre os microplásticos e a matéria orgânica existente nas amostras recolhidas. Este abrange várias etapas começando pela digestão, filtração e separação por densidades, seguindo para uma análise visual através da lupa estereoscópica, e por último para a identificação e confirmação dos polímeros existentes recorre-se à técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

O trabalho desenvolvido insere-se num projecto de investigação (RIVERSEA-PTDC/EAM-AMB/30726/2017), que estuda as fontes terrestre de lixo marinho e microplásticos, avalia a modelação da entrada nos rios e sugere medidas de implementação de estratégias de prevenção e redução na fonte.

1.1. Contexto e motivação

A invenção do plástico veio transformar totalmente o modo de vida da humanidade, permitindo revolucionar o modo como comemos, viajamos, vestimos, embalamos, entre outros aspectos. O plástico veio facilitar a nossa vida, trazendo muitos benefícios à sociedade, provocando assim uma dependência deste. O Homem criou um material sintético, que apresenta características que os materiais naturais não manifestam.

Sendo assim, o plástico revelou-se essencial para uma diversidade de usos, provindo de ser leve e barato, muito resistente e persistente. Apesar de toda a sociedade aceitar o plástico, descobriu-se também que se tornaria num dos maiores desafios do mundo moderno. Atualmente viver num mundo sem plástico é irrealista e além da ciência contribuir com novas descobertas, a divulgação alertou a consciência pública para esta temática. (Geyer, et al., 2017).

O seu realçado rápido crescimento é associado ao crescimento da população e da tecnologia, perto dos anos 1950. No entanto, a descoberta do novo material designado por baquelite, deu-se em 1910. A sua utilização em grande escala superou o uso de muitos outros materiais feitos pelo homem. A produção mundial de plástico aumentou após o desenvolvimento dos polímeros sintéticos (Andrady, 2011). Dos mais de 300 milhões de toneladas, pelo menos 8 acabam nos oceanos (Boucher e Friot., 2017).

A presença de plásticos é proveniente das atividades humanas, no meio terrestre e marítimo. A maioria dos plásticos encontrados no meio aquático provêm do ecossistema terrestre, constituindo cerca de 80%. As fontes provêm dos rios, escoamento de águas pluviais, águas residuais, lixo transportado pelo vento, e lixo descartado nas praias e gerado pela atividade turística (Ryan et al., 2009, Cutroneo et al, 2020)

A maior porção do lixo encontrado está presente junto às linhas costeiras, que devido às correntes, ao movimento das ondas e ação do vento, é assim transportado e acumulado nessas zonas. Uma pequena parte é proveniente do lixo deixado nas praias. (GESAMP, 2019).

As acumulações de plástico nos fluxos de resíduos urbanos estimulam que haja pesquisa sobre o tema, para entender melhor as principais fontes de plásticos no meio aquático e criar soluções para reduzir a presença destes. Além disso, as massas de água doce são as que mais contactam com os seres humanos, antes de chegarem aos oceanos, e, portanto, é fundamental atuar na fonte de poluição para que o problema não se estenda (Su et al, 2020).

O que não se localiza nas linhas costeiras, está presente à deriva ao longo do vasto oceano. Artigos relacionados com a pesca e as descargas provenientes de embarcações, podem ser encontrados no mar (GESAMP, 2019).

Devido à sua persistência nos ecossistemas, os microplásticos existentes nos meios aquáticos sofrem modificações da sua forma. Os processos de degradação podem ser físico-químicos (foto oxidação, temperatura, corrosão), mecânicos (erosão e abrasão provocado pelo

movimento das ondas e do vento), e biológicos (degradação por microrganismos) (APA, 2020). Também a radiação UV contribui para este processo (Andrady, 2017, Wang et al., 2016) No fundo do ambiente marinho, devido às baixas temperaturas, indisponibilidade de luz e níveis mais baixos de oxigénio, tendem a permanecer intactos por muito mais tempo em comparação com os que permaneceram à superfície (Cutroneo et al., 2020, GESAMP, 2019).

Plásticos podem ser encontrados em diferentes concentrações nos oceanos, rios, áreas costeiras e nos fundos marinhos. Devido aos diferentes mecanismos físicos de transporte, como correntes e marés, os plásticos estão espalhados em todos os ambientes marinhos (Cincinelli et al., 2017). Sendo assim é difícil de prever a sua fonte.

A ampla difusão de plástico no ambiente marinho torna-se ainda mais relevante considerando os plásticos de menores dimensões (de 1 μ m a 5 mm) designados por microplásticos (Gago et al. 2018). Os microplásticos variam entre tamanho, tipologia e o tipo de polímero (Nakki et al., 2019).

1.2. Objetivos

O objetivo desta dissertação é estudar a zona do Rio Mondego, relativamente à presença de microplásticos na água e nos sedimentos. Para atingir este objetivo, os seguintes tópicos foram seguidos:

- Quantificar e caracterizar os microplásticos nas amostras recolhidas; identificação e avaliação do tipo de polímeros;
- Investigar a distribuição espacial e sazonal dos microplásticos;
- Discutir potenciais fontes de MPs no Rio Mondego, avaliando as relações entre microplásticos e a presença destes polímeros com os fatores antropogénicos (como a densidade populacional) e indústrias/empresas inseridas na região: empresas de processamento de plástico (fabricantes, fornecedores e empresas de reciclagem), empresas de gestão de resíduos, empresas de construção civil, fontes agrícolas e ETARs, de modo a incentivar medidas de prevenção

1.3. Relevância do tema

A presença de plásticos e, subsequentemente, microplásticos no ambiente marinho é um assunto de extrema preocupação. Da mesma forma que outros problemas ambientais, o lixo marinho pode ser evitado e controlado até um certo ponto. Porém este controlo só é atingido através da adoção de boas práticas na sociedade, promovendo soluções mais sustentáveis, aplicadas a vários setores de atividade. A título de exemplo, duas medidas que podem ser sugeridas passam por uma gestão dos resíduos e a diminuição dos desperdícios.

Com a realização desta dissertação, espera-se reunir um conjunto de informações relativas aos microplásticos nos rios, contribuindo para uma análise da situação sobre a poluição marinha nessa região.

Sendo uma região onde a atividade turística está presente, existem atividades piscatórias essenciais e uma grande presença de atividades industriais, este estudo será de alguma forma importante para posteriores análises, de forma a incentivar e reforçar medidas de mitigação dos impactos que os microplásticos apresentam.

1.4. Organização documental

A presente dissertação, encontra-se estruturada em 6 capítulos, cada um dos quais dividido em diferentes subcapítulos, tendo em conta as diferentes abordagens.

1. Capítulo 1 - Introdução - Aborda a temática em questão, informando a importância que este tema apresenta, e os objetivos definidos nesta dissertação
2. Capítulo 2 - Revisão da Literatura - Apresenta um levantamento dos estudos realizados relativos aos MP produzidos no mundo, apresenta uma definição do termo MP, os seus impactos na biota, quais os tipos de plásticos existentes, e a comparação com outros estudos realizados em termos de resultados e metodologias
3. Capítulo 3 - Metodologia - encontra-se descrito os procedimentos desde a amostragem até aos ensaios laboratoriais necessários para a análise dos microplásticos das amostras de água e sedimentos
4. Capítulo 4 - Resultados - apresenta os resultados obtidos
5. Capítulo 5 - Discussão dos resultados - discussão dos resultados obtidos comparando com outros estudos realizados
6. Capítulo 6 - Conclusões - apresenta uma visão geral do trabalho

2.1. Produção Mundial e por setores

De acordo com os dados da associação Plastics Europe, a produção atingiu cerca de 359 milhões de toneladas em 2018 (Plastic Europe, 2018). Apenas na Europa, foram produzidos 64,4 milhões de toneladas, no ano de 2017 (Plastic Europe, 2018).

Em relação à produção mundial, a china ocupa a primeira posição de maior produtora de plástico, com cerca de 51%. O segundo lugar é ocupado pelos países que fazem parte do Acordo de Livre Comércio da América do Norte (NAFTA): EUA, México e Canadá, com 18% e seguido da Europa com 17%. América Latina, Médio Oriente e África, e Comunidade dos Estados Independentes (CEI) embora em menor percentagem, também contribuem. (Plastic Europe, 2018).

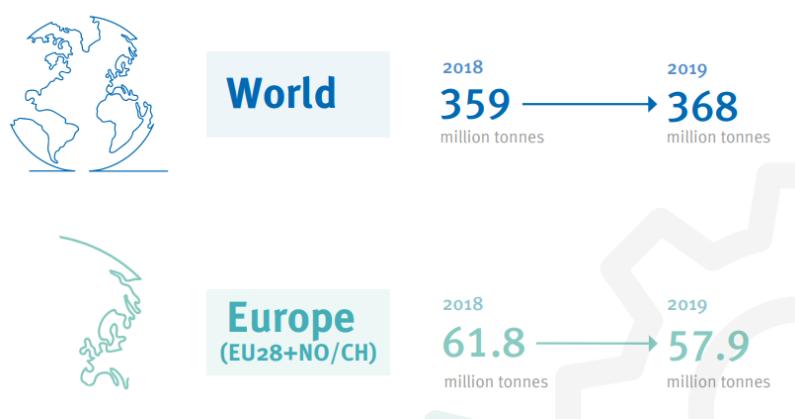


Figura 2.1. Dados da produção do mundo e da União Europeia (extraído de Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH, Plastic Europe, 2020)



Figura 2.2. Distribuição Global da produção de plástico (Adaptado de Plastics Europe, 2019, elaborado por Leonor, 2020)

Comparando a produção do ano de 2018 com os anos de 1950/60, a produção superou 20 vezes o número de plástico criado. Se as condições não se alterarem, é estimável que se chegue a um valor de 33 bilhões de toneladas, no ano de 2050 (UNEP, 2016). Segundo Nievesen et al., (2019) para se evitar um acontecimento tão catastrófico, terão de ser aplicadas medidas como a proibição do uso de plásticos descartáveis.

A sua elevada utilização, seguida de uma fraca reutilização, implica que estes condicionem vários ecossistemas e permaneçam muito tempo no ambiente, causando poluição. Estima-se que, cerca de 90% dos produtos plásticos são utilizados apenas uma vez e depois descartados, (Communications, 2018).

A produção de plásticos e microplásticos provêm de vários setores que contribuem para a presença destes nos ambientes marinhos. Estes dividem-se por embalagens, construção civil, mobilidade e transportes, eletrónica, desporto e lazer, agricultura e outros, exemplificado na figura 2.1.3.

O setor das embalagens é o que apresenta um maior impacto, com cerca de 39%. Para este setor, o facto de o plástico ser um material de fácil transporte, barato e durável transmite uma vantagem. De seguida, o setor da construção civil, com cerca de 20%, aproveitando o plástico para a melhoria nas construções. Em terceiro lugar, o setor da mobilidade e transportes, com cerca de 9%, contribuindo neste setor para novos designs, melhorias na segurança dos passageiros e na redução dos pesos dos automóveis. Em quarto lugar, o setor da eletrónica, com cerca de 6%, melhorando os objetos eletrónicos de modo que se tornem mais duráveis, fáceis de transportar e acessíveis. Em quinto lugar, o setor do desporto e lazer, com cerca de 4%, melhorando o vestuário e calçado ou os utensílios desportivos usados. O setor da agricultura apresenta-se com cerca de 3%, associado à melhoria da produção dos alimentos. E por último, o setor dos outros com cerca de 16%, melhorando a segurança e higiene, no setor da medicina por exemplo.

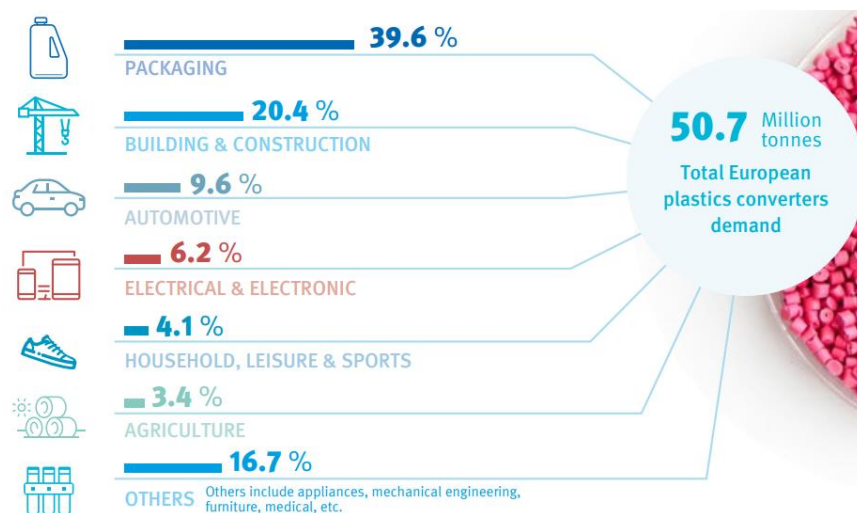


Figura 2.3. Distribuição da produção de plástico por setor em 2019 (extraído de Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH 2020)

2.2. Microplástico

Microplásticos é a designação dada às partículas de plásticos de pequena dimensão, menores que 5 mm, produzidos intencionalmente para serem usados em produtos de consumo (produtos de cosmética) matéria-prima para a indústria (pellets) ou resultantes da fragmentação de objetos maiores (Cole et al, 2011). No entanto, a definição de microplásticos vai sofrendo pequenas alterações, segundo cada autor, à medida da evolução da pesquisa.

Field descriptor	Relative size	Common size divisions
Mega	Very large	> 1 m
Macro	Large	25 – 1000 mm
Meso	Medium	5 – 25 mm
Micro	Small	< 5 mm
Nano*	Extremely small	< 1 μ m

Figura 2.4. Categorias de tamanho do lixo marinho (fonte: GESAMP 2019)

Os microplásticos exibem diferentes morfologias. Também a sua forma transmite informação sobre a sua origem. Foram designadas assim 5 categorias: fibras, fragmentos, pellets, microesferas e filmes.

Os microplásticos podem-se dividir em duas categorias, primários e secundários. Os primários são produzidos para serem utilizados como matérias-primas ou produto final, de

pequeno tamanho, funcionando para construir materiais de plástico que são muito usados na indústria e na cosmética (Andrady, 2011, Napper et al, 2016, Murphy et al, 2016). São constituídos por microsferas e exemplos destes são: pasta de dentes (UNEP, 2016), produtos de cosmética como esfoliantes (Godoy et al, 2019), produtos de limpeza (Napper et al., 2015) e na forma de pellets de resina plástica virgem ou reciclada, como matéria-prima para produção de objetos e embalagens de plástico (Browne et al, 2011).

Os microplásticos classificados como secundários provêm da fragmentação de objetos de maiores dimensões, sendo este processo acelerado devido a fatores como a radiação solar e fenômenos de abrasão (GESAMP 2019). Encontram-se em roupas e na composição de tintas para embarcações, na forma de microfibras (Andrady, 2011, Napper et al, 2016, Murphy et al, 2016).

2.3. Impactos dos microplásticos na biota

O meio onde os MP são introduzidos vai desempenhar um importante fator no transporte destes que, por possuírem certas características, apresentam um potencial prejudicial aos organismos e para os ecossistemas dos quais os seres humanos dependem (Cole et. al, 2011, Wright et al, 2013).

O processo de separação dos MP ocorre naturalmente, designado por separação por densidade, e este depende da densidade do meio e dos MP em questão, estando assim presentes em todas as áreas que abrangem desde a superfície da água até ao fundo do mar. Desta forma, microplásticos menos densos do que o meio envolvente situam-se à superfície e o contrário acontece com os microplásticos mais densos. No entanto, como a grande quantidade de microplásticos chegam ao fundo dos oceanos, a comunidade bentónica é uma das mais afetadas (Taylor et al., 2016). Como previsto, a concentração que chega é muito elevada, e para estes organismos, pode ser confundida de alimento, sendo esta uma das causas mais preocupantes (Shull, 2009).

No processo de bioturbação, que abrange todas as atividades dos animais (alimentação, defecação, escavação) provoca uma alteração no sedimento, contrariando a tendência de estes apenas se depositarem nas áreas onde seriam expectáveis. No processo anteriormente indicado, ao provocar uma alteração no sedimento, gera um levantar e um desenterrar de certos microplásticos contidos nas camadas mais inferiores, ficando expostas novamente à superfície do sedimento e introduzindo-se no novo meio em contacto com a água. Assim todos estes microplásticos podem ser influenciados pelas correntes marítimas afetando os outros habitats (Näkki et al, 2019).

Vários estudos comprovaram que os microplásticos foram encontrados em todos os níveis da cadeia trófica. Duas razões são possíveis:

(1) por ingestão de partículas existentes na coluna de água ou no fundo do mar, que podem confundir-se com possível alimento, devido ao seu pequeno tamanho; ou

(2) por bioacumulação, ou seja, proveniente da ingestão de presas que já continham estes microplásticos no seu organismo (Wright et al, 2013).

2.4. Tipos de plásticos

Existem diversos tipos de plástico (figura 2.5) que são utilizados em vários objetos como garrafas de leite ou sumos, produtos de cosmética, baldes, embalagens dos produtos de limpeza, em recipientes e tampas, palhinhas e nas embalagens de ovos, entre outros. Os plásticos agregam mais de 20 famílias de polímeros (APA, 2020). Os diferentes tipos designam-se por Polietileno (PE), conseguindo ainda distinguir os de alta (PEHD) e baixa densidade (PELD); Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Politereftalato de etileno (PET), e Policloreto de vinilo (PVC), e uma classe que abrange os outros que não entram em nenhuma destas divisões, que abrange por exemplo poliacrilato (PAcr), Poliamida (PA) e a fibra de vidro (Andrady, 2011). Devido à sua grande utilização é altamente provável a sua presença nos meios marítimos, e só através da sua identificação, é que se consegue perceber a sua origem.








Classifications	Abbreviation	Density (g L ⁻¹)	Products	Recycling Symbols
Polyester	PET	1.37	Soft drink, water, juice, and beer bottles	
High-density polyethylene	HDPE	0.94	Milk jugs, juice bottles; bleach, detergent and household cleaner bottles; butter and yogurt containers	
Polyvinyl chloride	PVC	1.38	Window cleaner and detergent bottles, shampoo bottles, cooking oil bottles, clear food packaging, medical equipment, boots	
Low-density polyethylene	LDPE	0.91–0.93	Plastic bags, six-pack rings, netting, drinking straws, wire cables	
Polypropylene	PP	0.85–0.93	Rope, bottle caps, netting, car bumpers, flowerpot, folders	
polystyrene	PS	1.05	Disposable plates and cups, meat trays, egg cartons, carry-out containers, aspirin bottles	
Others			DVDs, sunglasses, iPod and computer cases, signs and displays, nylon, baby bottles, 'bullet-proof' materials	

Figura 2.5. Diferentes tipos de plásticos para diferentes usos (extraído de: Andrady, 2011, Plastics Europe, 2014, Wang et al., 2016)

Na figura 2.6, encontram-se os tipos de plásticos e respetivas quantidades produzido na Europa, comparando os anos de 2018 e 2019, segundo a Plastic Europe em 2019. No entanto, o que interessa realçar não é a comparação entre os anos, mas sim perceber que os mais produzidos vão ser aqueles que mais se verificam. Sendo assim, verifica-se que os três tipos de polímeros mais produzidos, no ano de 2019 foram PP, PELD e PEHD. Com menor percentagem, nota-se PVC, PET, PS e PA.

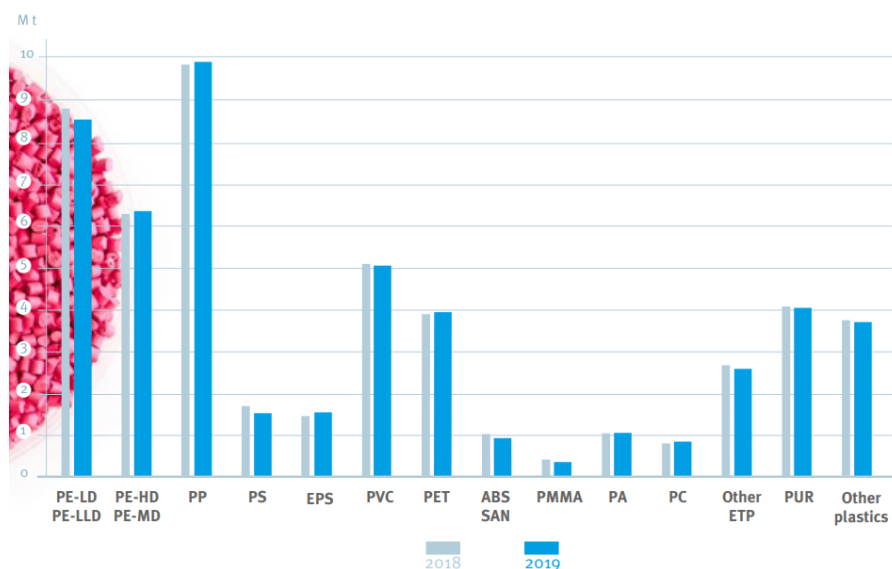


Figura 2.6. Distribuição de polímeros de plástico na Europa, em 2019 (extraído de: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH)

A próxima figura relaciona o tipo de polímero ao setor produzido por estes, na Europa, no ano de 2019. Deste modo, o setor das embalagens está associado aos polímeros PELD, PEHD, PP e PET. Embora a percentagem seja muito inferior, encontram-se também EPS, PVC e PA. Os polímeros mais associados no setor da construção civil são PVC, PEHD, EPS, PP e PELD. Em menores quantidades, encontram-se PA, PC e outros tipos. Nos setores da mobilidade e transportes e eletrónica, o polímero mais associado é o PP. No entanto, estes setores também abrangem quase todos os tipos de polímeros em pequenas percentagens. PP e PELD são os que mais se associam ao setor da agricultura. Mais uma vez PP é o mais encontrado no setor do desporto e lazer, e os seguintes polímeros PEHD, PS, PVC, PA e PC apenas são usados em quantidades muito diminutas. Por fim, no setor que inclui a categoria outros é relevante salientar que PELD e PP são os mais relevantes, enquanto PS, PVC PA e PC não são tão influentes. Resumindo, os polímeros que se encontram de forma transversal aos vários sectores são PELD, PEHD, PP, PVC e PET.

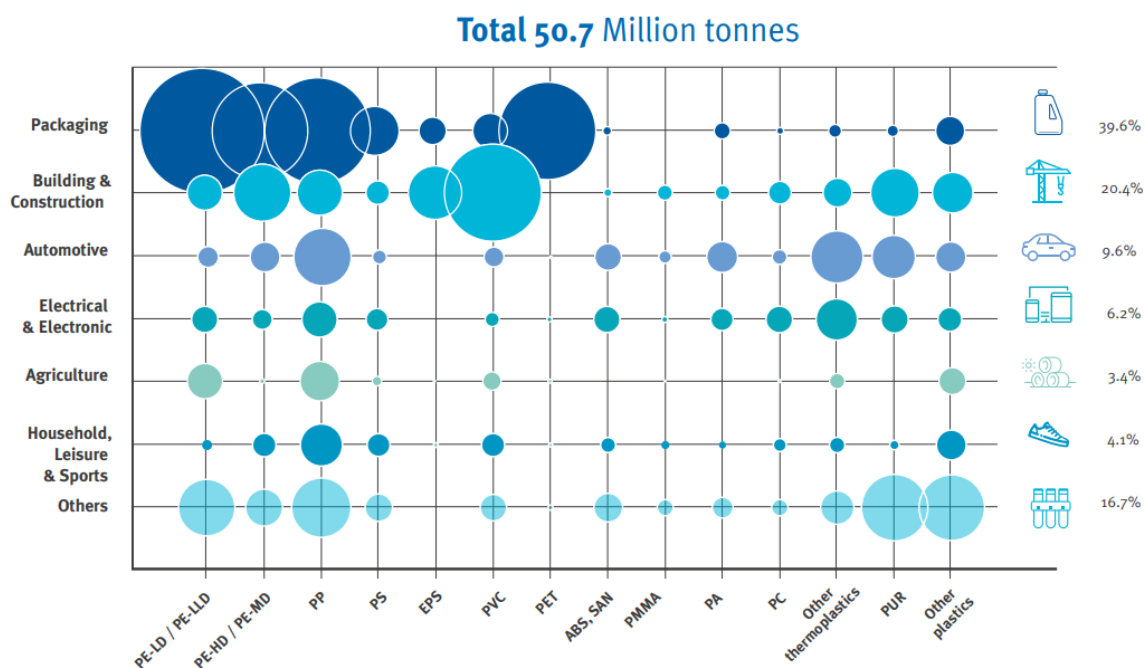


Figura 2.7. Produção de plástico associado ao setor e ao tipo de polímero na Europa, em 2019 (extraído de: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH)

O desgaste destes materiais e a má gestão dos resíduos produzidos, provoca a grande quantidade de plástico que chega aos sistemas marinhos, segundo Timmers et al., 2005. Klust, 1982, verificou que na década de 80 os principais tipos encontrados eram PE e PP.

2.5. Contaminantes persistentes nos microplásticos

Enquanto os microplásticos se depositam no ambiente marinho, vão acumulando poluentes orgânicos persistentes (POP). Dicloro-Difenil-tricloroetano (DDT), Bifenis Policlorados (PCBs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são exemplos das classes do grande número compostos hidrófobos, que são adsorvidos ao plástico. Geralmente, as duas famílias de POPs mais comuns encontradas relacionado com o plástico são PCBs e PAHs, segundo Frias 2010.

DDT, pesticina organoclorato sintético, é extremamente utilizado na agricultura, pelas suas propriedades inseticidas. PCBs é muito utilizado em diversas indústrias, abrangendo a sua utilização desde tintas até equipamentos eletrónicos (EPA, 2008). Através da sua libertação devido às descargas ilegais e fraca manutenção de gestão de aterros sanitários de resíduos perigosos estes atingem o meio. PAHs são compostos que podem ser encontrados na natureza ou serem sintetizados. Dentro desta família, os seus efeitos variam segundo o tipo de composto presente. São encontrados na área industrial em tintas, plásticos, pesticidas e em menores quantidades na indústria farmacêutica. Devido à sua característica de volatilização, este consegue se propagar pelo ar, mostrando um maior perigo para o meio ambiente e para os seres vivos (Frias et al., 2010).

O seu diminuto tamanho provoca que tenham uma área de superfície específica maior, que origina uma maior capacidade de adsorção com outras moléculas (Han et al., 2020). Assim a quantidade de MP existentes proporciona que estes se tornem num agente de propagação de químicos, variando a sua gravidade segundo o seu tipo e concentração. Estudos comprovam que a sua elevada capacidade de adsorção de poluentes orgânicos persistentes é uma preocupação (Ma et al., 2016, Scopetani et al., 2018, Antunes et al., 2013). Esta deriva do facto das características presentes nos POPs como a sua capacidade de persistirem no meio, e a sua difícil remoção.

Compostos orgânicos hidrofóbicos no ambiente aquático têm uma tendência muito alta a serem associados a partículas de sedimentos em suspensão (Eek et al., 2010; Xia et al., 2006). Deste modo, ao aumentar a bioacumulação, os problemas não se concentram apenas nesse nível trófico, mas sim influenciando toda a cadeia trófica. Sendo assim esse aumento provoca um aumento da biomagnificação, originando consequências num nível preocupante. POPs são assim compostos acumuláveis e perigosos para o ser humano. Compostos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), uma das classes dos poluentes orgânicos persistentes, causam extrema preocupação, estando associado a casos cancerígenos e mutagénicos. Estudos foram realizados e reportou-se a sua presença em certos organismos. (Chae et al., 2015).

2.6. Microplásticos em sistemas de água doce

Apesar de haver muita informação sobre os microplásticos, especialmente no ambiente marinho, ainda são poucos os estudos realizados em rios quer mundialmente (Heb et al., 2018; Blair et al., 2019; Mani et al., 2019; Leslie et al., 2017; Schmidt et al., 2018) quer em Portugal (Rodrigues, et al., 2020; Prata et al., 2021; Sá et al., 2022).

A expansão urbana é uma das causas apontadas para a maior poluição perceptível nos rios, quer na água quer nos sedimentos. Outras fontes baseiam-se na poluição da indústria ou mesmo através do escoamento superficial (Mani et al., 2015, Horton, 2017, Tibbetts et al., 2018). Deste modo, os rios e os seus afluentes consistem numa fonte de propagação de microplásticos que terminam no oceano (Klein et al., 2015).

Para completar os estudos realizados nesta área, o trabalho focou-se a analisar a distribuição de microplásticos num rio português, quer na água quer no sedimento. A área de incidência foi um traço do Rio Mondego, desde a cidade de Coimbra até à sua foz, analisando também a sua área envolvente. A região é caracterizada por existirem diversas atividades antropogénicas que potencialmente contribuem para a poluição desse rio.

Esta investigação insere-se no projeto RIVERSEA, que analisa as fontes terrestres de lixo de microplásticos e implementa estratégias de prevenção e redução na fonte. Este projeto de pesquisa está na interface entre várias disciplinas e visa desenvolver o conhecimento para um

problema de preocupação global com ainda muitas incógnitas sobre a natureza e extensão dos seus impactos. Assim, e com base em trabalhos anteriores sobre lixo marinho da nossa equipa, pretendemos investigar 3 rios e estuários contrastante, sendo o Rio Mondego um destes.

Os dados das campanhas de campo serão incluídos em num modelo de transporte para o rio e estuário e acoplados a um modelo de deriva costeira para prever o transporte e direcionar os pontos quentes do rio para o mar, onde o plástico acumulado pode ser removido em quantidades que interessem às empresas de reciclagem e contribuir para a economia circular. Esses modelos têm a capacidade de retroceder os itens transportados e, validados com dados de campo, constituem um grande trunfo na identificação de prováveis fontes de lixo marinho.

As partes interessadas na bacia hidrográfica que produzem tipos específicos de lixo serão incentivadas a trabalhar em rede e construir plataformas para melhorar a alfabetização sobre a produção de lixo. Esses processos de compromisso colaborativo são conhecidos por reduzir possíveis conflitos e facilitarão a identificação dos elementos do lixo com maior impacto. Esta metodologia também melhora a construção de propostas conjuntas e parcerias para apoiar e implementar estratégias de redução do lixo produzido. Estas podem variar desde soluções simples de baixo custo (por exemplo, cobertura de drenos em unidades industriais de embalagens plásticas para retenção de pellets) até mudanças mais complexas (como reter plásticos de transbordamentos ou desvios), incluindo ações e atividades práticas promovendo a consciencialização e a co-responsabilidade entre os diversos setores da sociedade e o público para reduzir na fonte as quantidades de lixo que entram nos oceanos.

Os impactos gerais das medidas de redução de lixo serão avaliados com uma ferramenta de tomada de decisão de múltiplos atributos (MADM) usada para ajudar os tomadores de decisão, quando as decisões incluem várias opções e quando existem objetivos conflitantes. Um Manual de Boas Práticas para a redução do lixo marinho de fontes terrestres será produzido e disponibilizado ao público e servirá de guia para ações futuras em outros lugares.

Esta proposta contribuirá para a implementação do descritor 10 da Marine Strategy Framework Directive (MSFD) sobre as tendências observadas no lixo marinho, e está alinhada com a rede europeia de observação do lixo flutuante em rios – projeto RIMMEL.

Resumindo, os objetivos a que se propõem consistem no seguinte:

- investigar a quantidade de lixo transportado por dois rios e estuários contrastantes em relação à quantidade de lixo plástico flutuante e microplásticos, relacionando itens específicos às suas fontes e avaliando a sua contribuição para o mar e a costa próxima,
- identificar pontos críticos de acumulação e envolver as partes interessadas relevantes para implementar medidas de redução e prevenção na bacia hidrográfica.
- incentivar as partes interessadas que produzem tipos específicos de lixo a criar soluções conjuntas, contribuindo para reduzir o lixo produzido.

2.6.1. Microplásticos em amostras de água

A ocorrência de microplásticos nas águas superficiais, nos diferentes estudos realizados, variam: entre 58 - 1265 partículas.m⁻³, diferenciando 58 - 193 partículas.m⁻³ em março e 71 - 1265 partículas.m⁻³ em outubro, no rio Antuã (Rodrigues et al., 2018); entre 0,048 - 0,187 partículas.m⁻³ no canal que atravessa Amsterdão (Leslie et al., 2017); segundo (Schrer et al., 2020) as concentrações das amostras de água apresentaram um valor médio de 5,57 MP/ m³.

O tipo mais comum de microplásticos foram as fibras e os fragmentos, encontrados nos rios Reno e Danúbio (Heb et al., 2018). PE e PP são os tipos de polímeros mais encontrados segundo os estudos encontrados (Singh et al., 2021; Klein et al., 2015; Lin et al., 2018; Lares et al., 2018; Sruthy and Ramasamy, 2017; Huang et al., 2021; Faure et al., 2015).

Segundo Rodrigues et al., 2018, o azul e o verde foram as cores mais encontradas. No entanto, também se encontraram as cores branco, preto e transparente.

Num rio a sul da China, os tamanhos mais encontrados variaram segundo as classes: inferiores a 0,5mm e entre 0,5 - 1mm; sendo que o tamanho entre de 1 - 5mm foi encontrado em menor abundância (Huang et al., 2020). Na Mongólia, no rio Hovsgol, os tamanhos apresentados também se dividiram em três categorias: 0,355–0,999 mm; 1–4,749 mm; e superiores a 4.75 mm. De acordo com esse estudo, as fibras foram de maior abundância nas classes 1–4,749 mm; 0,355–0,999 mm e por último, superiores a 4.75 mm. Nos fragmentos, a classe mais abundante foi 0,355–0,999 mm, seguida da 1–4,749 mm e finalmente superiores a 4.75 mm (Free et al., 2014). No rio Wei, na China, foram observados desde os tamanhos inferior a 0,5mm até 5mm (Ding et al., 2019).

2.6.2. Microplásticos em amostras de sedimentos

O sedimento é considerado o reservatório final dos microplásticos (Hurley et al., 2018), incluindo os sedimentos de recolhas de praia até ao fundo do rio.

Ao permitir a comparação com diferentes estudos realizados em amostras de sedimento, valores semelhantes de abundância foram encontrados: entre 11-234 partículas.kg⁻¹ no rio Taihu, China (Su et al., 2016); entre 15-320 partículas.kg⁻¹ na praia da barra, Aveiro (Chouchene et al., 2020); entre 16-145 partículas.kg⁻¹ na praia da península da baixa califórnia, México (Piñon-Colin et al., 2018); e 25-53 partículas.kg⁻¹ numa praia da Polónia (Graça et al., 2017).

Fibras e fragmentos foram os tipos mais dominantes segundo Blair et al., 2019 e Horton et al., 2017. As fibras são o tipo mais frequente segundo os estudos. (Chouchene et al., 2020; Frias et al., 2016; Lots et al., 2017; Stolte et al., 2015; Graça et al., 2017; Piñon-Colin et al., 2018).

No entanto, também houve estudos onde outros tipos, como pellets e esferas, foram mais dominantes que as fibras e os fragmentos (Prata et al, 2020; Godoy et al., 2020).

A composição dos microplásticos encontrados foram maioritariamente PP e PE (Singh et al., 2021, Klein et al., 2015, Lin et al., 2018, Lares et al., 2018, Sruthy and Ramasamy, 2017, Huang et al., 2021). PET também foi encontrado (Stolte et al., 2015).

As cores mais presentes segundo os estudos são: transparente (Chouchene et al., 2020; Stolte et al., 2015); preto (Chouchene et al., 2020; Lots et al., 2017); e azul (Lots et al., 2017).

Segundo Huang et al, 2020, os tamanhos encontrados foram maioritariamente inferiores a 0,5 mm. No rio Wei, na China, os tamanhos observados abrangeram os tamanhos inferiores a 0,5mm até 4mm (Ding et al., 2019).

2.7. Métodos de tratamento de microplásticos

2.7.1. Recolha

Para as amostras de água e de sedimentos existem diversas metodologias de amostragem.

A mais comum é usar uma rede de superfície, como uma rede de neuston ou uma rede manta, para recolher microplásticos flutuantes. Apresentam uma malha fina fixada a uma estrutura metálica rectângular. O tamanho da abertura da malha da rede pode variar, sendo a mais utilizada de 333 μm (GESAMP, 2019).

Relativamente ao tempo e velocidades de arrasto, a rede deve ser mantida entre 15 a 30 minutos submersa, geralmente não ultrapassando este intervalo. A velocidade deverá ser constante, aproximadamente de 2 nós. A rede deverá estar posicionada de um dos lados da embarcação e mantida afastada, de modo a evitar a esteira. Caso a rede de amostragem seja colocada na parte traseira, a sua distância da embarcação deverá aumentar. Todas estas precauções evitam que a amostragem seja imprecisa (GESAMP, 2019).

As vantagens associadas à utilização destes métodos, é a sua fácil utilização quer em pequenas ou grandes embarcações; e permite que a embarcação não esteja parada, mas sim em movimento. As limitações são as seguintes (Viršek et al.,2016):

- a utilização depende das condições climatéricas,
- é necessário ter cuidado a minimizar para contaminação do recipiente de amostragem,
- o equipamento apenas funciona quando o fluxómetro (equipamento que se utiliza para determinar o volume de água filtrada) e a estrutura estiverem completamente imersas,

- e a velocidade e o tempo de reboque devem ser limitados para evitar a colmatção da rede.

Relativamente às amostras de sedimento, a sua recolha em comparação com as amostras de água, pode ser mais exigente e depender de mais recursos e esforço, conforme a profundidade a que se vai realizar (GESAMP., 2019).

Existem, assim, três métodos de recolha de sedimento superficial (Frias et al., 2016, Bakir et al., 2020):

- através de dragas,
- recorrendo a mergulhadores
- utilizando redes de arrasto de fundo em navios

O método de recolha de sedimento nas praias, segundo Prata et al., 2020 e Antunes et al., 2018, é realizado com recolha superficial de 2 cm da camada superior da superfície da areia, com recurso a pás/colheres de metal.

2.7.2. Digestão

A digestão é um método de separação que permite isolar os microplásticos, partindo da matéria orgânica da amostra, auxiliando na posterior identificação e caracterização dos polímeros. O método da digestão pode ser realizado com diversos tipos de produtos químicos: oxidativos, ácidos, alcalinos/básicos e enzimáticos (GESAMP., 2019). Relacionado com o tipo de digestão optado, também difere o agente utilizado, variando entre o Peróxido de hidrogénio (H_2O_2), Ácido clorídrico (HCl), Hidróxido de sódio (NaOH), Hidróxido de potássio (KOH), entre outros (Cutroneo et al., 2020; Zhu et al., 2019).

A digestão oxidativa é utilizada com o reagente H_2O_2 com ferro ferroso como catalisador, para assim remover o material orgânico natural. Durante este processo, poderá ser preciso aumentar a concentração de H_2O_2 para se atingir o objetivo (Masura et al., 2015). Este processo resulta de uma reação exotérmica e chega a atingir temperaturas de 70°C. Segundo Munno et al. 2018, Hurley et al. 2018, estes descobriram que tais temperaturas podem levar à perda de alguns tipos de partículas microplásticas. Por este motivo, recomenda-se realizar esta digestão num ambiente de temperatura controlada ou reduzida (através do uso de um banho de gelo).

A digestão ácida foi apontada por muitos estudos como ineficiente no que diz respeito à remoção de matéria orgânica, como também origina a destruição de alguns polímeros. Normalmente é usado um ácido mineral forte (HNO_3 , H_2SO_4), controlado por um período de tempo à temperatura ambiente (GESAMP., 2019).

A digestão alcalina utilizando uma base forte, como o KOH, acaba por ser um processo mais rápido, barato e geralmente menos prejudicial quando se compara o impacto nos polímeros (Dehaut et al., 2016). No entanto Qiu et al., 2016, identifica que ainda acontecem danos.

Por último, a digestão enzimática é mais utilizada na digestão de organismos. É um processo mais extensivo, que envolve várias etapas, o que o torna mais dispendioso e menos eficiente (Piarulli et al., 2019).

2.7.3. Separação densimétrica

Os plásticos apresentam densidades específicas com base no tipo de polímero. Sendo assim, é utilizado o método de separação por densidade. Existem várias técnicas de extração aplicadas. A extração que apresenta uma taxa de recuperação melhor numa única etapa, é utilizando o instrumento SMI, descrito por Imhof et al. (2012). Este apresenta três compartimentos principais, feitos de aço e as suas conexões revestidas por O-rings de viton. O recipiente de sedimentos onde se depositam os sedimentos; o "standpipe" onde permanecem os microplásticos que se elevaram e no meio uma câmara divisora com válvula de esfera, que permite o vácuo após o processo de separação estar completo. Existem ainda versões mais simples deste dispositivo como por exemplo a descrita por Coppock et al., 2017, usadas neste estudo.

As soluções de separação mais utilizadas, e o seu valor de densidade, são:

- Cloreto de sódio (NaCl) com $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (Hidalgo-Ruz et al. 2012);
- Politungstato de sódio (PST) com $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ (Hidalgo-Ruz et al. 2012);
- Iodeto de sódio (NaI) com $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ (Claessens et al. 2013);
- Cloreto de zinco (ZnCl_2) com a maior densidade, apresentando um valor de $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$ (Imhof et al. 2012).

O cloreto de sódio é usado em muitos estudos (Cutroneo et al., 2020; Gago et al., 2018; Prata et al., 2019) devido a ser um material barato, ecológico, permitindo que os polímeros de baixa densidade se separem. No entanto, devido a ser uma solução de baixa densidade, não é adotada por todos os estudos, pois, por exemplo, não permite a separação de polímeros mais densos como PVC ou PET.

O cloreto de zinco, embora corrosivo, tem sido muito aplicado pois apresenta uma densidade superior, e é apontado como uma solução que permite uma melhor flutuação e separação dos polímeros de menor e maior densidade. Por motivos financeiros e ambientais, recomenda-se a reciclagem da solução de cloreto de zinco.

2.7.4. Caracterização

A caracterização dos microplásticos começa pela caracterização visual. No entanto, esta não deve ser a única aplicada porque é bastante difícil identificar partículas inferiores a

500 μm , e por outro lado, não permite determinar a origem do polímero (Hidalgo-Ruz et al. 2012).

As técnicas para a identificação e caracterização de polímeros podem dividir da seguinte forma:

- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR ou μ -FTIR em transmitância ou em reflectância total atenuada (ATR-FTIR));
- Espectroscopia micro-Raman (μ -RAMAN);
- Espectrometria de massa por cromatografia gasosa de pirólise (Py-GCMS).

Das técnicas citadas, recomenda-se o uso de ATR-FTIR ou micro-FTIR, pois são relativamente mais económicas e as mais utilizadas (Gago et al., 2018). No entanto, a técnica ATR-FTIR é demorada, pois os microplásticos são analisados um a um (Cutroneo et al., 2020).

É importante salientar que o Py-GCMS fornece resultados em massa e não em número de partículas, além de destruir permanentemente a amostra. Portanto, deve ser utilizada como técnica complementar ao processamento de microplásticos, utilizada em último lugar. Micro-RAMAN também pode ser uma técnica destrutiva, a menos que a energia de excitação seja baixa.

3.1. Área de Estudo

A área de estudo selecionada foi uma seção do Rio Mondego. Com um comprimento de 258,3 km, o Rio Mondego é o maior rio português, nascendo na Serra da Estrela e termina na sua foz, no oceano Atlântico, perto da cidade da Figueira da Foz. Este percorre toda a região do centro do país e por isso todo o seu curso é inteiramente localizado em Portugal, nos distritos de Viseu, Guarda e Coimbra.

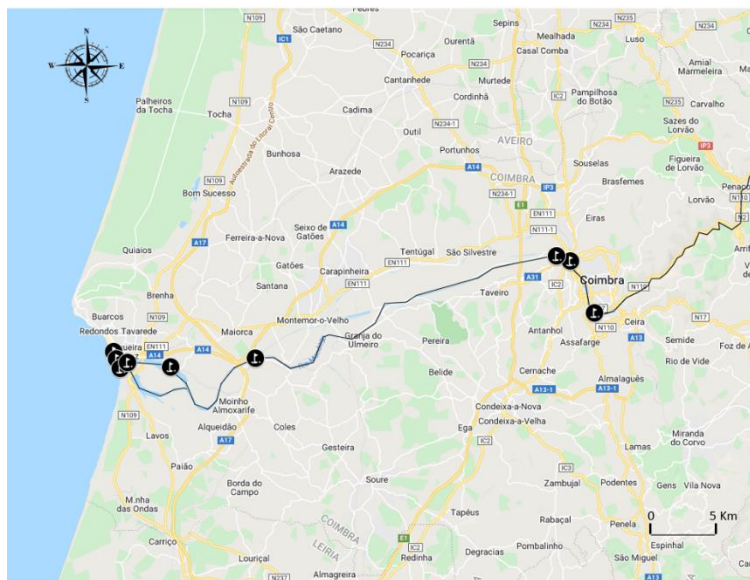


Figura 3.1. Localização da área de estudo, curso do Rio Mondego, com identificação de cada local de amostragem (extraído de Google Maps).

A zona estuarina do rio, localizada no concelho da Figueira da Foz, apresenta uma bifurcação que divide o rio em dois braços, com características hidrográficas muito distintas. O braço norte é mais profundo comparativamente ao braço sul (4 a 8 metros versus 2 a 3 m, em preia-mar) e recebe o caudal fluvial do Rio Mondego, que é controlado pela Açude-Ponte de Coimbra e pelas afluições dos rios Ega, Arunca e Foja, sendo a sua batimetria variável junto à embocadura do estuário, face à frequência da execução de dragagens no canal de navegação dos portos comercial e de pesca, ficando mais homogénea na zona a montante da ponte da Figueira da Foz (Duarte et al., 2008).

O estuário do rio (40°08' N, 8°50' W) apresenta um fluxo variável, segundo a estação do ano, mas o seu fluxo médio anual é de $270 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Não só o estuário, mas o Rio Mondego

pela sua extensão e localização privilegiada, sofrem a presença da pressão humana, proveniente das atividades como o tráfego marítimo e a pesca.

A região do Baixo Mondego é composta por 10 concelhos, sendo caracterizada pelas terras férteis do vale do Mondego, pela paisagem da serra e as planícies aluvionares, onde os solos são férteis e de baixo relevo, permitindo estar associado a essa região a grande produção de arroz. Como consequência, é comum o uso de fertilizantes para controlar as pragas, e que o destino final é o rio. A complementaridade dos recursos naturais e a sua posição geográfica favorável com boas acessibilidades às duas grandes zonas (Lisboa e Porto) contribuem para a ocupação humana, principalmente jovem. Estas condições favoreceram um grande crescimento que atraiu as empresas para se fixarem na área, permitindo assim criar um pólo de indústrias, baseados no setor de papel, material de construção e educação, saúde e cultura, entre outras. Em consequência formou-se um perfil bastante diversificado de setores, com alta intensidade tecnológica, que transmite muito valor à região (AMBM, 2018).

Mais concretamente, as empresas pesquisadas foram todas aquelas que se relacionam com a produção ou o uso de plástico, empresas de gestão de resíduos, reciclagem de plástico e borrachas, produtores e recauchutagem de borracha, empresas de construção civil, fontes agrícolas e ETARs. Sendo assim, há uma relação entre os polímeros encontrados no rio e o que as empresas emitem.



Figura 3.2. Localização das diferentes tipologias de empresas situadas perto das estações de amostragem (fabricantes, fornecedores e reciclagem de plásticos, gestão de resíduos, empresas de construção civil, ETARs e fontes agrícolas) (Fonte: Google Maps).

Os fatores da densidade populacional e o número de empresas presentes em cada concelho também foi necessário analisar pois vão estar diretamente relacionados com os resultados obtidos.

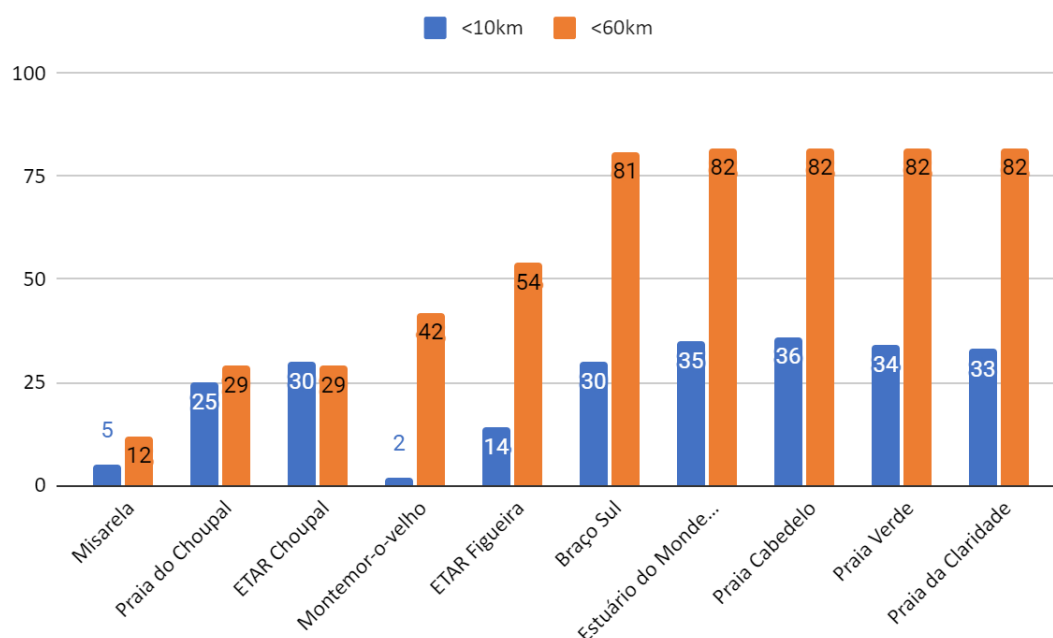
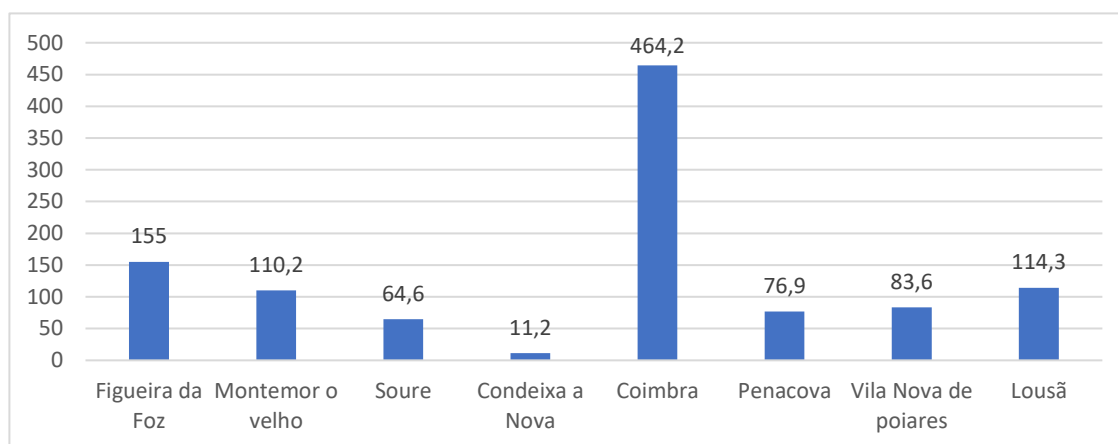


Figura 3.3. Densidade populacional e número de empresas distanciadas de 10 km e 60 km das estações de amostragens (extraído de Pordata, 2019)

Conseguimos perceber que há uma maior densidade populacional no concelho de Coimbra, seguido pelo concelho da Figueira da Foz. O número de empresas de plástico é associado à densidade populacional de cada concelho. Sendo assim, temos dois grandes aglomerados de empresas: um dentro do concelho de Coimbra, que inclui as estações de amostragem Praia choupal e ETAR choupal, e outro perto da foz do rio, dentro do concelho da Figueira da Foz, que inclui as estações Foz Mondego, Praia Cabedelo, Praia Verde e Praia da Claridade.

3.2. Recolha de Amostras

A recolha das amostras utilizadas neste estudo foi realizada nos anos 2020/21, nos períodos de verão (09/07/2020) e inverno (26/02/2021), de modo a comparar e analisar a presença de microplásticos em condições ambientais contrastantes.

Foram definidos 10 pontos de amostragem designados como se segue e representados (figura 3.4 e pela tabela 3.1):

- (1) Misarela (MI),
- (2) Praia Choupal (PCh),
- (3) ETAR Choupal (ECh),
- (4) Montemor-o-velho (MO),
- (5) ETAR Figueira (EF),
- (6) Foz Mondego (FM),
- (7) Braço Sul (BS),
- (8) Praia Verde (PV),
- (9) Praia da Claridade (PCI)
- (10) Praia do Cabedelo (PC).

Utilizaram-se os locais de amostragem para coletar tanto amostras de água como de sedimento. A seleção destes locais teve em consideração, principalmente, o critério de localização de zonas industriais e empresariais e por serem locais acessíveis de executar a amostragem.



Figura 3.4. Localização das estações de recolha das amostras de água e de sedimentos (extraído de: Google Maps)

Tabela 3.1. Coordenadas GPS dos locais e tipo das amostras recolhidas

Pontos de Amostragem	Coordenadas	Tipo de Amostras
Misarela (MI)	40.178966, -8.417483	Água e Sedimento
Praia Choupal (PCh)	40.217121, -8.441059	Água e Sedimento
ETAR Choupal (ECh)	40.220917, -8.451861	Água
Montemor (MO)	40.146563, -8.738231	Água e Sedimentos (Barco)
ETAR Figueira (EF)	40.141104, -8.816082	Água e Sedimentos (Barco)
Foz Mondego (FM)	40.145540, -8.864930	Água (Barco)
Braço Sul (BS)	40.144036, -8.856461	Água e Sedimentos (Barco)
Praia Verde (PV)	40.146827, -8.866275	Sedimento
Praia da Claridade (PCl)	40.152166, -8.869651	Sedimento
Praia do Cabedelo (PC)	40.140127, -8.863256	Sedimento

Os locais escolhidos foram bastante heterogêneos de forma a obter uma amostra diversificada. Em relação às praias, teve-se a preocupação de ter em conta a frequência de visitantes e a sua ocupação. Em relação aos restantes locais, procurou-se escolher locais de diferentes freguesias, permitindo que exista uma diferença da densidade populacional e do tipo de empresas, ao longo do rio. Mais concretamente, foi selecionado o braço norte do Rio Mondego, sendo este aquele de maior extensão e, portanto, o que transporta um maior número de partículas. No entanto, o rio também apresenta um braço sul (7), sendo necessário incluí-lo na amostragem, pelo ponto de amostragem BS. Deste modo, incluir ambos os cursos permitem um melhor estudo do rio.

O método adotado foi baseado no protocolo indicado em Gago et al., 2019 para as amostras de água e Frias et al., 2018 para as amostras de sedimento.

3.2.1. Amostras de água

Foram selecionados sete locais para recolher amostras de água, e em cada local foram realizadas três réplicas. No entanto, para a recolha das amostras não se procedeu sempre da mesma forma. Em quatro destes locais, para a amostragem recorreu-se a um barco devido não ser possível recolher as amostras de outra maneira. Nos restantes três locais, o acesso dispensou o recurso ao barco, pois era possível realizar a sua extração perto de estradas,

dentro da freguesia de Coimbra. Para todas as campanhas verificou-se previamente o nível das marés de modo a facilitar a logística.

Para recolher as amostras foi utilizada uma rede de plâncton com uma malha de 150 μm , e uma abertura circular de aço inoxidável com 40 cm de diâmetro. O tempo e a velocidade de arrasto foram variáveis para cada estação. Nas estações Mo, EF, BS e FM as recolhas foram realizadas com barco em arrasto superficial, à velocidade constante de 2 nós durante 3 minutos. Nas estações MI, PCh e ECh as amostras foram recolhidas da margem mantendo a abertura da rede sempre submersa durante 3 minutos e anotando a velocidade do caudal em cada local. A velocidade do caudal para as estações MI, PCh e ECh registou valores de 0,08m/s, 0,86m/s e 0,12m/s, respetivamente, no verão. De Inverno, os valores foram de 0,8m/s, 0,37m/s e 0,29m/s, respetivamente. A amostra retida no copo coletor da rede, foi vertida para um frasco de vidro, e posteriormente congelada.

3.2.1. Amostras de sedimento

O sedimento foi recolhido através de uma draga nas estações Mo, EF, FM e BS. Nas restantes (PV, PCI e PC), como foram realizadas em praias, o método de amostragem foi diferente, realizando-se a recolha utilizando pá e balde.

As amostras de sedimento, das estações PV, PCI e PC, foram recolhidas em três espaços distantes, de modo a diferenciar a recolha de amostras, entre a linha da maré baixa e a da maré alta, sendo esta facilmente visualizada na areia pelo rasto de detritos trazidos pelo mar. Para a recolha deste tipo de amostras foi preciso ter em conta o nível da maré, sendo necessário estar em maré baixa, pois só assim é que se avistava a linha de detritos.

Foram colhidas 3 réplicas de sedimento superficial até à profundidade aproximada de 1-2 cm, a partir de quadrados de 25X25 cm. Para o efeito utilizou-se uma pá metálica tendo as amostras sido colocadas num recipiente de metal, fechado e congelado à chegada ao laboratório.

3.3. Processamento laboratorial

As amostras de água e sedimento, antes de serem analisadas, passaram por um processo de preparação e tratamento diferenciado. A única constante nos dois processos foi a filtração de controlo, cujo objetivo consistiu em eliminar a contaminação de outras partículas.

3.3.1. Amostras de água

As amostras recolhidas, segundo o nível de matéria orgânica presente, foram colocadas em copos de precipitação ou divididas para facilitar o processo de digestão dessa matéria.

Para a digestão, preparou-se uma solução de KOH a 10%, através da diluição de 100 g de KOH em 1 L de água MilliQ® filtrada. Esta solução foi coberta por uma caixa de petri, para evitar contaminação aérea.

O volume introduzido da solução de KOH a 10% cumpriu a proporção 3:1 do volume da amostra recolhida. O tempo de digestão variou entre 24h a 120h, permitindo assim uma eliminação eficiente da matéria orgânica.

A solução foi filtrada com recurso a uma bomba de vácuo Millipore®, sobre filtros de microfibras de vidro, (diâmetro 47 mm e 1,2 µm de poro). Os filtros assim obtidos foram observados à lupa para detecção, caracterização e análise de potenciais microplásticos.

Todo o material usado, especialmente entre cada amostra foi lavado e passado por água destilada filtrada para evitar a contaminação.

3.3.2. Amostras de sedimento

As amostras de sedimento foram submetidas a um processo de secagem a 60 °C, durante 24 ou 48 h, até peso constante, das quais se retiraram-se 3 réplicas de 50g. Em todas as réplicas foi adicionado 150 ml de peróxido de oxigénio (H₂O₂), aplicando a razão de 3:1 do volume de amostra. Para homogeneizar a amostra, usou-se uma vareta de vidro, com o cuidado de não tocar no fundo do copo de precipitação. Teve-se esta preocupação para não influenciar a amostra, pois qualquer contacto pode fragmentar os MPs existentes, em especial as fibras. Após 24 horas, procedeu-se à separação por densidade usando uma solução de ZnCl₂ a 10% (1.5 g.cm⁻³), e um dispositivo especial para isolamento de microplásticos de sedimentos (SMI).



Figura 3.5. Sistema para isolamento de microplásticos (SMI) - permite uma rápida decantação das partículas que são separadas do sedimento pelo fecho da válvula. Material: tubo acrílico, válvula PVC (Coppock et al., 2017).

Depois da adição de $ZnCl_2$ à amostra, a solução foi agitada durante 5 minutos mantendo uma velocidade constante de 1,5 rpm. Para libertar as bolhas de ar que se poderiam acumular no fundo, aumentou-se a velocidade do agitador até à velocidade 3 por um período de 1 segundo. De seguida, a amostra ficou em repouso durante 2 horas para que os microplásticos presentes ascendam à superfície, após o que é fechada a válvula e ocorre a separação.

Recorrendo a uma bomba de vácuo Millipore® procedeu-se então à filtração da solução de separação, sobre filtros de fibra de vidro de malha $1,2\mu m$, que foram guardados em caixas de petri fechadas, para posterior detecção, caracterização e quantificação dos microplásticos presentes.

Por fim, todo o material foi lavado com detergente e enxaguado com água destilada filtrada, de modo a prevenir a contaminação. Teve-se a preocupação de lavar a válvula da esfera do SMI devido a ser um local mais propício para a retenção de pequenas partículas.

3.4. Detecção, caracterização e quantificação

A identificação das partículas presentes nos filtros foi realizada com uma lupa estereoscópica Leica Mz125. Todos os filtros foram examinados e as partículas classificadas segundo a sua tipologia (fibra, pellet, fragmento, filme, esfervite, espuma e microsfera). Foram registadas as suas dimensões e cores. A medição realizou-se através da utilização do software Image J®, programa de computador de domínio público, destinado a processamento de imagens. Após se analisar um local de amostragem, o respectivo branco era também analisado com o intuito de avaliar a contaminação aérea.

A caracterização dos polímeros presentes nos microplásticos realizou-se por espectroscopia no infra-vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no modo de refletância total atenuada (ATR). No entanto, nas fibras de dimensões inferiores à capacidade de leitura do FTIR (na faixa de $0,01$ a $0,3\mu m$) recorreu-se a um espectrómetro μ -FTIR (Spotlight 200i Microscope System), equipado com um detector MCT para coletar espectros com uma abertura de microscópio de $100\mu m \times 100\mu m$, usando uma apodização forte de Norton-Ber. Estas análises foram efetuadas no Instituto Hidrográfico (IH, Agência da Marinha Portuguesa).

Segundo recomendação de Hanke et al. (2013), uma subamostra de 10% do total de cada filtro foi retirada e analisada pelo FTIR, de modo a permitir conhecer que tipo de polímeros são encontrados.

Os espectros mostrados resultam de combinação da melhor de três leituras realizadas para cada microplástico, e não apresentam correções. Todos os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente em modo de reflectância com resolução de 4 cm^{-1} e intervalos de número de onda de 1 cm^{-1} , dentro do intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , acumulando 4 varreduras.

Uma varredura de fundo foi realizada antes de qualquer série de análise. Por fim, para identificar o polímero, foi comparado o espectro obtido com uma base de dados de polímeros de plástico, para confirmando o resultado através de cada banda característica. Os resultados foram aceites para um nível de correspondência entre espectros superior a 90%, apresentados na tabela 3.2 (ver anexos).

3.5. Controlo e avaliação da contaminação

Devido à presença de partículas e fibras no meio ambiente é fundamental mitigar a contaminação o máximo possível dentro e fora do laboratório (Dris et al., 2017).

Assim sendo, fibras de algodão e lã ou mesmo cabelos humanos podem ser encontrados nas amostras, provindos dos seres humanos e da sua roupa, que podem contaminar as amostras (Torre et al., 2016).

Desta forma, todo o material usado na recolha de amostras e usado no laboratório é foi lavado com água destilada filtrada; os objetos utilizados foram maioritariamente de vidro e metal, evitando assim o plástico; e mantêm-se as amostras sempre que possível cobertas. Assim, quer a contaminação proveniente dos materiais usados quer a contaminação aérea é a mínima possível (Woodall et al., 2015). Outra preocupação para evitar a contaminação aérea consiste na utilização de filtros brancos humedecidos com água destilada filtrada em caixas de petri, para verificar se durante o procedimento laboratorial houve partículas ou fibras que se depositaram a partir do ar (Wesch et al., 2017).

As concentrações totais de MP nas amostras de água e sedimento são corrigidas, caso se detete contaminação, através da presença de MP nos filtros de controlo.

3.6. Tratamento estatístico

O tratamento estatístico dos dados foi realizado no programa STATISTICA (Versão 11) recorrendo ao teste não paramétrico Kruskal-Wallis. A decisão de usar um teste não paramétrico foi tomada após se verificar que os dados não seguiam uma distribuição normal. O teste utilizado permite determinar se existem diferenças significativas entre as medianas de grupos independentes. Sendo assim, aplicou-se o teste em relação à abundância, considerando individualmente cada tipo de amostragem (água e sedimento) para os dois períodos do ano escolhidos. Nas amostras de água a abundância de microplásticos de cada amostragem foi calculada dividindo a quantidade de microplásticos determinada pelo volume da amostra, enquanto que nas amostras de sedimento pelo peso seco da amostra.

A análise de resultados focou-se no valor de p (p-value) com o objectivo de concluir sobre a existência de diferenças significativas.

Deste modo, tendo como referência o valor de $\alpha = 0,05$, considerou-se o seguinte:

- Se P-value > 0,05, então não existem diferenças significativas
- Se P-value < 0,05, então existem diferenças significativas

Por outro lado, aprofundou-se a análise de resultados sempre que o resultado de um teste de Kruskal-Wallis foi significativo, no sentido de perceber quais os grupos que afectam o resultado de forma significativa. Em consequência, realizou-se o Teste de Dunn que permitiu identificar quais os grupos em que essas diferenças se destacam. As tabelas vão ser apresentadas na seção dos anexos (tabela 3.3;3.4;3.5 e 3.6).

A análise dos resultados dos MP encontrados foi realizada considerando diferentes categorias:

- Abundância,
- Tipologia,
- Análise FTIR,
- Cor,
- Tamanho.

Tanto para o inverno como para o verão, relativamente à recolha das amostras de água, verifica-se que há menos pontos de amostragem apresentados, pois recolheram-se exclusivamente amostras de sedimento em três estações (Praia cabedelo, Praia verde e Praia da clareza). No que diz respeito às amostras de sedimento não se efectuou recolha nos pontos de amostragem de ETAR Choupal e Foz Mondego, pois foram realizadas no centro do leito do rio.

4.1. Abundância

4.1.1. Amostras de água

Os valores apresentados representam a abundância das amostras de água (figura 4.1). Resultam de uma média entre as três réplicas realizadas para cada estação de amostragem.

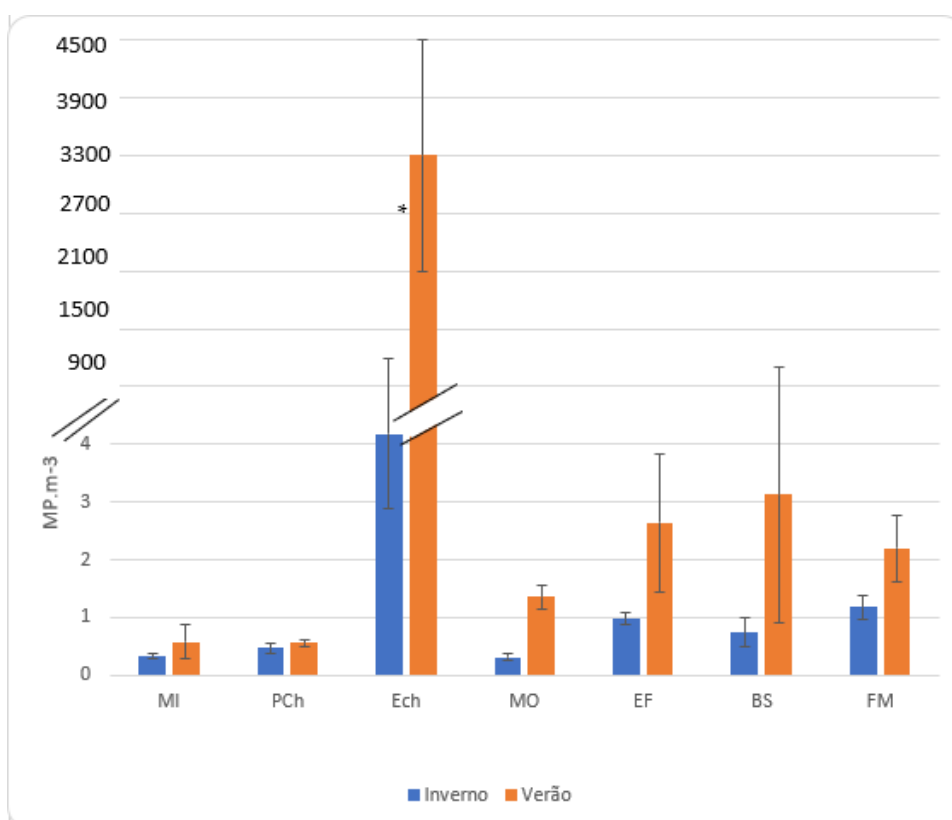


Figura 4.1. Abundância sazonal de MP (MP.m⁻³), média \pm desvio padrão, nas amostras de água ao longo das estações de amostragem no Rio Mondego; (*) valor atípico (Abundância em ECh no verão: 2674 MP.m⁻³).

Em relação aos MPs na água no inverno, verificaram-se valores entre 0,32 MP.m⁻³ até 4,98 MP.m⁻³, atingindo o seu mínimo em dois pontos de amostragem (Misarela e Montemor-o-velho) e o máximo no ponto de amostragem ETAR Choupal. A distribuição dos valores incide essencialmente no intervalo entre 0,32 MP.m⁻³ e 1,18 MP.m⁻³.

No verão, os valores variaram entre 0,58 MP.m⁻³ e 2673,61 MP.m⁻³, atingindo o seu mínimo em Praia do Choupal e o máximo em ETAR Choupal. A distribuição dos valores incide essencialmente no intervalo entre 0,58 MP.m⁻³ e 2,54 MP.m⁻³.

Conforme a figura 13, no inverno, a distribuição espacial dos MPs manteve-se constante ao longo dos pontos de amostragem analisados. Apenas surgiu um aumento abrupto, no ponto de amostragem ECh, onde se registou o seu máximo de abundância. O mesmo

acontece para o verão. Também é possível observar que existem diferenças significativas ($p < 0,05$), quando se compara ECh a outros pontos de amostragem. No período de verão, existem diferenças significativas entre os pontos ECh e MI, assim como entre os pontos ECh e PCh. No período de inverno, existem diferenças significativas entre os pontos ECh e MI, assim como entre os pontos ECh e MO.

Resumindo, as médias de abundância encontradas em MI e PCh pertencem à mesma ordem de grandeza, quando se comparam os dados de inverno e verão.

Partindo desses pontos de amostragem até à foz do rio, verifica-se uma alteração considerável entre verão e inverno, com um aumento de abundância no verão.

4.1.2. Amostras de sedimento

Os valores apresentados representam a abundância das amostras de sedimento (figura 4.2.). Resultam de uma média entre as três réplicas realizadas para cada estação de amostragem.

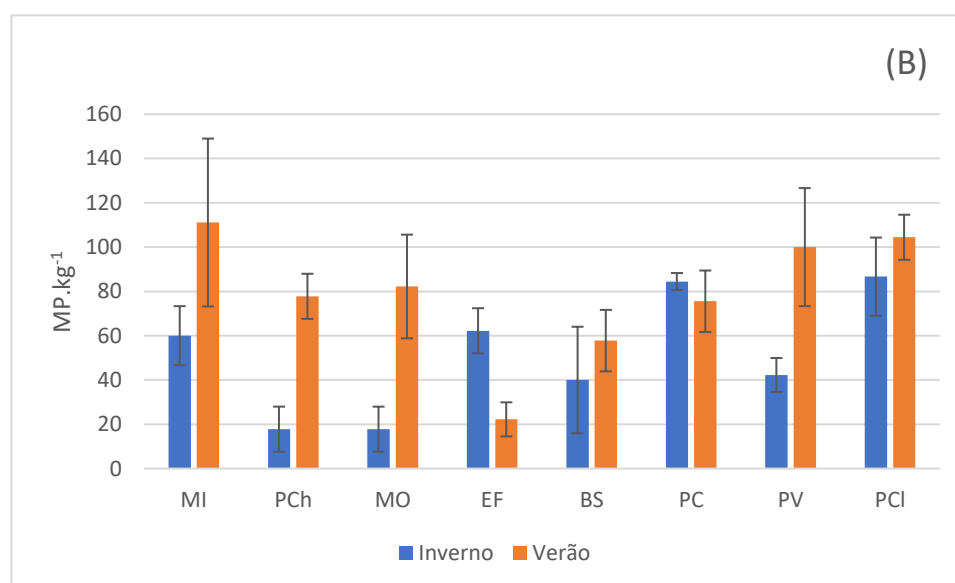


Figura 4.2. Abundância sazonal de MP (MP.kg⁻¹), média \pm desvio padrão, nas amostras de sedimento ao longo das estações de amostragem no Rio Mondego, organizadas de montante para jusante.

Os valores de MPs nos sedimentos, no inverno, variaram entre 17,78 MP.kg⁻¹ e 108,89 MP.kg⁻¹, sendo o valor mínimo observado em Montemor-o-Velho e o máximo na Praia do Cabedelo.

No período de verão os valores variaram entre 22,22 MP.kg⁻¹ e 140 MP.kg⁻¹, sendo o mínimo verificado na ETAR da Figueira da Foz e o máximo em Misarela.

A figura 14 revela que no inverno, a distribuição espacial dos MP não manteve uma tendência, oscilando de estação para estação. No entanto, há uma ligeira diminuição nas

estações de MI, PCh e MO; verificando-se uma possível tendência de um aumento ligeiro de abundância até à foz, partindo de EF. Contudo, nos pontos de amostragem de BS e PV mostraram uma abundância inferior à de EF, evidenciando uma quebra nesta tendência.

No verão, constatou-se uma diminuição de abundância em Misarela, Praia Choupal, Montemor-o-velho e ETAR Figueira. Relativamente aos pontos de amostragem mais perto da foz, verifica-se um aumento de abundância.

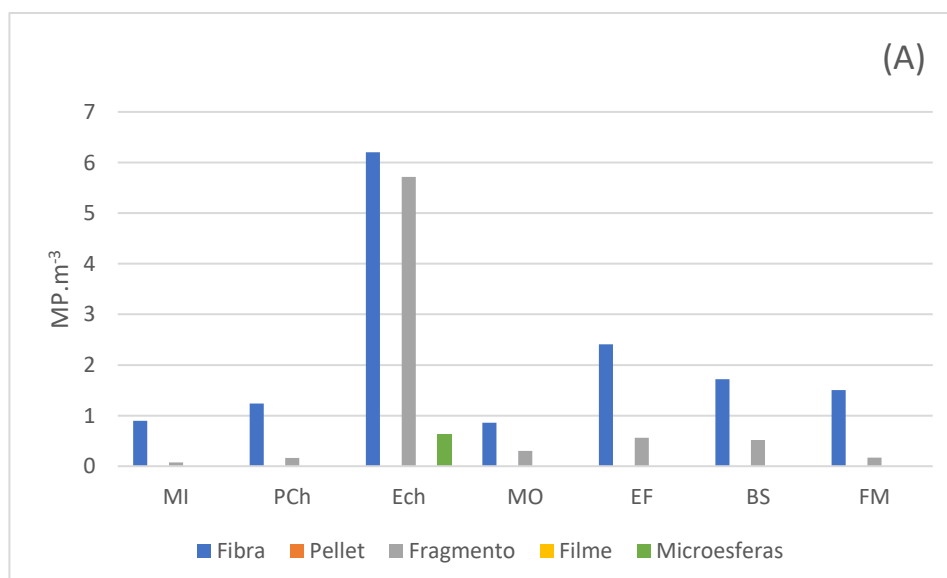
Em resumo, as médias de abundância encontradas nos sedimentos no verão foram sempre superiores às encontradas no inverno, com excepção do observado em EF e PC. Não se verificaram diferenças significativas ($p > 0,05$) nas amostras de sedimento.

4.2. Tipologia

Nem todas as cinco tipologias de partículas foram observadas nas amostras de água e sedimento. As fibras e os fragmentos são as mais relevantes pois aparecem em maior número. A ocorrência e abundância de cada tipo de partículas estão relacionadas com a estação de amostragem.

4.2.1. Amostras de água

Os valores apresentados representam a abundância dos tipos encontrados nas amostras de água (figura 4.3) para o inverno e verão.



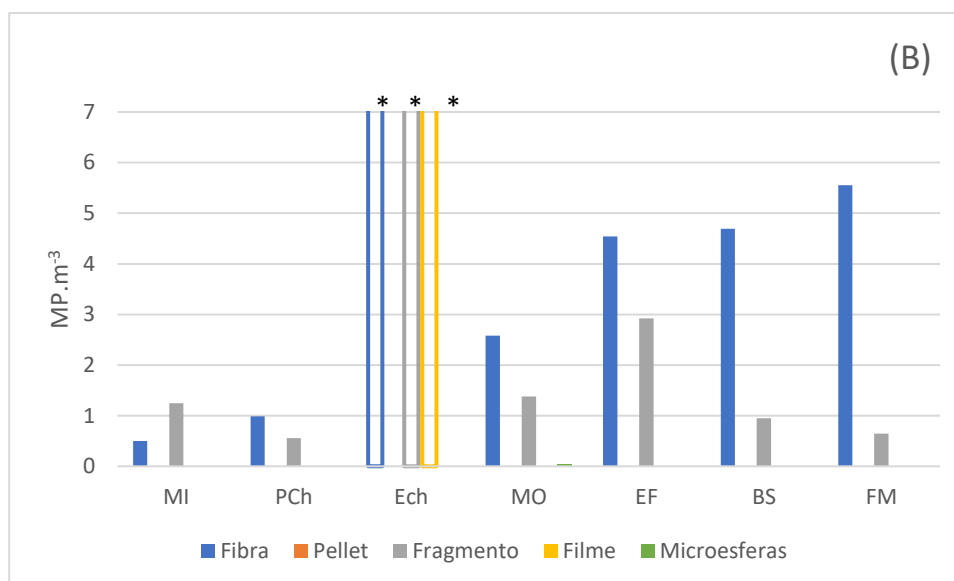


Figura 4.3. Abundância sazonal de tipos de MP.m⁻³ em amostras água no (A) inverno e (B) verão;(*) valor atípico (Fibras: 5208 MP.m⁻³; Fragmentos: 2604 MP.m⁻³; e Filmes: 208 MP.m⁻³)

Conforme ilustrado na figura 4.3, as amostras de água colhidas no inverno continham mais fibras do que fragmentos. As fibras variaram entre 0,86-6,2 MP.m⁻³, atingindo o seu mínimo em Montemor-o-Velho e o máximo na ETAR do Choupal. Os fragmentos variaram entre 0,07-5,71 MP.m⁻³, atingindo o mínimo na Misarela e o máximo na ETAR do Choupal. Microesferas, em diminuta abundância, foram colhidas na ETAR do Choupal (0,63 MP.m⁻³).

Tabela 4.1. Avaliação da tipologia nas amostras de água no Inverno (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 micropelástico e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Fibra	Pellet	Fragmento	Filme	Microesferas
Média	1,48	0,00	0,75	0,00	0,06
DP	1,84	0,00	1,76	0,00	0,20
Máximo	6,20	0,00	5,71	0,00	0,63
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Nestas amostras apenas se verificaram três tipos de partículas, demonstrado pela tabela 4.1. Em média registaram-se essencialmente fibras com 78,9% (1,48±1,84 MP.m⁻³), fragmentos com 20,4% (0,75±1,76 MP.m⁻³) e em menor abundância microesferas com 0,7% (0,06±0,2 MP.m⁻³).

No verão, na maioria dos pontos de amostragem, as fibras foram mais abundantes do que os fragmentos. As fibras variaram entre 0,5-5208,33 MP.m⁻³ (atingindo o mínimo em Misarela e o máximo em ETAR Choupal) e os fragmentos entre 0,56-208,33 MP.m⁻³ (ocorrendo o mínimo em Praia Choupal e o máximo em ETAR Choupal). Apenas na estação de MI, é que se notaram mais fragmentos (71,43%) do que fibras (28,57%).

Ainda se registaram dois filmes (2,6 MP.m⁻³) em ETAR Choupal e uma microesfera (1,08 MP.m⁻³) em Montemor-o-Velho.

Tabela 4.2. Estatística da tipologia nas amostras de água no verão (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 micropásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

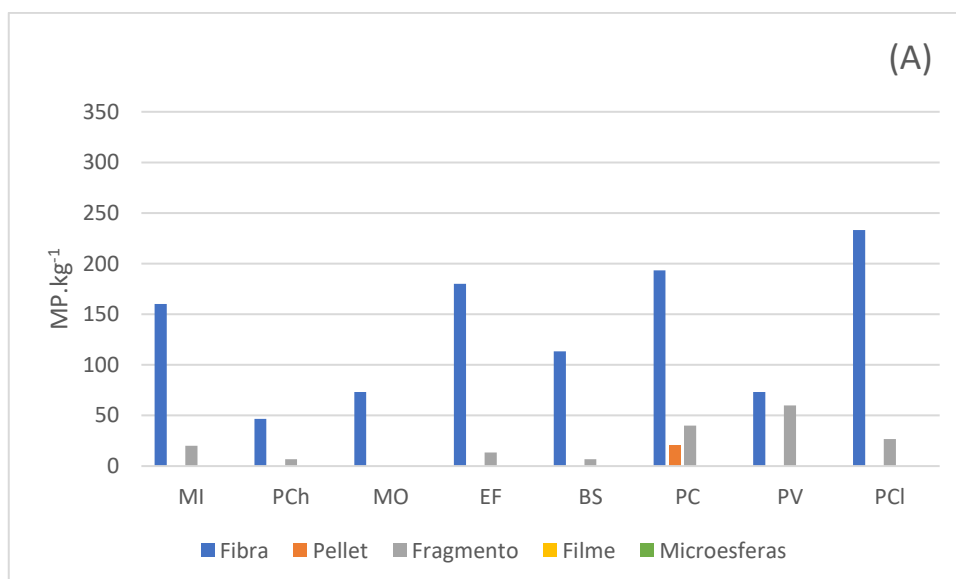
Verão	Fibra	Pellet	Fragmento	Filme	Microesferas
Média	746,74	-	373,12	-	-
DP	1967,38	-	983,80	-	-
Máximo	5208,33	-	2604,17	-	-
Mínimo	0,50	-	0,56	-	-

Verificou-se que esta amostragem continha essencialmente fibras com 65,1% ($746,74 \pm 1967,38 \text{ MP.m}^{-3}$), fragmentos com 34,4% ($373,12 \pm 983,80 \text{ MP.m}^{-3}$) e em menor abundância filmes com 0,4% e microesferas com 0,2% (valores médios e representados na tabela 4.2).

Salienta-se que existem diferenças nas amostras de água quando se relaciona os períodos de inverno e verão. Certos pontos de amostragem, como é o caso de Misarela e Praia Choupal, apresentam maior abundância de fibras no inverno. Verifica-se a partir do ponto de amostragem ETAR Choupal até à foz do rio, as fibras são mais dominantes no verão. Os fragmentos e os filmes apresentam-se sempre em maior abundância no verão. À exceção das fibras a única tipologia que apresentou maior abundância no inverno foi a microesfera.

4.2.2. Amostras de sedimento

Os valores apresentados representam a abundância dos tipos encontrados nas amostras de sedimento (figura 4.4) para o inverno e verão.



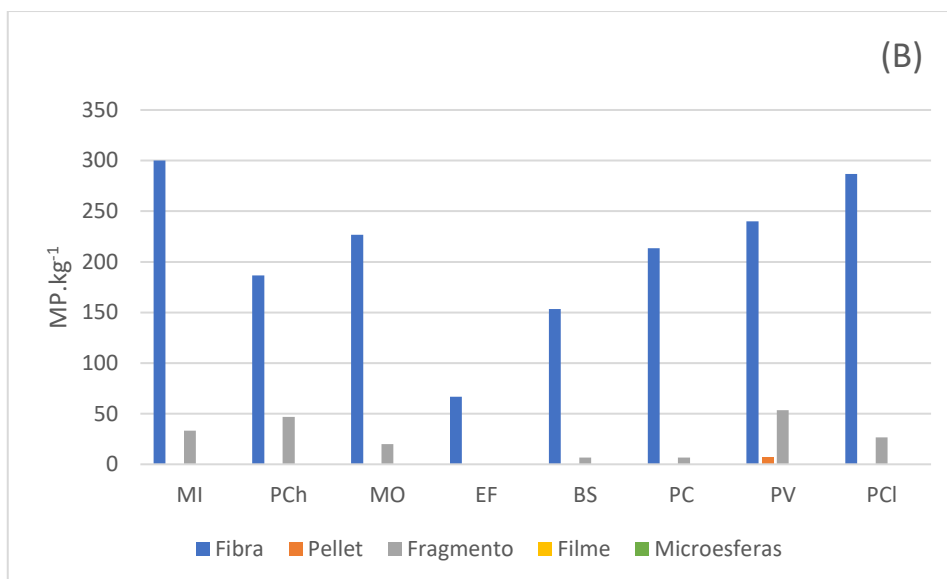


Figura 4.4. Abundância sazonal de tipos de MP.kg⁻¹ em amostras de sedimento no (A) inverno e (B) verão.

Nas amostras de sedimento, verificam-se 3 tipos de MP: fibras, fragmentos e pellets, conforme a figura 4.4. Percentualmente as amostras de sedimento no inverno continham mais fibras do que fragmentos, variando entre 46,67-233,33 MP.kg⁻¹, ocorrendo o mínimo em Praia Choupal e o máximo em Praia da Claridade.

Em relação aos fragmentos, a abundância variou entre 6,67-60 MP.kg⁻¹, atingindo o mínimo em duas estações: Praia Choupal e Braço Sul e o máximo em Praia Verde. Três pellets foram colhidos em Praia do Cabedelo (20 MP.kg⁻¹). Neste ponto de amostragem, em específico, apenas se encontraram três tipos de partículas.

Tabela 4.3. Estatística da tipologia nas amostras de sedimento no Inverno (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Fibra	Pellet	Fragmento	Filme	Microesferas
Média	134,17	-	24,76	-	-
DP	67,18	-	19,52	-	-
Máximo	233,33	-	60,00	-	-
Mínimo	46,67	-	6,67	-	-

Esta amostragem continha, em valores médios, essencialmente fibras com 85,6% (134,17±67,18 MP.kg⁻¹), fragmentos com 13,4% (24,76±19,52 MP.kg⁻¹) e pellets com 1%.

No período de verão, as amostras de sedimento, apresentaram o mesmo perfil do inverno, em que as fibras foram mais abundantes do que os fragmentos. As fibras variaram entre 66,67-300 MP.kg⁻¹, com mínimo em ETAR Figueira e o máximo em Misarela. Para os fragmentos, a abundância variou entre 6,67-53,33 MP.kg⁻¹, atingindo o mínimo em Braço Sul e o máximo em Praia Verde. Também neste período se verificou a presença de um pellet na Praia Verde.

Tabela 4.4. Estatística da tipologia nas amostras de sedimento no verão (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Verão	Fibra	Pellet	Fragmento	Filme	Microesferas
Média	209,17	-	27,62	-	-
DP	75,08	-	18,23	-	-
Máximo	300,00	-	53,33	-	-
Mínimo	66,67	-	6,67	-	-

Especialmente, em média, esta amostragem continha essencialmente fibras com 90,7% ($209,17 \pm 75,08 \text{ MP.kg}^{-1}$), fragmentos com 7,6% ($27,62 \pm 18,23 \text{ MP.kg}^{-1}$) e pellets com apenas 1,7%, pela observação da figura 4.4 e tabela 4.4.

Realça-se a diferença entre as amostras de água nos períodos de inverno e verão. Relativamente aos pontos de amostragem, é de salientar que a estação da ETAR da Figueira da Foz é o que apresenta mais fibras, neste caso em específico, no inverno. Nos restantes, quando nos deslocamos até à foz, as fibras são mais dominantes no verão. A maior abundância de fragmentos no inverno encontra-se em ETAR Figueira, Praia do Cabedelo e Praia Verde. Os pellets apareceram na Praia do Cabedelo, no inverno, e na Praia Verde, no verão.

4.3. Análise FTIR

Como referido anteriormente, apenas uma subamostra de 10% do total de cada filtro foi retirada e analisada pelo FTIR, de modo a permitir conhecer que tipo de polímeros são encontrados. Dos microplásticos selecionadas e analisadas pelo FTIR, nas amostras de água e de sedimentos, verificou-se que 88% das partículas eram polímeros de plástico, enquanto 12% eram fibras de celulose, logo não plásticos.

Para cada espectro obtido, apresenta-se o espectro de referência com a indicação das bandas características, que comparando com os espectros de referência permite identificar o tipo de polímero (Jung et al., 2018).

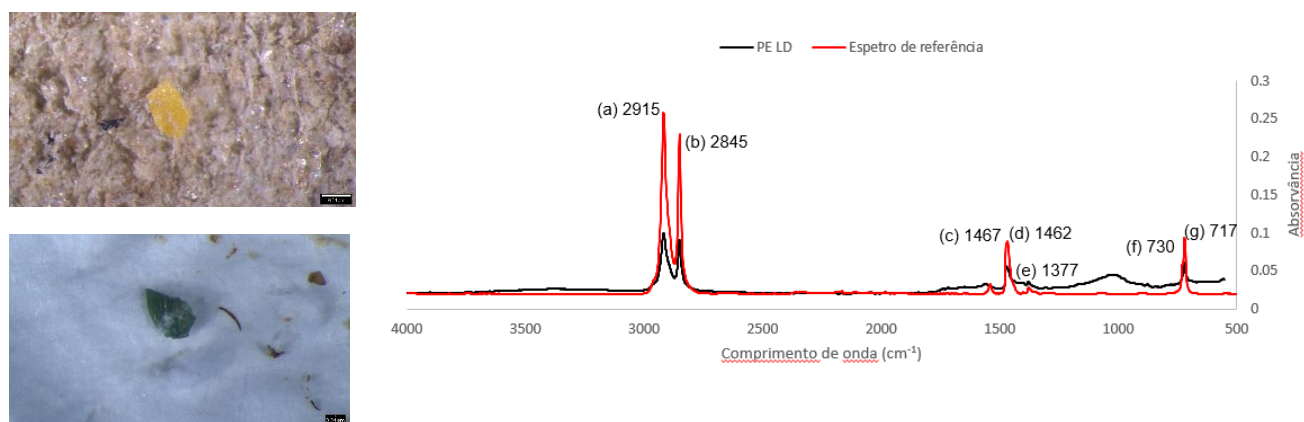


Figura 4.5. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE BD num fragmento amarelo analisado em laboratório de PCh (fotografia superior, escala 423 μm) e num fragmento verde de EF (fotografia inferior, escala 423 μm)

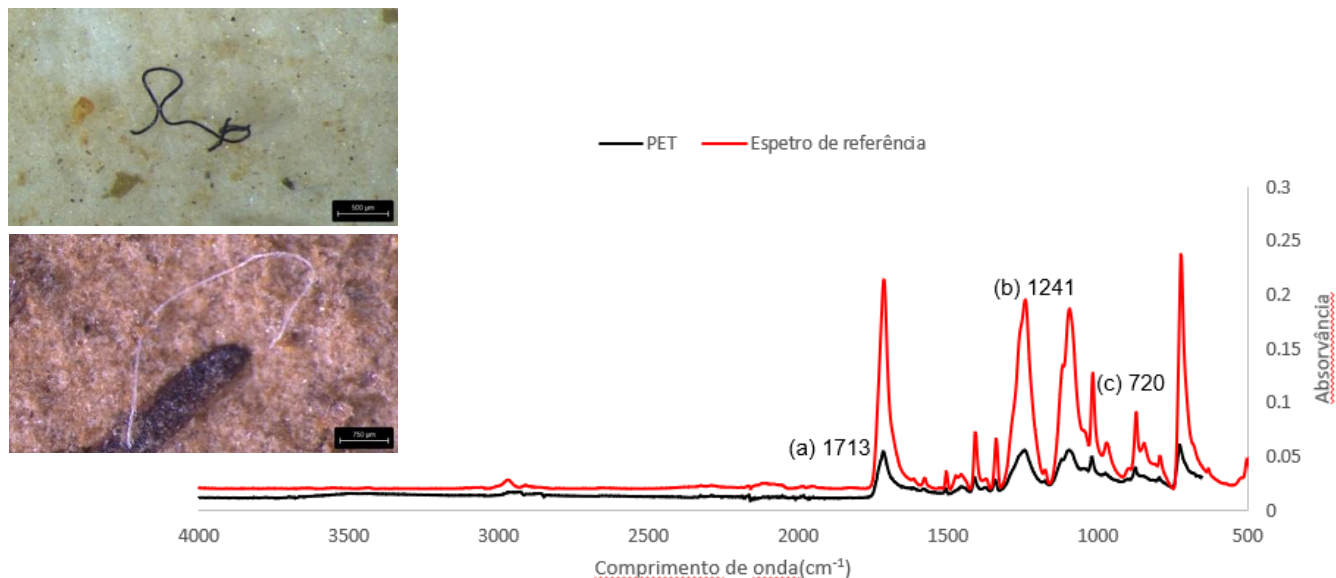


Figura 4.6. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PET numa fibra preta analisado em laboratório de PCh (fotografia superior, escala 500 μm) e numa fibra transparente em Mi (fotografia inferior, escala 750 μm)

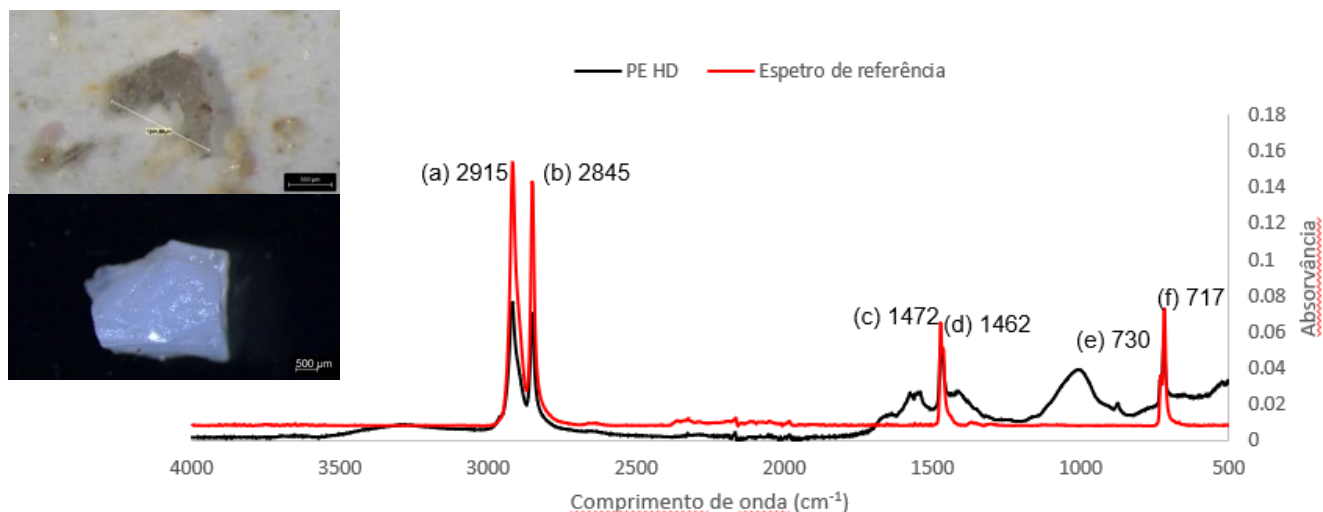


Figura 4.7. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE AD num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento branco em PCI (fotografia inferior, escala 500 μm)

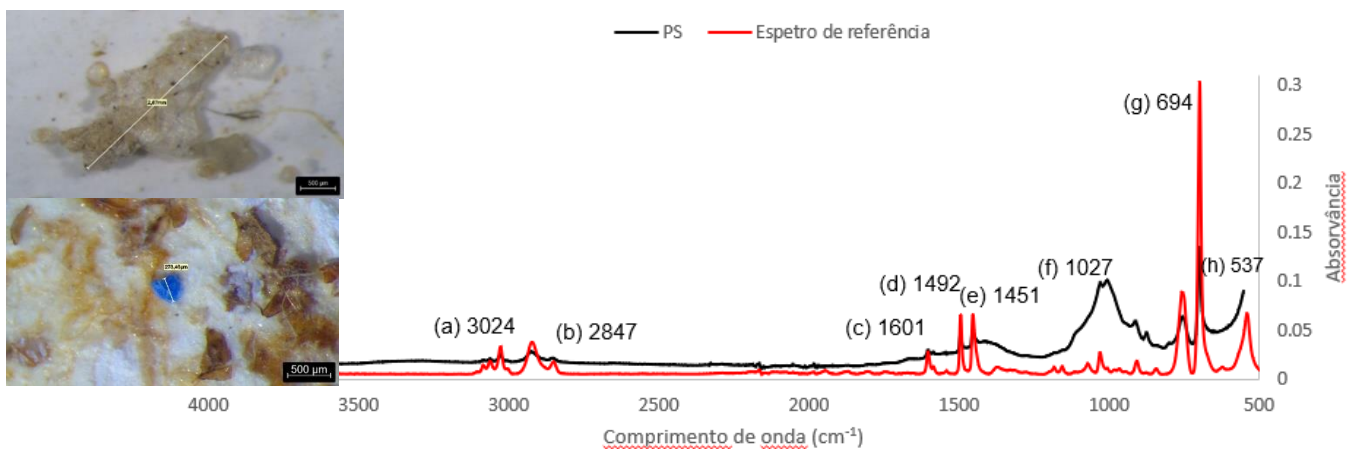


Figura 4.8. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PS num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento azul em ECh (fotografia inferior, escala 500 μm)

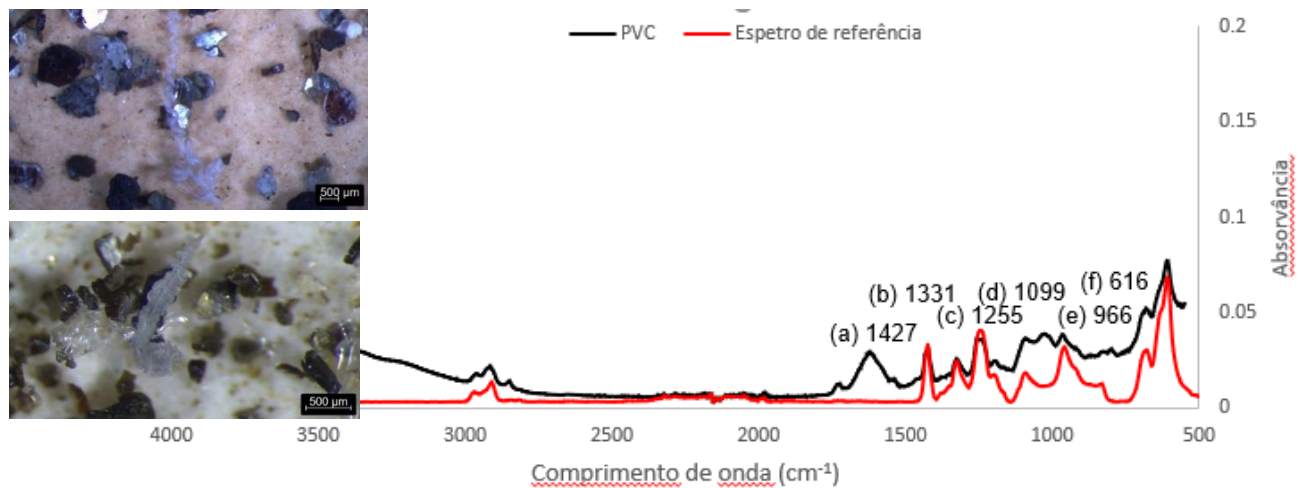


Figura 4.9. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PVC num fragmento cinzento analisado em laboratório de BS (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento azul em PC (fotografia inferior, escala 500 μm)

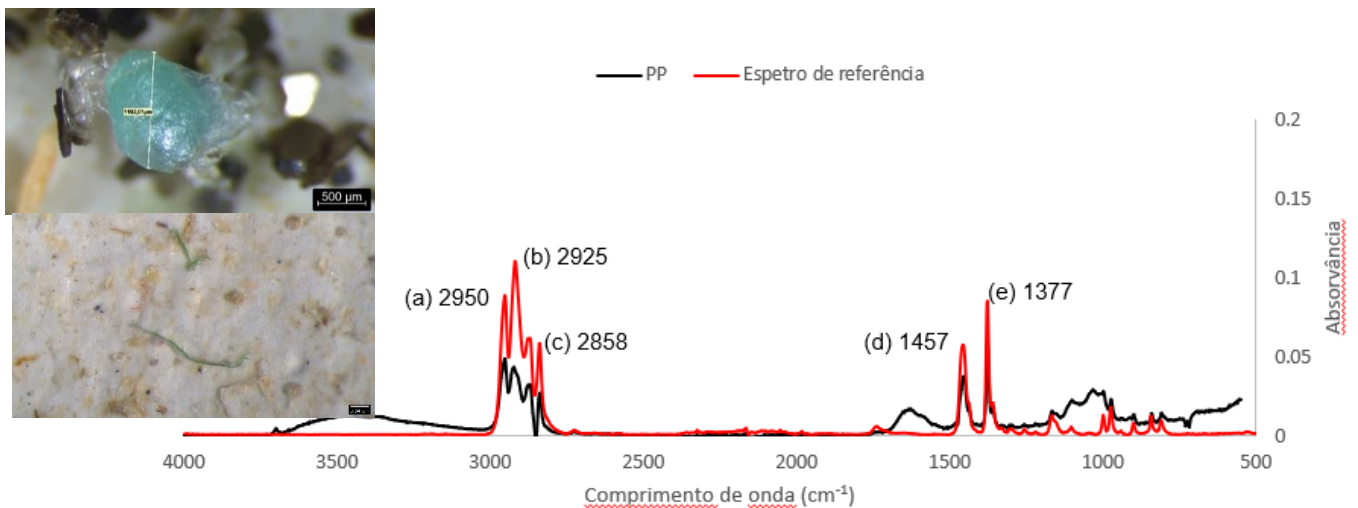


Figura 4.10. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PP num fragmento verde analisado em laboratório de PV (fotografia superior, escala 500 μm) e numa fibra verde em BS (fotografia inferior, escala 600 μm)

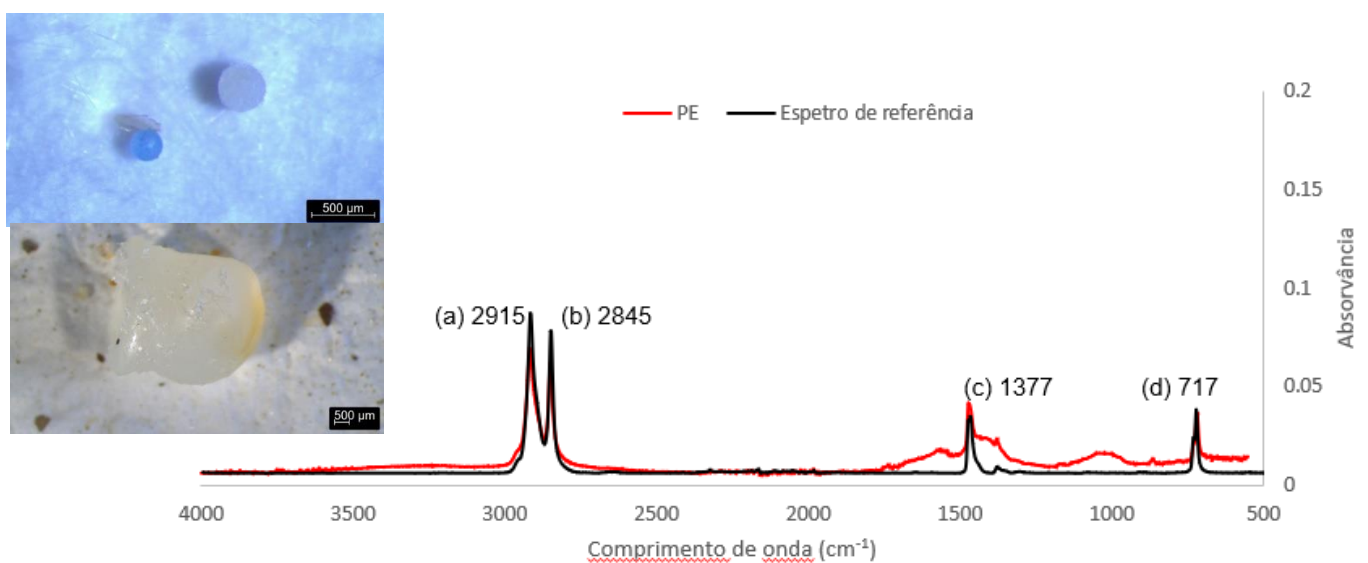


Figura 4.11. Espectro resultante da análise do tipo de polímero PE numa microesfera azul analisado em laboratório de ECh (fotografia superior, escala 500 μm) e num fragmento branco em PC (fotografia inferior, escala 500 μm)

4.3.1. Amostras de água

Mais concretamente, vamos analisar a composição dos polímeros nas amostras de água, no inverno e verão, ilustrado pela figura 4.12.

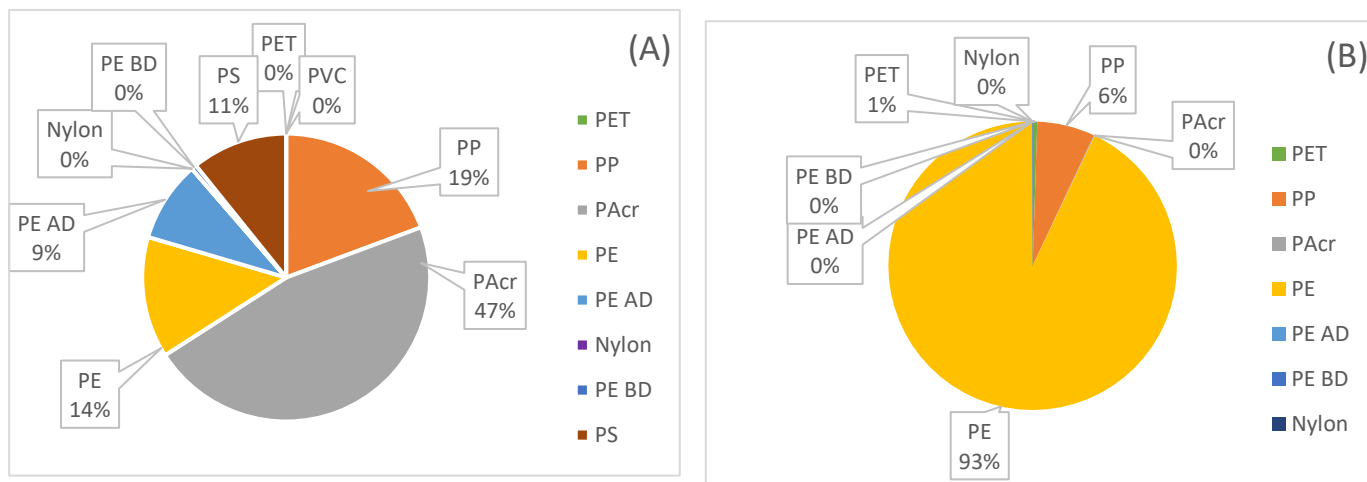


Figura 4.12. Variação sazonal da composição do polímero de MP (%), nas amostras de água, para todas as tipologias encontradas (fibras, fragmentos, microesfera e pellets), em (A) inverno e (B) verão.

Tabela 4.5. Estatística da composição dos tipos de polímeros encontrados nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	PET	PP	Pacr	PE	PE AD	Nylon	PE BD	PS	PVC
Média	0,61	885,48	2136,99	-	277,88	-	26,25	-	0,19
DP	1,19	1770,79	4269,78	-	680,36	-	51,94	-	0,03
Máximo	2,74	3541,67	8541,67	-	1666,67	-	104,17	-	0,22
Mínimo	0,04	0,03	0,25	-	0,04	-	0,09	-	0,17
Verão	PET	PP	PACr	PE	PE AD	Nylon	PE BD		
Média	1,7	18,2	0,5	521,4	0,7	-	1,0		
DP	1,55	42,13	0,28	901,61	0,82	-	1,12		
Máximo	4,2	104,2	0,7	1562,5	1,2	-	2,2		
Mínimo	0,4	0,3	0,2	0,5	0,1	-	0,1		

Os MPs recolhidos das amostras de água no inverno (figura 4.12 e tabela 4.5) são PACr ($2136,99 \pm 4269,78 \text{ MP.m}^{-3}$), PP ($885,48 \pm 1770,79 \text{ MP.m}^{-3}$), PE, PS, PE AD ($277,88 \pm 680,36 \text{ MP.m}^{-3}$), PE BD ($26,25 \pm 51,94 \text{ MP.m}^{-3}$), PET ($0,61 \pm 1,19 \text{ MP.m}^{-3}$) e Nylon. PACr foi dominante entre o número de amostras, que ocupou 47% de todos os MP, seguido PP com 19 %, PE com 14%, PS com 11%, PE HD com 9%. A percentagem de Nylon, PE BD, PET e PVC foi igual ou inferior a 1%.

Os MPs recolhidos das amostras de água no verão (figura 4.12 e tabela 4.5) foram identificados como PE ($521,40 \pm 901,61 \text{ MP.m}^{-3}$), PP ($18,2 \pm 42,13 \text{ MP.m}^{-3}$), PET ($1,7 \pm 1,55 \text{ MP.m}^{-3}$), PACr ($0,5 \pm 0,28 \text{ MP.m}^{-3}$), PE AD ($0,7 \pm 0,82 \text{ MP.m}^{-3}$), PE BD ($1,0 \pm 1,12 \text{ MP.m}^{-3}$) e Nylon. PE foi dominante entre o número de amostras, que ocupou 93% de todos os MP, seguido PP com 6 % e PET com 1%. A percentagem de PACr, PE BD e PE AD foi inferior a 1%.

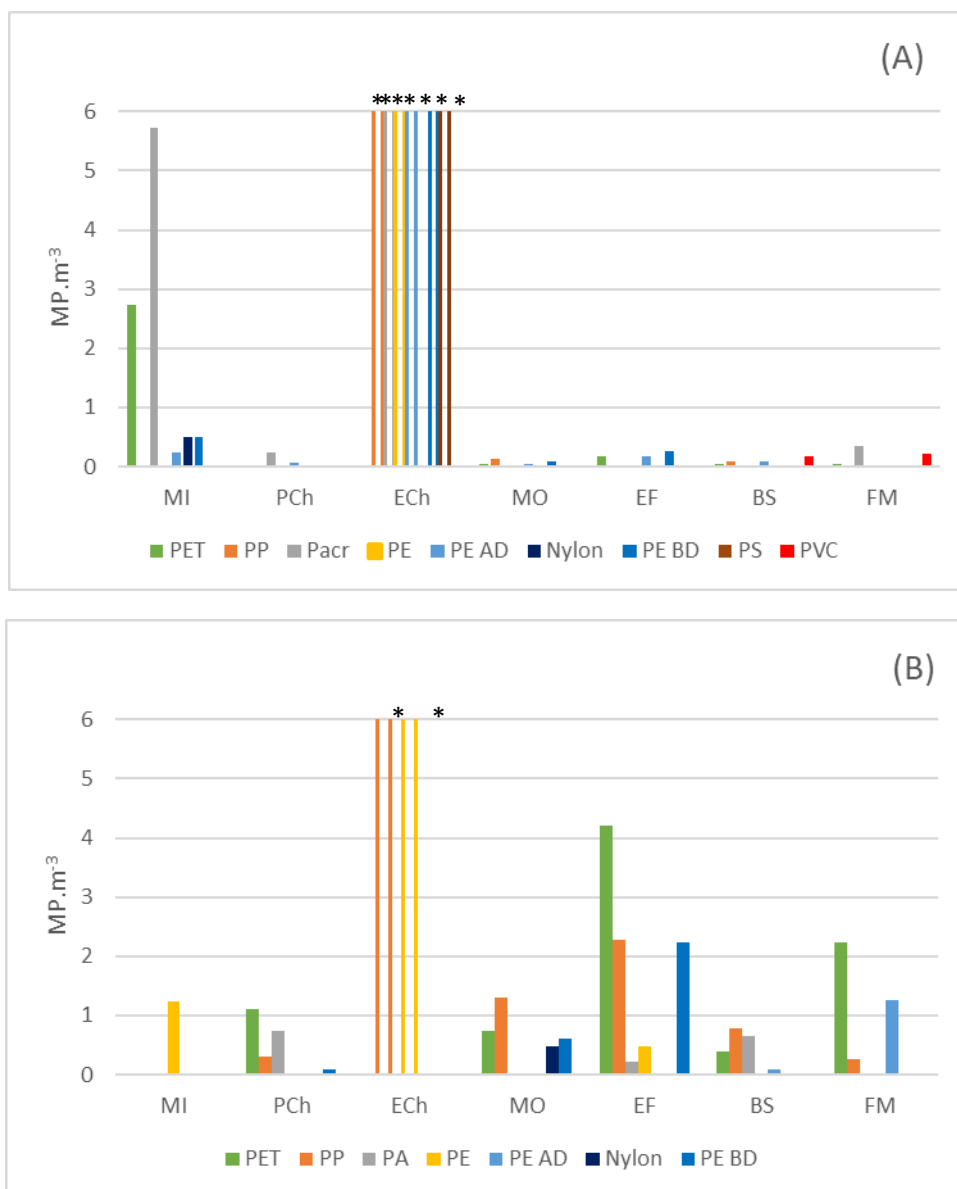


Figura 4.13. Variação sazonal da composição do polímero de MP ($\text{MP}\cdot\text{m}^{-3}$), nas amostras de água, em cada região de estudo, em (A) inverno e (B) verão; (*) valores atípicos (Inverno (A): PP-3547, PAcr-8541, PE-2500, PE AD-1667, PE BD-104 e PS-1917) (Verão (B): PP-104, PE-1563)

Conforme a figura 4.13, há uma diferença entre o tipo de polímeros encontrados no inverno e no verão. No inverno há uma grande abundância de PET e PAcr, contudo essa abundância é corrigida à medida que nos encontramos mais perto da foz do rio. Não há diferenças relevantes no resto dos locais de amostragem. PVC foi encontrado apenas perto da foz e no inverno, não sendo encontrado em mais nenhum ponto de amostragem. Relativamente aos pontos de amostragem, verificou-se que Misarela e ETAR Choupal apresentaram uma maior variabilidade de polímeros entre si.

No verão, polímeros encontrados em todos os pontos de amostragem são o PET e o PP. Há uma ocorrência de PE apenas em Misarela e ETAR Choupal. A única semelhança entre inverno e verão, são os valores atípicos de MPs encontrados na estação ETAR Choupal.

Relativamente aos pontos de amostragem, verificou-se que em ETAR Figueira apresentara uma maior variabilidade de polímeros entre si.

4.3.2. Amostras de sedimento

Mais concretamente, vamos analisar a composição dos polímeros nas amostras de sedimento, no inverno e verão, ilustrado pela figura 4.14.

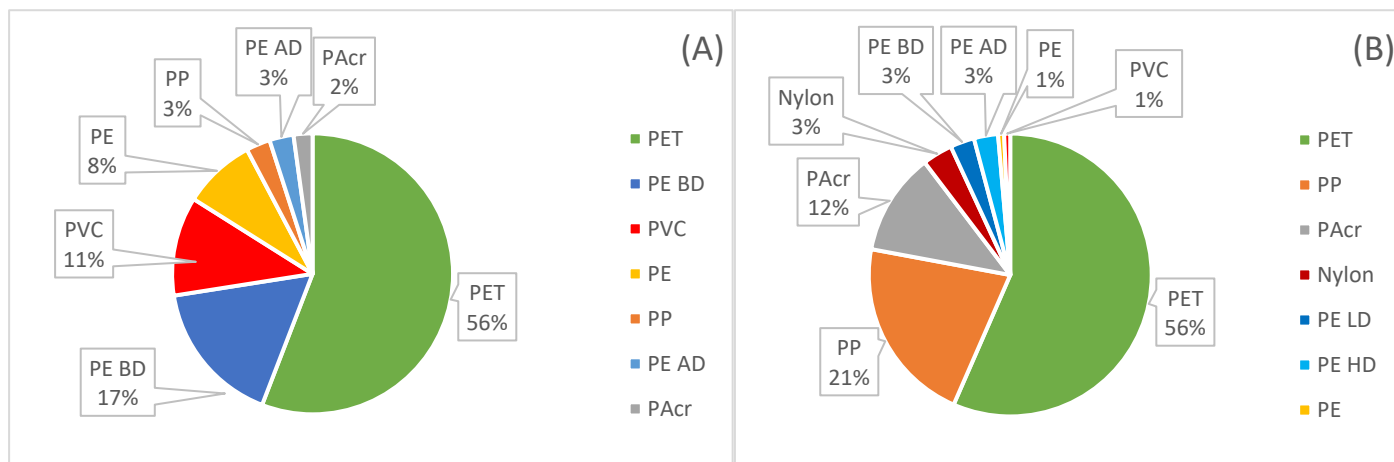


Figura 4.14. Variação sazonal da composição do polímero de MP (%), nas amostras de sedimento, para todas as tipologias encontradas (fibras, fragmentos, microesfera e pellets), em (A) inverno e (B) verão.

Tabela 4.6. Estatística da composição do tipo de polímero encontrados nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	PET	PP	PAcr	PE BD	PVC	PE AD	PE	
Média	22,35	-	-	20,00	6,85	-	10,00	
DP	20,35	-	-	18,86	5,14	-	4,71	
Máximo	60,00	-	-	5,22	0,00	-	0,00	
Mínimo	0,75	-	-	6,67	0,75	-	6,67	
Verão	PET	PP	PAcr	PE BD	PVC	PE AD	PE	Nylon
Média	109,3	42,7	37,8	-	-	-	-	-
DP	98,27	31,83	31,51	-	-	-	-	-
Máximo	266,7	86,7	73,3	-	-	-	-	-
Mínimo	26,7	6,7	13,3	-	-	-	-	-

Conforme é apresentado na figura 4.14 e tabela 4.6, os MPs recolhidos nos sedimentos no inverno, eram compostos por PET ($22,35 \pm 20,35 \text{ MP.kg}^{-1}$), PE BD ($20,00 \pm 18,86 \text{ MP.kg}^{-1}$), PVC ($6,85 \pm 5,14 \text{ MP.kg}^{-1}$), PE ($10,00 \pm 4,71 \text{ MP.kg}^{-1}$), PP, PE AD, e PAcr. O tipo mais dominante encontrado foi PET com 56%, seguido de PE BD com 17%, PVC com 11%, PE com 8%, PP e PE AD com 3%, PAcr com 2%.

Quanto aos MPs recolhidos nos sedimentos no verão, foram identificados PET ($109,3 \pm 98,27 \text{ MP.kg}^{-1}$), PP ($42,7 \pm 31,83 \text{ MP.kg}^{-1}$), PAcr ($37,8 \pm 31,51 \text{ MP.kg}^{-1}$), Nylon, PE BD e PE

AD e PVC, conforme a figura 4.14 e tabela 4.6. O tipo mais dominante encontrado foi PET com 56%, seguido de PP com 21%; PAcr com 12%; PE BD, PE AD e Nylon com 3%, e por fim PE e PVC com 1%.

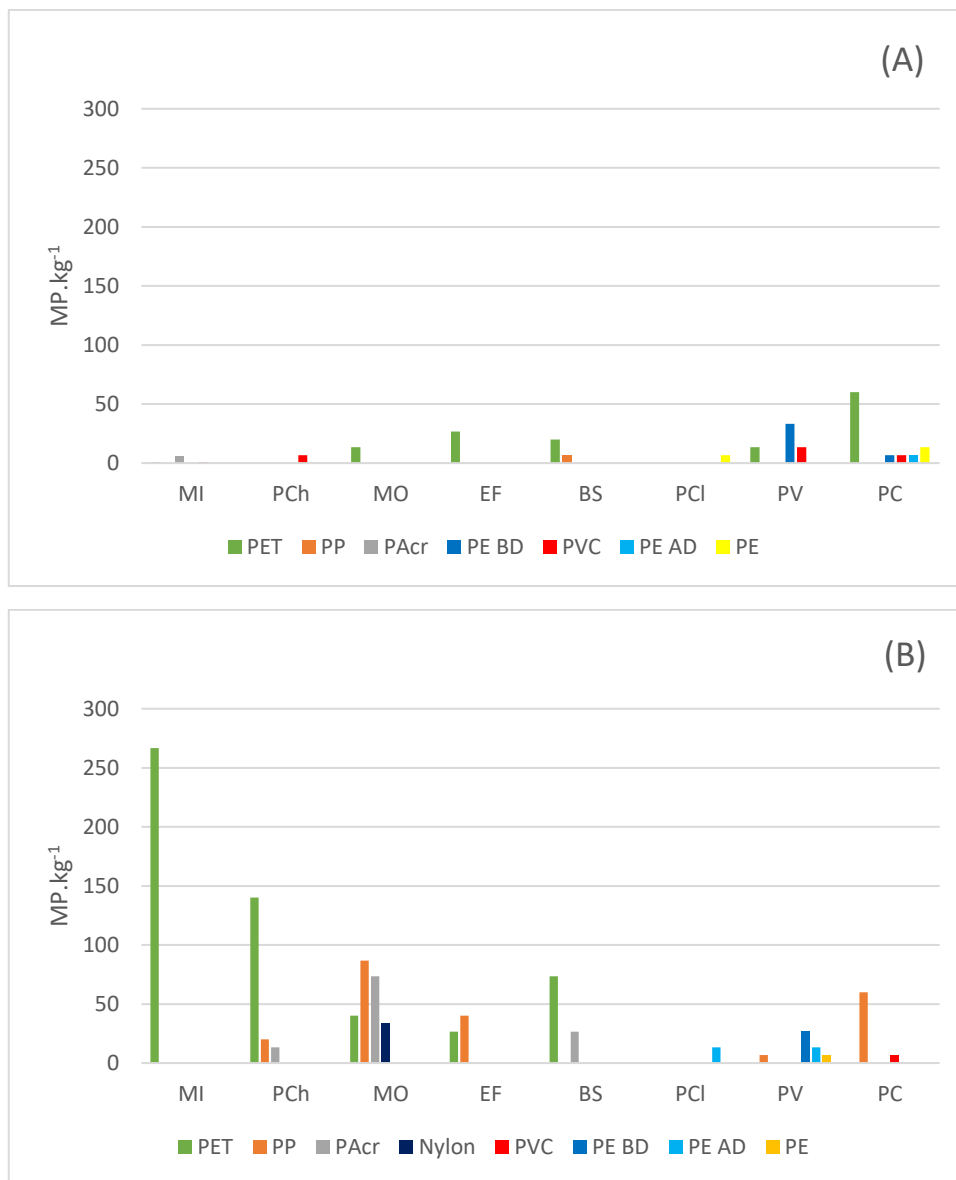


Figura 4.15. Variação sazonal da composição do polímero de MP (MP.kg^{-1}), nas amostras de sedimento, em cada região de estudo, em (A) inverno e (B) verão.

Analisando a figura 4.15, verifica-se que PET é o tipo de polímero mais encontrado nos pontos de amostragem. No inverno, PAcr é apenas encontrado em Misarela e PP em Braço Sul. Ao aproximar da foz, mais concretamente nas amostras das praias, os polímeros variam entre PE, PE BD, PE e PE AD. PVC não seguiu uma distribuição linear, tendo sido encontrado apenas em Misarela e Praia Choupal (mais longe da foz) e novamente em Praia Verde e Praia do Cabedelo (situadas perto da foz). Relativamente aos pontos de amostragem, verificou-se

que Praia Verde e Praia da Claridade apresentaram uma maior variabilidade de polímeros entre si.

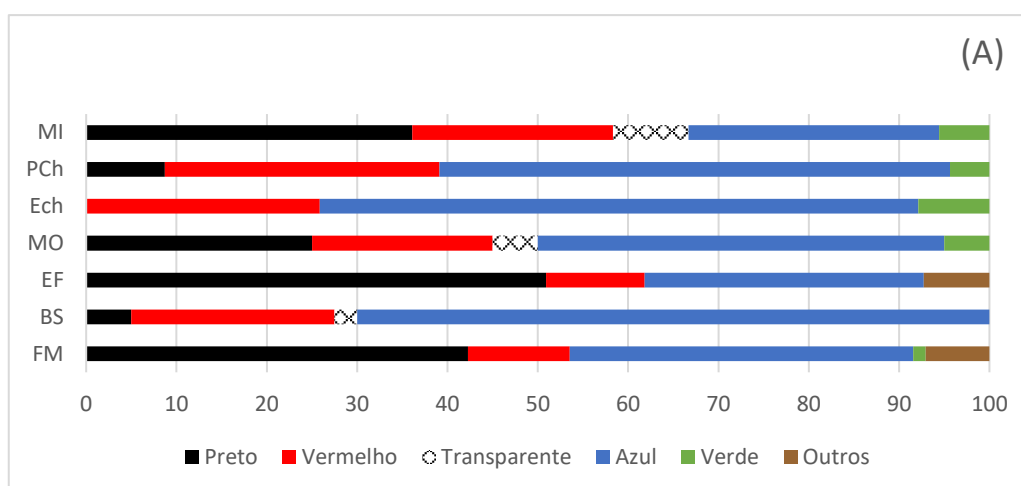
No verão, PET foi um dos polímeros mais encontrados, registando a sua aparência em Misarela, Praia Choupal, Montemor-o-velho, ETAR Figueira e Braço Sul. PP também foi um dos polímeros mais frequentes nas amostras. À semelhança das amostras de água, quando nos aproximamos da foz (estações de praia), os polímeros encontrados são PE AD, PE e PVC. PAcr foi encontrado em Praia Choupal, Montemor o velho e Braço sul. Por outro lado, Nylon apenas se encontrou em Montemor o velho. Os pontos de amostragem Praia Verde e Montemor-o-velho apresentaram uma maior variabilidade de polímeros entre si.

4.4. Cores

Para realizar o seu estudo foi considerado o conjunto de cores: preto, azul, branco, transparente, vermelho, verde, multicolor (junção de duas cores) e outros (inclui cinzento, amarelo, roxo, rosa e laranja). A diferença entre a cor transparente e a branca é a seguinte: considera-se que a cor transparente é translúcida e a cor branca é opaca. Este procedimento está descrito em Gago et al., 2019 e Frias et al., 2018.

4.4.1. Amostras de água

Os dois tipos de microplásticos analisados pela cor são as fibras e os fragmentos, ilustrado pelas figuras 4.16 e 4.17, respetivamente.



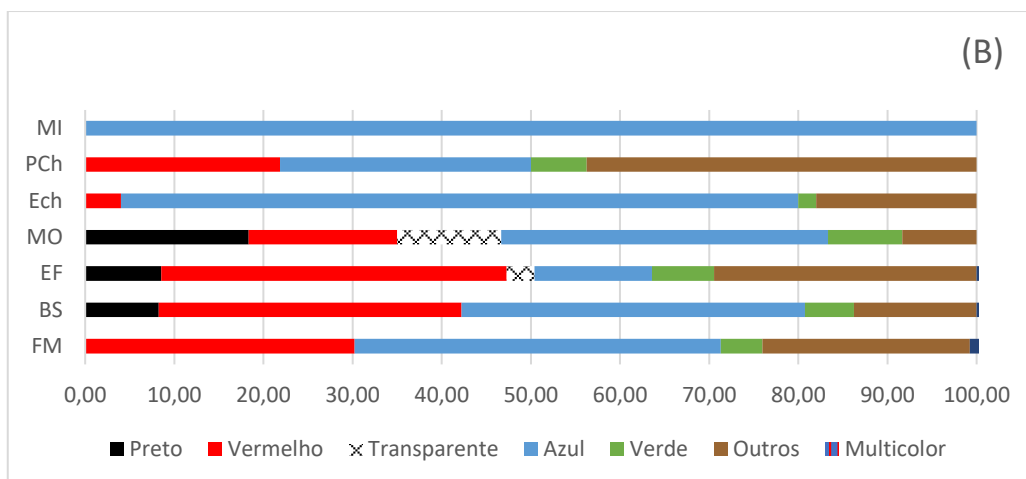


Figura 4.16. Variação sazonal das cores de MP para fibras em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão

Tabela 4.7. Estatística de cores encontradas de fibras nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Preto	Vermelho	Transparente	Azul	Verde	Multicolor	Outros
Média	27,99	20,45	5,28	47,79	4,84	-	7,16
DP	18,46	7,21	2,93	16,83	2,33	-	0,16
Máximo	50,91	30,43	8,33	70,00	7,87	-	7,27
Mínimo	5,00	10,91	2,50	27,78	1,41	-	7,04
Verão	Preto	Vermelho	Transparente	Azul	Verde	Multicolor	Outros
Média	11,71	24,25	7,38	47,66	5,62	-	22,76
DP	5,74	12,76	6,06	29,89	2,18	-	12,63
Máximo	18,33	38,76	11,67	100,00	8,33	-	43,75
Mínimo	8,26	4,00	3,10	13,18	2,00	-	8,33

As cores das fibras que mais prevalecem na estação de inverno nas amostras de água (figura 4.16 e tabela 4.7) são o azul ($47,99 \pm 18,46\%$), o preto ($27,99 \pm 18,46\%$), e o vermelho ($20,45 \pm 7,21\%$). No entanto, em menor número também encontramos verdes ($4,84 \pm 2,33\%$), transparentes ($3,96 \pm 3,56\%$) e roxo ($7,16 \pm 0,16\%$).

No entanto, as cores das fibras nas amostras de água no verão que predominam (figura 4.16 e tabela 4.7) são o azul ($47,66 \pm 29,89\%$), o vermelho ($24,25 \pm 12,76\%$) e o roxo ($21,59 \pm 10,55\%$). Outras cores também aparecem em menor número como preto ($11,71 \pm 5,74\%$), verde ($5,62 \pm 2,18\%$), transparente ($7,38 \pm 6,06\%$), laranja, amarelo e, uma fibra com uma cor resultante da junção de azul com vermelho.

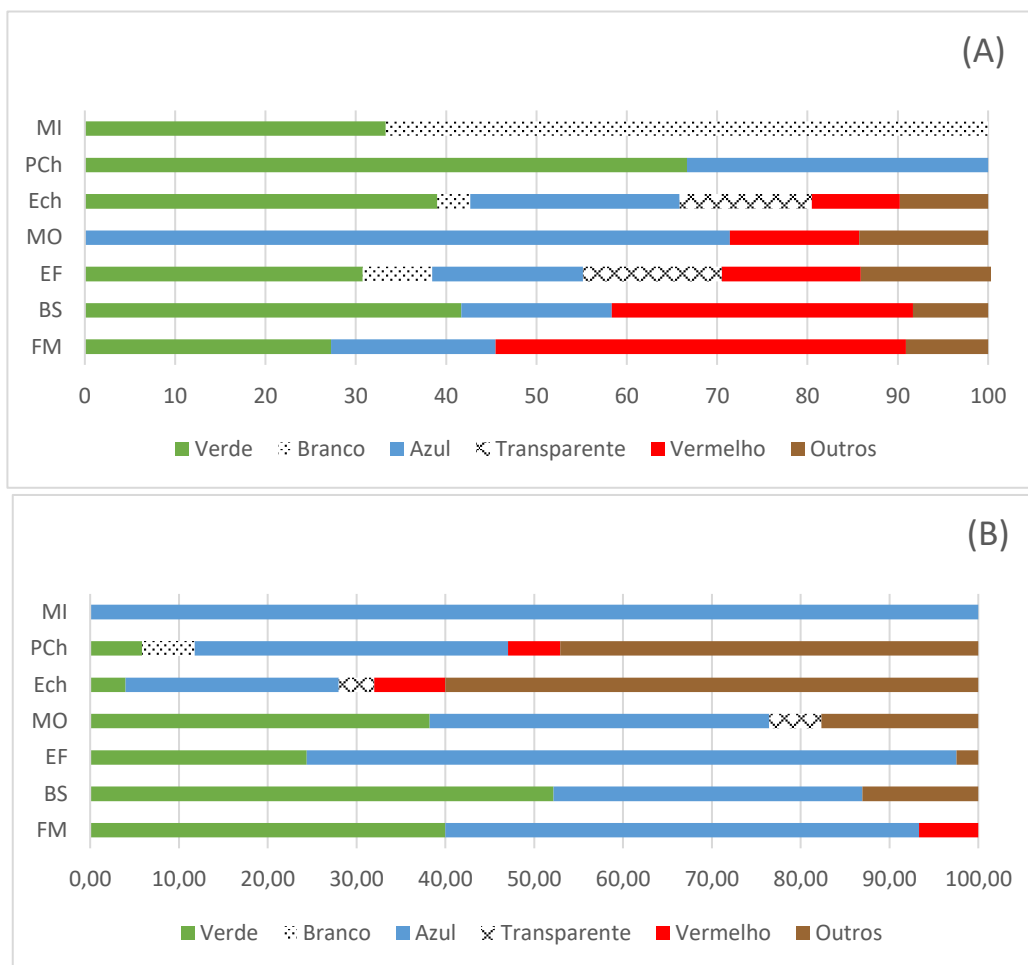


Figura 4.17. Variação sazonal das cores de MP para fragmentos em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão

Tabela 4.8. Estatística de cores encontradas de fragmentos nas amostras de água (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Verde	Branco	Azul	Transparente	Vermelho	Outros
Média	39,79	26,01	29,91	15,01	23,64	11,37
DP	14,19	35,27	21,30	0,53	15,15	3,23
Máximo	66,67	66,67	71,43	15,38	45,45	15,38
Mínimo	27,27	3,66	16,67	14,63	9,76	8,33
Verão	Verde	Branco	Azul	Transparente	Vermelho	Outros
Média	27,45	-	51,26	4,94	6,85	28,04
DP	19,54	-	26,77	1,33	1,07	24,35
Máximo	52,17	-	100,00	5,88	8,00	60,00
Mínimo	4,00	-	24,00	4,00	5,88	2,44

Pela observação da figura 4.17 e tabela 4.8, as cores dos fragmentos que mais prevalecem nas amostras de água no inverno são o verde ($39,79 \pm 14,19\%$), o azul ($29,91 \pm 21,30\%$) e o vermelho ($23,64 \pm 15,15\%$). Cores menos abundantes de fragmentos existentes são branco ($26,01 \pm 35,27\%$), transparente ($15,01 \pm 0,53\%$), laranja ($8,71 \pm 0,54\%$), rosa ($8,55 \pm 5,36\%$), o cinzento ($4,46 \pm 4,58\%$), e o amarelo.

Pela observação da figura 4.17 e tabela 4.8, as cores mais abundantes dos fragmentos no verão alteram-se para azul (51,26±26,77%), verde (27,45±19,54%) e cinzento (23,06±25,13%). Também aparecem fragmentos de cor vermelho (6,85±1,07%), amarelo (5,50±4,86%), laranja (5,19±7,39%), transparente (4,94±1,33%) e branco.

4.4.2. Amostras de sedimento

Os dois tipos de microplásticos analisados pela cor são as fibras e os fragmentos., ilustrados pelas figuras 4.18 e 4.19. respectivamente.

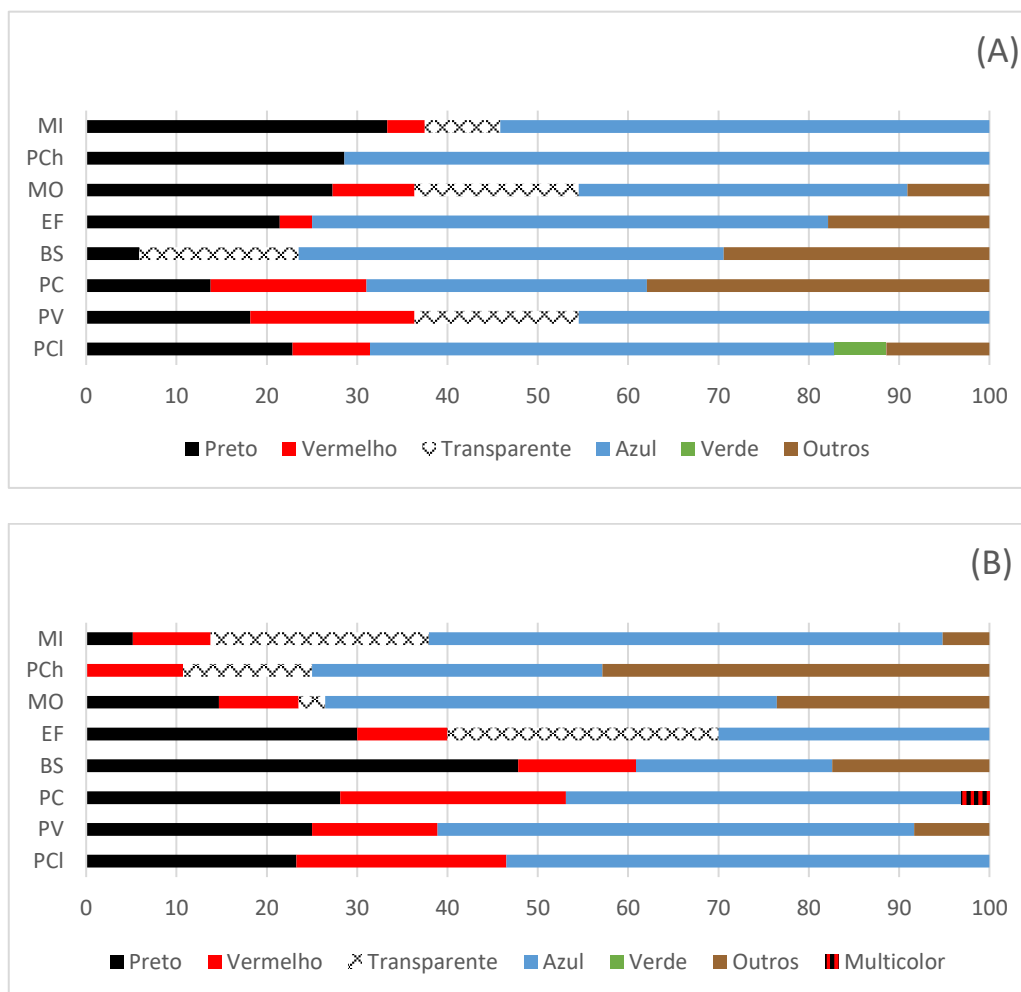


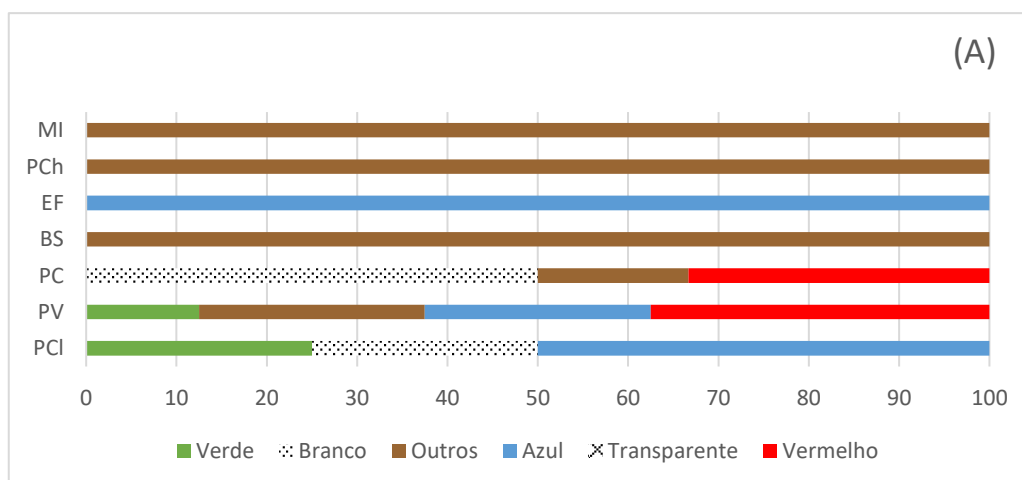
Figura 4.18. Variação sazonal das cores de MP para fibras em amostras de sedimento no (A) Inverno e (B) Verão

Tabela 4.9. Estatística de cores encontradas nas fibras nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Preto	Vermelho	Transparente	Azul	Verde	Outros	Multicolor
Média	21,42	10,14	15,59	49,26	-	21,14	-
DP	8,78	6,28	4,84	12,54	-	12,25	-
Máximo	33,33	18,18	18,18	71,43	-	37,93	-
Mínimo	5,88	3,57	8,33	31,03	-	9,09	-
Verão	Preto	Vermelho	Transparente	Azul	Verde	Outros	Multicolor
Média	24,87	14,17	17,84	42,60	-	19,46	-
DP	13,28	6,44	11,86	13,02	-	14,97	-
Máximo	47,83	25,00	30,00	56,90	-	42,86	-
Mínimo	5,17	8,62	2,94	21,74	-	5,17	-

As cores das fibras que são observadas no período de inverno (figura 4.18 e tabela 4.9) nas amostras de sedimento são o azul ($49,26 \pm 12,54\%$), o preto ($21,42 \pm 8,78\%$), o roxo ($20,43 \pm 12,59\%$), e o vermelho ($10,14 \pm 6,28\%$). No entanto, encontram-se fibras menos abundantes com as cores transparente ($15,59 \pm 4,84\%$), verdes e cinzentas.

As cores das fibras que são observadas no período de verão (figura 4.18 e tabela 4.9) nas amostras de sedimento são o azul ($42,6 \pm 13,02\%$), o preto ($24,87 \pm 13,28\%$), o vermelho ($14,17 \pm 6,44\%$), e outros ($19,46 \pm 14,97\%$). Em alguns pontos de amostragem, também se notam fibras de cor transparente ($17,84 \pm 11,88\%$) e em específico uma fibra que mistura as cores preto e vermelho.



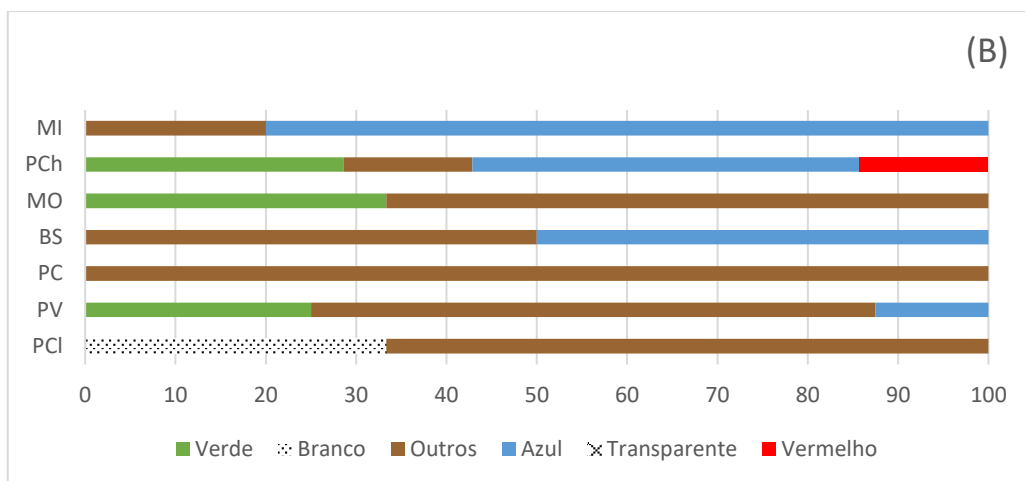


Figura 4.19. Variação sazonal das cores de MP para fragmentos em amostras de sedimento no (A) Inverno e (B) Verão

Tabela 4.10. Estatística de cores encontradas para fragmentos nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 micropoplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	Verde	Branco	Azul	Transparente	Vermelho	Outros
Média	18,75	37,50	58,33	-	35,42	37,96
DP	8,84	17,68	38,19	-	2,95	47,34
Máximo	25,00	50,00	100,00	-	37,50	100,00
Mínimo	12,50	25,00	25,00	-	33,33	0,00
Verão	Verde	Branco	Azul	Transparente	Vermelho	Outros
Média	28,97	-	46,34	-	-	38,01
DP	4,18	-	27,71	-	-	35,67
Máximo	33,33	-	80,00	-	-	100,00
Mínimo	25,00	-	12,50	-	-	0,00

Segundo a figura 4.19 e tabela 4.10, a cor dos fragmentos nas amostras de sedimento no inverno que é mais constante em todas os pontos de amostragem é o cinzento ($68,33 \pm 43,46\%$). No entanto, as cores que também são de notar são o azul ($58,33 \pm 38,19\%$), o vermelho ($35,42 \pm 2,95\%$) e o branco ($25,00 \pm 25,00\%$). Em menor abundância aparecem a core verde ($18,75 \pm 8,84\%$).

No verão, as cores dos fragmentos mais notáveis são o azul ($46,34 \pm 27,71\%$), o laranja ($31,49 \pm 23,86\%$), o verde ($28,97 \pm 4,18\%$) e o cinzento ($43,75 \pm 42,7\%$). O laranja ($31,49 \pm 23,86\%$), o roxo, o branco, e o vermelho também aparecem nos fragmentos.

4.5. Tamanhos

Apresentam-se, de seguida, as percentagens das dimensões de MP encontrados por classes de tamanho em cada região, comparando as amostragens no inverno e no verão. Apenas se compararam os tipos de MP que foram identificados em todos os pontos de amostragem, ou seja, as fibras e os fragmentos.

4.5.1. Amostras de água

De seguida apresentam-se as figuras que mostram a proporção entre as classes de tamanho das fibras e dos fragmentos analisados nas amostras de água.

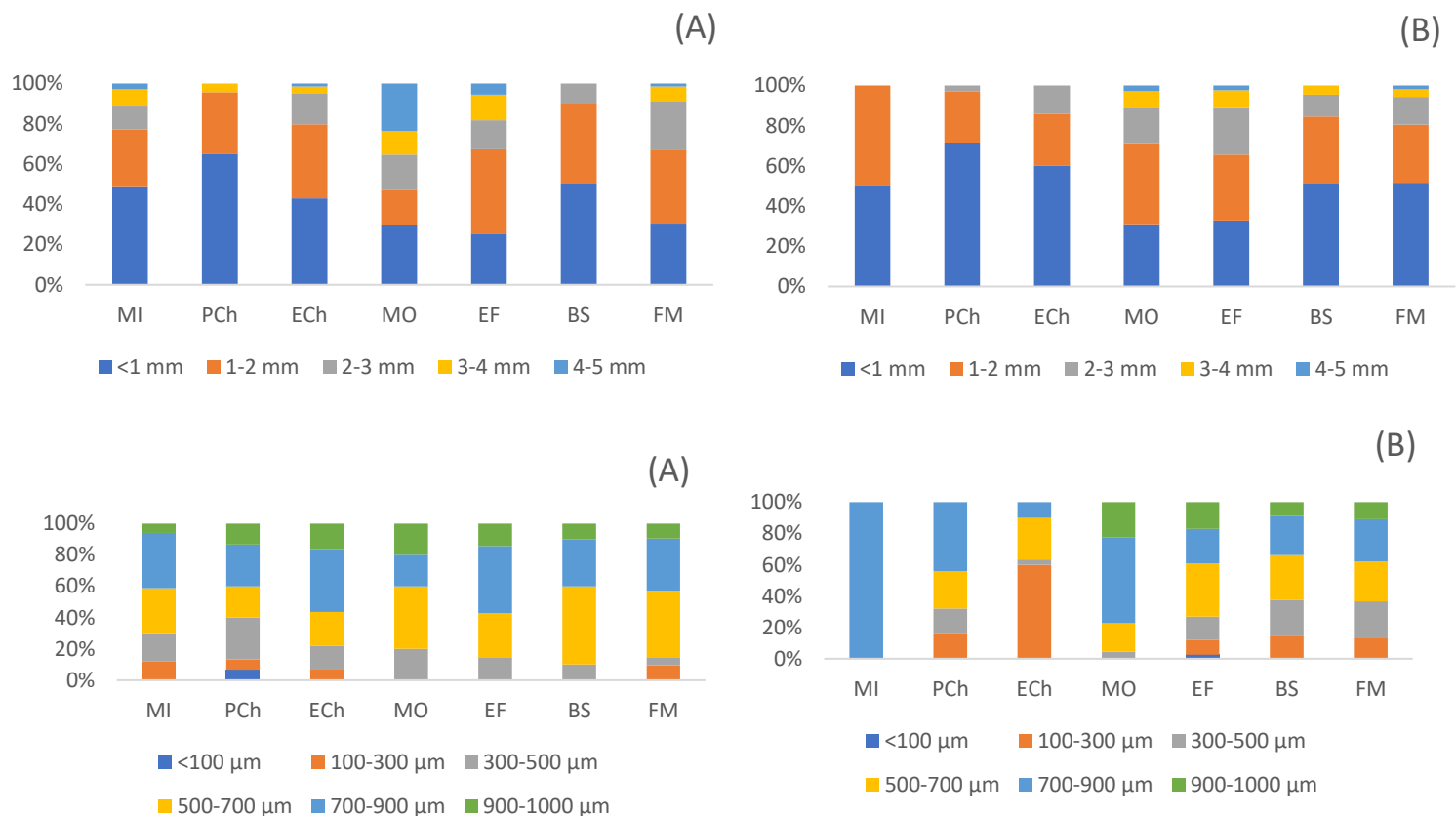


Figura 4.20. Variação sazonal dos tamanhos de MP para fibras em amostras de água no (A) Inverno e (B) Verão

As fibras encontradas nas amostras de água, representado na figura 4.20, apresentaram um tamanho inferior a 2 mm. A classe inferior a 1 mm representa $41,66 \pm 14,27\%$ para o inverno e $49,61 \pm 14,35\%$ no verão. Relativamente à classe 1-2mm, o inverno representou $33,19 \pm 8,36\%$ e no verão $33,91 \pm 8,71\%$. Mais concretamente, entre 500-700 μm (inverno: $33,2 \pm 11,3\%$ e verão: $22,45 \pm 11,01\%$) e 700-900 μm (inverno: $32,6 \pm 7,8\%$ e verão: $40,33 \pm 30,14\%$) foram as classes de tamanho, inferiores de 1 mm, que mais se verificaram. As classes de tamanho encontradas não variaram entre inverno e verão.

O tamanho dos fragmentos mais representados nas amostras de água é a classe inferior a 1mm (inverno: $78,12 \pm 13,59\%$ e verão $91,27 \pm 8,99\%$). Contudo, no verão encontram-se fragmentos de maiores dimensões. Em relação aos MP de tamanho inferior a 1mm, verifica-se uma diferença entre o inverno e o verão. No inverno as classes de tamanho mais encontradas foram: 100-300 μm ($35,2 \pm 25,28\%$) e 900-1000 μm ($58,57 \pm 51,78\%$), enquanto que no verão foram 100-300 μm ($41,28 \pm 16,61\%$) e 300-500 μm ($24,82 \pm 13,49\%$).

4.5.2. Amostras de sedimento

De seguida vão ser ilustradas a tabela que permite analisar o tamanho das fibras e dos fragmentos analisados nas amostras de sedimento.

Tabela 4.11. Avaliação dos tamanhos encontrados para as fibras nas amostras de sedimento (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 micropásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	<1 mm	1-2 mm	2-3 mm	3-4 mm	4-5 mm	
Média	45,52	42,28	6,61	4,94	0,64	
DP	10,37	9,79	5,31	4,89	1,19	
Máximo	54,29	57,14	14,29	14,29	2,56	
Mínimo	28,57	29,63	0,00	0,00	0,00	
Inverno	<100 µm	100-300 µm	300-500 µm	500-700 µm	700-900 µm	900-1000 µm
Média	-	7,80	12,33	33,72	27,20	11,81
DP	-	9,05	12,49	14,94	21,47	17,33
Máximo	-	25,00	31,58	50,00	66,67	50,00
Mínimo	-	0,00	0,00	15,79	0,00	0,00
Verão	<1 mm	1-2 mm	2-3 mm	3-4 mm	4-5 mm	
Média	45,59	35,28	14,31	4,39	-	
DP	17,55	6,60	9,07	6,82	-	
Máximo	66,67	44,44	30,00	20,00	-	
Mínimo	10,00	25,00	0,00	0,00	-	
Verão	<100 µm	100-300 µm	300-500 µm	500-700 µm	700-900 µm	900-1000 µm
Média	-	6,95	17,84	42,33	25,76	7,12
DP	-	9,57	11,76	32,77	23,17	10,44
Máximo	-	18,75	32,00	100,00	61,54	23,08
Mínimo	-	0,00	0,00	23,08	0,00	0,00

As fibras encontradas nas amostras de sedimento, representado na tabela 4.11, apresentaram, essencialmente, um tamanho inferior a 2 mm, quer no inverno quer no verão. A classe inferior a 1 mm representa $45,52 \pm 10,37\%$ para o inverno e $45,59 \pm 17,55\%$ no verão. Relativamente à classe 1-2mm, o inverno representou $42,28 \pm 9,79\%$ e no verão $35,28 \pm 6,6\%$. Contudo, outras classes de tamanho, 2-3 mm, 3-4 mm e 4-5 mm são também encontradas em outras estações de amostragem. Em relação às classes de tamanho inferiores a 1mm, 500-700 µm (inverno $33,72 \pm 14,94\%$ e no verão $42,33 \pm 32,77\%$) e 700-900 µm (inverno $27,90 \pm 21,47\%$ e no verão $25,76 \pm 23,17\%$). Ressalva-se, que a classe 300-500 µm ($17,84 \pm 11,76\%$) foi identificada apenas no verão.

Tabela 4.12. Avaliação dos tamanhos encontrados para os fragmentos nas amostras de sedimento para o inverno (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Inverno	<1 mm	1-2 mm	2-3 mm	3-4 mm	4-5 mm	
Média	69,05	19,05	8,33	3,57	-	
DP	38,03	37,80	14,43	6,10	-	
Máximo	100,00	100,00	33,33	12,50	-	
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00	-	
Inverno	<100 µm	100-300 µm	300-500 µm	500-700 µm	700-900 µm	900-1000 µm
Média	19,05	59,52	-	-	-	50,00
DP	29,51	45,55	-	-	-	54,77
Máximo	57,14	100,00	-	-	-	100,00
Mínimo	0,00	0,00	-	-	-	0,00

Tabela 4.13. Avaliação dos tamanhos encontrados para os fragmentos nas amostras de sedimento para o verão (valores demonstrados apenas para classes com mais que 1 microplásticos e quando estão presentes em diferentes pontos de amostragem)

Verão	<1 mm	1-2 mm	2-3 mm	3-4 mm	4-5 mm	
Média	61,46	-	7,29	-	-	
DP	46,06	-	13,68	-	-	
Máximo	100,00	-	33,33	-	-	
Mínimo	0,00	-	0,00	-	-	
Verão	<100 µm	100-300 µm	300-500 µm	500-700 µm	700-900 µm	900-1000 µm
Média	-	45,43	15,71	-	-	-
DP	-	38,23	22,81	-	-	-
Máximo	-	100,00	50,00	-	-	-
Mínimo	-	0,00	0,00	-	-	-

O tamanho dos fragmentos nas amostras de sedimento, representados nas tabelas 4.12 e 4.13, apresentou um tamanho inferior a 1mm, quer no inverno ($69,05 \pm 38,03$) quer no verão ($61,46 \pm 46,06$). As outras classes de tamanho, 1-2 mm, 2-3mm, 3-4mm e 4-5mm são também encontradas esporadicamente. Em relação às classes de tamanho inferiores a 1mm, 100-300 µm (inverno: $59,32 \pm 45,55$ e no verão: $45,43 \pm 15,71$) foi o tamanho mais encontrado. No inverno salienta-se a classe de 900-1000 µm ($50,00 \pm 54,77$), enquanto no verão salienta-se a classe 300-500 µm ($15,71 \pm 22,81$).

5.1. Abundância

Para que a comparação entre estudos seja robusta, as unidades de concentração de MP devem ser uniformizadas. As unidades usadas neste estudo foram MP.m^{-3} para as amostras de água e MP.kg^{-1} para as amostras de sedimento. No entanto, há estudos que não seguem estas medidas, nem existe uma regra para se efectuar a uniformização das unidades, apenas indicações.

Nos anos recentes, os estudos realizados comprovam uma variedade de concentrações de MP em amostras de água e sedimento. No rio Antuã os valores obtidos das amostras de água variaram entre 58 partículas. m^{-3} e 1265 partículas. m^{-3} e as amostras de sedimento situaram-se entre 18 partículas. kg^{-1} e 629 partículas. kg^{-1} (Rodrigues et al., 2018). Na Holanda, no canal que atravessa Amsterdão, as concentrações para as amostras de água variaram entre 0,048 partículas. m^{-3} e 0,187 partículas. m^{-3} e para as amostras de sedimento entre 1400 partículas. kg^{-1} e 1900 partículas. kg^{-1} (Leslie et al., 2017). Segundo (Schrer et al., 2020), no rio Elbe, as concentrações das amostras de água apresentaram um valor médio de 5,57 MP.m^{-3} e para as amostras de sedimento um valor de 0,119 partículas. kg^{-1} . Por outro lado, encontramos estudos que apresentaram valores semelhantes de concentração, nas amostras de água com valores entre 0,62 e 4,3 partículas/ m^3 , nos rios provenientes no lago de Dongting (Hu et al., 2020). Para as amostras de sedimento, encontramos valores entre 11 e 234 partículas/ Kg^{-1} , no lago Taihu (Su et al., 2016).

As diferenças de abundância entre os resultados apresentados no presente estudo e nos estudos prévios poderão ter a ver com a diferença de métodos utilizados na amostragem (como por exemplo a dimensão da malha de amostragem), extração e identificação dos MPs, na seleção da estação do ano, ou mesmo na quantidade das fontes associadas à poluição.

Outros estudos relatam o uso de diferentes malhas, que influenciam a abundância obtida. As diferentes malhas de redes apresentadas variam entre: 37 μm , no rio Hunter, e uma abundância de 431-1892 partículas. m^{-3} (Hitchcock et al., 2019); 55 μm , no rio Antuã, e uma abundância entre 58 partículas. m^{-3} até 1265 partículas. m^{-3} (Rodrigues et al., 2018); 150 μm , no rio Lis, e uma abundância de 0,05-3422 partículas. m^{-3} (Sá et al., 2022); 300 μm , nos rios Têt e Rhône, e uma abundância de 2,4-88,4 partículas. m^{-3} (Constant et al., 2020); 333 μm , nos rios Michigan, Huron, Erie e Ontario, uma abundância de 0,05-32 partículas. m^{-3} (Bladwin et al., 2016), e por fim uma rede de 500 μm , no rio Danúbio, uma abundância de 0-141,65 partículas. m^{-3} (Lechner et al., 2014).

Em ambas as amostras (água e sedimento) nota-se que, na maioria dos pontos de amostragem, durante o período do inverno, existem menos MPs. Este facto é suportado por Nel et al. (2018), pois estes depositam-se ao longo do curso do rio. Esta razão também explica o facto das amostras de sedimento registarem uma abundância superior em relação às amostras de água.

As correntes costeiras e características hidrodinâmicas do rio podem transportar estes materiais até aos locais mais acessíveis de se encontrarem (Meijer et al., 2021; Balthazar et al., 2020)

Nas amostras de água a diferença entre estações do ano pode estar relacionado com as condições hidrodinâmicas. No inverno, o hidrodinamismo da corrente é elevado o que permite perceber a semelhança entre as abundâncias nas amostras. Porém no verão, o aumento da abundância não se explica exclusivamente pelo baixo hidrodinamismo mas também pela influência da densidade populacional. No verão, o turismo permite que a densidade populacional seja superior à registada normalmente, o que implica um maior consumo e utilização de produtos, o que por si gera que maiores concentrações de plásticos cheguem ao rio.

À medida que o rio se aproxima da foz, as concentrações nas amostras de água vão sofrendo um aumento gradual. De facto, em ECh, MO, EF, BS e FM, os pontos de amostragem após o concelho de Coimbra, comprovam esse aumento. A elevada densidade populacional da cidade, a existência de uma estação de tratamento de águas residuais, e o diverso número de empresas situadas na cidade de Coimbra são todos fatores que influenciam para um aumento na abundância.

Nas amostras de água, ECh apresentou valores elevados destacando-se dos valores encontrados nos outros pontos de amostragem. Também é possível observar que existem diferenças significativas ($p < 0,05$) quando se compara a outros pontos de amostragem. Uma possível explicação para este acontecimento pode associar-se à colmatação da rede. Este facto implicou uma maior concentração e retenção de partículas. Contudo, isto só aconteceu porque o local escolhido para efetuar a recolha foi imediatamente à saída da ETAR. As ETARs não conseguem filtrar todos os MPs, acabando por alguns destes atingirem novamente o sistema aquático (Ding et al., 2019).

Nos sedimentos, o hidrodinamismo está mais evidenciado, permitindo obter valores semelhantes de abundância em estações com influências distintas. É assim visível que zonas com menor densidade populacional (ponto de amostragem MO) atingem concentrações muito semelhantes aos pontos de amostragem localizados em regiões mais caracterizadas pelas fontes de poluição (como por exemplo, a existência de estações de tratamento de águas residuais e a sua proximidade a áreas urbanas e industriais (Shruti et al, 2019). É importante realçar que a abundância pode ser condicionada pela profundidade em cada local de amostragem, e pelas correntes de fundo que podem influenciar a distribuição de microplásticos (Kane et al., 2020). Os dados apontam uma tendência para uma abundância superior no verão

em comparação com o inverno. Contudo, EF e PC apresentam um resultado divergente à tendência a qual poderá estar associada a um acréscimo de atividade industrial, aumento populacional, ou uma retenção ineficiente da ETAR.

Nas amostras de sedimento é menos evidente a variação de abundância. A deposição contínua dos MPs, ao longo de grandes períodos de tempo, provoca uma acumulação nos sedimentos, o que origina um aumento da abundância. Mesmo assim, percebe-se que as zonas que atingem uma abundância superior estão relacionadas com vários fatores. Um deles consiste no facto da velocidade da corrente ser inferior, permitindo a sua deposição, como é o caso em MI em comparação com EF, onde, neste último, a velocidade da corrente é muito superior. A proximidade aos grandes centros urbanos e industriais, pode também ser apontada, como é o caso em PV e PCI. A presença do turismo, no concelho da Figueira da Foz, também entra em consideração para a poluição gerada. PC, PV e PCI são os locais mais afetados pelo turismo, explicando assim a elevada abundância.

5.2. Tipos

Fibras, fragmentos, filmes, microesferas e pellets são encontrados tanto na água como no sedimento, embora os mais comuns sejam as fibras e os fragmentos. Segundo Sekudewicz et al., 2021, a fração dominante dos MPs é proveniente da fonte primária, incluindo, portanto, as fibras.

Em termos de frequência entre os estudos realizados, as fibras e os fragmentos foram os mais relatados, com 87% e 82% respetivamente (Lu et al., 2021). Nos rios Reno e Danúbio, nas amostras de água os tipos de microplásticos mais detetados são também as fibras e fragmentos (Heb et al., 2018). Para as amostras de sedimento também existe uma relação com os outros estudos, em relação às fibras e fragmentos (Blair et al., 2019 e Horton et al., 2017).

As fibras, como referido anteriormente, são a tipologia mais presente nos rios. A razão para isto acontecer é que as fibras são originárias do vestuário, das linhas de pesca (Zhang et al., 2015) ou da descarga dos efluentes domésticos (Browne et al., 2011), devido à concentração da densidade populacional e das indústrias junto ao rio.

Nas amostras de água as fibras são dominantes em ambas as estações. Contudo, há um caso onde isso não se verificou. Na estação de MI no verão os fragmentos encontrados estão em maior abundância que as fibras. Uma possível razão para isto acontecer é a deslocação das pessoas durante o período de férias, fazendo com que a população na região, reduza e em consequência, diminui a descarga dos efluentes domésticos.

A abundância das fibras é explicada porque estas apresentam uma alta superfície/volume e uma baixa velocidade de sedimentação o que, juntamente com um fluxo constante do rio, leva a que estas não se depositem (Waldschlager e Schuettrumpf, 2019; Khatmullina

e Isachenko, 2017). Na maioria dos pontos de amostragem, apenas os dois primeiros fatores influenciam a abundância, pois a velocidade do curso do rio mantém-se constante.

No entanto, para os pontos de amostragem onde a velocidade do rio difere pode contribuir para influenciar abundância. No inverno, as estações com uma velocidade maior do rio apresentam uma maior abundância de fibras, como pode ser comprovado em MI e ECh. O contrário acontece em PCh, onde a velocidade no inverno é menor, e, portanto, estas vão afundando, havendo uma menor quantidade na superfície. Sendo assim, é normal que em Misarela e ETAR Choupal, os fragmentos sejam inferiores aos registrados em PCh.

A outra justificativa para a abundância das fibras consiste da sua fonte. Podem ser originárias da descarga quer por parte dos resíduos industriais quer por parte do esgoto doméstico (através da lavagem de roupa) (De Falco et al., 2019; Edo et al., 2020) que não consegue reter todas as partículas nas estações de tratamento. Também provêm de equipamentos agrícolas (Ding et al., 2019), cordas (Dris et al., 2018) e pontas de cigarro (De Villiers., 2019).

Os fragmentos provêm da degradação dos produtos de plástico, quer provocado pelos humanos, quer pela indústria (Cole et al., 2011; Thompson 2004). Era assim espectável que as abundâncias dos fragmentos nas amostras de sedimento ocorressem com maior frequência (Lin et al., 2018). No entanto, o resultado comprovado neste estudo não corresponde ao identificado em estudos prévios.

A existência de fragmentos, microesferas, filmes e pellets é também demonstrada pela abrangência de empresas e indústrias situadas ao longo do rio. Todos estes tipos de plástico são utilizados como matéria-prima, em empresas que no seu processo, usem o plástico como material (Mani et al., 2015; Karlsson et al., 2018). Além disso, a abundância de plástico mostra a quantidade de materiais utilizados que não são cuidados; relevando uma falta de práticas de gestão de resíduos (Singh et al., 2021; Wang et al., 2017). Esses itens podem atingir o sistema aquático diretamente através de descargas mal direcionadas ou indiretamente por meio de escoamento superficial (Wagner et al., 2014).

Mais concretamente, a presença de microesferas é apenas registada nos locais onde existe uma ETAR ou em locais de amostragem muito próximos destes. Como estas partículas apresentam um tamanho reduzido, a ETAR não as consegue reter totalmente (Rochman et al., 2015).

Filmes foi outro tipo de plástico apenas encontrado no local de amostragem da ETAR. Os filmes estão associados a diferentes fontes, como por exemplo, provenientes de embalagens (Horodytska et al., 2018), de resíduos de fontes agrícolas (Vox et al., 2016) e de construção civil. Deste modo, o lixo gerado e a incapacidade de gerir e controlar esse lixo pode resultar na observação destes nas amostras recolhidas.

Nas amostras de sedimento, para além das fibras e dos fragmentos, também se encontraram pellets. Os pellets como no rio Antuã, foram encontrados nos locais de amostragem

das praias, embora numa concentração muito reduzida (Rodrigues et al., 2018). A explicação para que se encontrem pellets nas amostras de sedimento, apesar da sua maior relação superfície/volume, está associado à adsorção da matéria orgânica, aumentando a sua densidade e se depositando no sedimento.

5.3. Análise FTIR

A diversidade dos microplásticos estará relacionada com as diferentes fontes de plásticos e as condições hidrodinâmicas da região (Luo et al., 2020). Através dos espectros obtidos pela espectroscopia FTIR, identificaram-se, no total, nove tipos de polímeros nas amostras de água e de sedimento. Ao realizar uma comparação sobre o tipo obtido com outros estudos, conseguimos perceber que os mais encontrados são PE, PS e PP (Singh et al., 2021; Klein et al., 2015; Lin et al., 2018; Lares et al., 2018; Sruthy and Ramasamy, 2017; Huang et al., 2021).

A composição encontrada é semelhante quer nas águas quer nos sedimentos, no verão e no inverno. Os polímeros que são encontrados em todas as amostras são o PE e o PP. Existem duas razões associadas a este facto. A primeira é por serem materiais de baixa densidade, PE ($0,85-0,92 \text{ g/cm}^3$) e PP ($0,9 \text{ g/cm}^3$) em comparação com a densidade da água (1 g/cm^3), que provoca flutuação e, deste modo, sejam teoricamente mais encontrados à superfície (Vianello et al., 2013). O facto descrito é comprovado pelas amostras de água realizadas. No entanto, estes também estão presentes nas amostras de sedimento, portanto são encontrados em profundidade, e isto poderá dever-se ao facto de serem colonizados por organismos e aumentando a sua densidade e se agregarem com os sedimentos, (Lobelle and Cunliffe, 2011). A segunda é devido à sua origem e utilização deste tipo de plástico, e, portanto, a sua probabilidade de serem encontrados nos meios aquáticos é superior aos restantes. O tipo PE é encontrado em sacos de plásticos, garrafas, redes e palhinhas, enquanto o tipo PP também é encontrado em redes, cordas e tampas de garrafas. (Andrady, 2010).

Polímeros como o PET e PVC estão associados a ocorrências de descarte de produtos de plásticos próximos das estações de amostragem, mais evidenciado nas amostras de sedimento, pois ambos apresentam uma densidade maior que a da água ($1,4 \text{ g/cm}^3 > 1 \text{ g/cm}^3$), o que leva a que estes se depositem (Huang et al., 2021). Para além disso, devido à existência de um local de amostragem perto de uma estação de tratamento de águas residuais, o polímero PET era esperado. A origem é resultante de fibras de tecidas sintéticos (McCormick et al., 2014) (Rodrigues et al., 2018). Dentro da categoria dos polímeros densos, também se inclui o Nylon ($1,13 \text{ g/cm}^3 > 1 \text{ g/cm}^3$) (Andrady, 2010), evidenciado na amostra de sedimento no verão, em comparação com as outras amostragens. O polímero PET é associado às descargas de águas residuais domésticas, resultante da lavagem de roupas, através de escoamentos superficiais ou ainda transportados diretamente pelo ar, visto que, são comumente utilizadas em roupas sintéticas e são características de áreas densamente povoadas (Wang et al., 2019). O polímero PVC foi associado às empresas de construção civil e às outras indústrias que

utilizam materiais que são constituídos deste material (Net et al., 2015). O tipo Nylon e PS pode estar associado às más práticas de gestão de resíduos das atividades comuns praticadas.

Na família dos tipos de polímeros PE; que inclui PE, PE AD e PE BD; PE BD foi caracterizado como um tipo de plástico muito comum nas praias portuguesas (Frias et al., 2014), frequentemente utilizado em sacos e embalagens de plástico (Wang et al., 2016). No presente estudo, também é comprovado pela sua presença nas amostras de sedimento no verão e no inverno. Contudo, não foi apenas encontrado nas zonas mais comuns, mostrando assim a má gestão dos resíduos em terra ou mesmo no mar no âmbito das atividades marítimas.

PAcr também foi encontrado, em maior quantidade, nas amostras de sedimento do que nas amostras de água. Era expectável pois este deriva em particular de atividades relacionadas com a pesca (Cincinelli et al., 2021), e é usado em tintas (Van Faassen et al., 1991), como por exemplo as usadas nas embarcações de pesca. Sendo assim, são atividades identificadas na zona e, portanto, explicam a presença do polímero na região.

Além da densidade dos polímeros, outros fatores podem influenciar a distribuição vertical dos microplásticos. A temperatura, pressão, a turbulência e a bioincrustação podem influenciar o local onde estes se encontram na coluna de água, e assim redistribuir os MP existentes (Cincinelli et al., 2021; Wang et al., 2016; Wang et al., 2017).

5.4. Cores

As cores mais abundantes em ambas as estações são a cor azul e a preta. Esta observação está de acordo com vários estudos realizados que comprovam que as partículas mais encontradas nos animais são da cor azul ou preta (Duncan et al., 2019). Portanto, as cores mais abundantes são aquelas com maior potencial para influenciar a qualidade de vida dos organismos.

No entanto, encontrou-se uma variedade de cores em ambas as recolhas. Isto deve-se à degradação dos produtos de consumo utilizados pela população em geral, como roupa ou embalagens. A cor transparente também foi identificada, e pode ter origem na atividade de pesca, como por exemplo as linhas de pesca (Wang et al., 2017). Esta variedade de cores encontrada é atribuída à densidade populacional, às indústrias e suas atividades ao longo do curso do rio.

5.5. Tamanho

É de salientar que no verão o tamanho das fibras vai ser cada vez mais diminuto em ambas as amostras de água e de sedimento. Também se realça que pode acontecer a rutura dos MPs, desde a sua aquisição passando pelas fases de armazenamento, transporte e durante

todo o processo de tratamento, concluindo que poderão obter-se MPs de tamanhos inferiores.

Verifica-se que nos dois tipos de amostragem (água e sedimento) e nas duas estações do ano, o tamanho das fibras encontradas apresenta partículas cada vez mais pequenas. Uma razão para isto acontecer deve-se à fragmentação das partículas maiores devido à turbulência e ao fluxo do rio (Zhang et al., 2015; Falkowski et al., 2017; Tibbets et al., 2018).

Diferentes classes de tamanhos ocorrem no rio. A existência de classes de tamanho inferiores, poderá estar relacionado com a fraca remoção da estação de tratamento de águas residuais, especialmente se o tamanho for inferior a 300 μm (Han et al., 2020).

As preocupações com esta temática têm sido consideradas e analisadas através do crescente número de estudos realizados, porém ainda existem lacunas sobre especificamente a questão em sistemas de água doce. Sendo assim, o presente trabalho contribui para o conhecimento da distribuição e abundância de microplásticos, em amostras de água e de sedimentos do Rio Mondego.

O estudo confirma que os microplásticos estão presentes na superfície da água e nos sedimentos, em duas estações do ano, o inverno e o verão. No entanto, foi feita uma comparação entre o inverno e o verão. As consequências da existência dos MPs são comparadas em ordem de grandeza com as que surgem nos ambientes marinhos. Além disso, este estudo sublinha o facto da importância dos rios na ação de transporte dos microplásticos.

Região para região existe a variação entre os números em termos de abundância, tipologia, cor e tamanho. Em especial, o presente trabalho apresenta a identificação e composição de cada tipo de microplástico, permitindo retirar mais conclusões acerca da zona.

Ao comparar ambas os períodos do ano percebe-se que existe diferenças como semelhanças. As principais diferenças baseiam-se que no período de inverno salientam-se a tendência inferior de abundância dos microplásticos, a existência de menos tipologias existentes, um menor número dos vários tipos de polímeros encontrados, e nas particulares cores encontradas. Por contraste, as semelhanças consistem no único parâmetro transversal, sendo este o tamanho dos microplásticos encontrados.

ECh também merece ser salientada, pois apesar de apresentar valores bastante irregulares comparando com os outros pontos de amostragem, é de extrema importância. Os dados recolhidos na estação também influenciaram os dados obtidos neste trabalho. Deste modo, também aqui se verifica uma analogia na estação ao comparar os períodos de verão e inverno, pois representam os máximos atingidos nos dois períodos.

Uma melhor compreensão dos tipos, quantidades e fontes de lixo marinho ajudará a mitigar a crescente poluição e criar uma legislação adequada. A identificação das principais fontes permite a priorização dos procedimentos de remediação, atingida através da monitorização. A natureza dos polímeros não permite concluir exatamente de onde essa poluição é gerada, no entanto, considera-se que as fontes associadas ao Rio Mondego sejam as descargas de águas residuais, as atividades piscatórias, o turismo, e a proximidade com áreas industriais. Portanto, a incidência dos microplásticos está associada à presença das atividades humanas e à produção e utilização de plástico. Surge assim a necessidade de serem

desenvolvidas e implementadas estratégias em colaboração com os principais contribuintes de plástico, incentivando às mudanças das suas práticas, que apoiam um desenvolvimento sustentável.

BIBLIOGRAFIA

Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine pollution bulletin*, 62(8), 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>

Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>

Antunes, J. C., Frias, J. G. L., Micaelo, A. C., & Sobral, P. (2013). Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.016>

Antunes, J., Frias, J., & Sobral, P. (2018). Microplastics on the Portuguese coast. *Marine pollution bulletin*, 131, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.025>

APA. (2020). Monitorização do lixo marinho. <https://apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=1249>

Bakir, A., Desender, M., Wilkinson, T., Van Hoytema, N., Amos, R., Airahui, S., ... & Maes, T. (2020). Occurrence and abundance of meso and microplastics in sediment, surface waters, and marine biota from the South Pacific region. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111572. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111572>

Baldwin, A. K., Corsi, S. R., & Mason, S. A. (2016). Plastic debris in 29 Great Lakes tributaries: relations to watershed attributes and hydrology. *Environmental science & technology*, 50(19), 10377-10385. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02917>

Balthazar-Silva, D., Turra, A., Moreira, F. T., Camargo, R. M., Oliveira, A. L., Barbosa, L., & Gorman, D. (2020). Rainfall and tidal cycle regulate seasonal inputs of microplastic pellets to sandy beaches. *Frontiers in Environmental Science*, 123. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00123>

Blair, R. M., Waldron, S., Phoenix, V. R., & Gauchotte-Lindsay, C. (2019). Microscopy and elemental analysis characterisation of microplastics in sediment of a fresh-water urban river in Scotland, UK. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(12), 12491-12504. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04678-1>

Boucher, J., & Friot, D. (2017). *Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources* (Vol. 10). Gland, Switzerland: IUCN. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>

Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., et al. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45 (21), 9175–9179. doi:10.1021/es201811s

Chae, D. H., Kim, I. S., Kim, S. K., Song, Y. K., & Shim, W. J. (2015). Abundance and distribution characteristics of microplastics in surface seawaters of the Incheon/Kyeonggi coastal region. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 69(3), 269-278. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0173-4>

Chouchene, K., Prata, J. C., da Costa, J., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T., & Ksibi, M. (2021). Microplastics on Barra beach sediments in Aveiro, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 167, 112264. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112264>

Cincinelli, A., Scopetani, C., Chelazzi, D., Lombardini, E., Martellini, T., Katsoyianis, A., ... & Corsolini, S. (2017). Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): occurrence, distribution and characterization by FTIR. *Chemosphere*, 175, 391-400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.024>

Cincinelli, A., Scopetani, C., Chelazzi, D., Martellini, T., Pogojeva, M., & Slobodnik, J. (2021). Microplastics in the Black Sea sediments. *Science of the Total Environment*, 760, 143898. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143898>

Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M. B., & Janssen, C. R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field

collected organisms. *Marine pollution bulletin*, 70(1-2), 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.009>

Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine pollution bulletin*, 62(12), 2588-2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>

Communications, N. (2018). The future of plastic. *Nature Communications*, 9(1), 2157. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04565-2>

Constant, M., Ludwig, W., Kerhervé, P., Sola, J., Charrière, B., Sanchez-Vidal, A., ... & Heussner, S. (2020). Microplastic fluxes in a large and a small Mediterranean river catchments: The Têt and the Rhône, Northwestern Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment*, 716, 136984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136984>

Coppock, R. L., Cole, M., Lindeque, P. K., Queirós, A. M., & Galloway, T. S. (2017). A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. *Environmental Pollution*, 230, 829-837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.017>

Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgogno, F., Canesi, L., Canuto, S., ... & Cappello, M. (2020). Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 8938-8952. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07783-8>

Duncan, E. M., Broderick, A. C., Fuller, W. J., Galloway, T. S., Godfrey, M. H., Hamann, M., ... & Godley, B. J. (2019). Microplastic ingestion ubiquitous in marine turtles. *Global change biology*, 25(2), 744-752. [/doi/full/10.1111/gcb.14519](https://doi.org/10.1111/gcb.14519)

de Jesus Piñon-Colin, T., Rodriguez-Jimenez, R., Pastrana-Corral, M. A., Rogel-Hernandez, E., & Wakida, F. T. (2018). Microplastics on sandy beaches of the Baja California Peninsula, Mexico. *Marine pollution bulletin*, 131, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.055>

Dehaut, A., Cassone, A. L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., ... & Paul-Pont, I. (2016). Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their

extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215, 223-233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>

De Falco, F., Di Pace, E., Cocca, M., & Avella, M. (2019). The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific reports*, 9(1), 1-11. <https://www.nature.com/articles/s41598-019-43023-x?ref=theprepping-com>

de Villiers, S. (2019). Microfibre pollution hotspots in river sediments adjacent to South Africa's coastline. *Water Sa*, 45(1), 97-102. <https://doi.org/10.4314/wsa.v45i1.11>

Ding, L., fan Mao, R., Guo, X., Yang, X., Zhang, Q., & Yang, C. (2019). Microplastics in surface waters and sediments of the Wei River, in the northwest of China. *Science of The Total Environment*, 667, 427-434. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.332>

Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., & Tassin, B. (2017). A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental pollution*, 221, 453-458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>

Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Tassin, B., 2018. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris megacity: sampling methodological aspects and flux estimations. *Sci. Total Environ.* 618, 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.009>

Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., & Rosal, R. (2020). Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution*, 259, 113837. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>

Eek, E., Cornelissen, G., & Breedveld, G. D. (2010). Field measurement of diffusional mass transfer of HOCs at the sediment-water interface. *Environmental science & technology*, 44(17), 6752-6759. <https://doi.org/10.1021/es100818w>

Falkowski, T., Ostrowski, P., Siwicki, P., & Brach, M. (2017). Channel morphology changes and their relationship to valley bottom geology and human interventions; a case study from the Vistula Valley in Warsaw, Poland. *Geomorphology*, 297, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2017.09.011>

Faure, F., Demars, C., Wieser, O., Kunz, M., & De Alencastro, L. F. (2015). Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environmental chemistry*, 12(5), 582-591. <https://doi.org/10.1071/EN14218>

Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J., & Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine pollution bulletin*, 85(1), 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>

Frias, J., Pagter, E., Nash, R., O'Connor, I., Carretero, O., Filgueiras, A., ... & Gerdt, G. (2018). Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. Deliverable 4.2. <https://repository.oceanbestpractices.org/handle/11329/1206>

Frias, J. P. G. L. D. (2010). *Microplásticos: o presente envenenado* (Doctoral dissertation, FCT-UNL). <http://hdl.handle.net/10362/3609>
<http://hdl.handle.net/10362/3609>

Frias, J. P., Gago, J., Otero, V., & Sobral, P. (2016). Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. *Marine environmental research*, 114, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.12.006>

Gago J, Carretero O, Filgueiras AV, Viñas L (2018) Synthetic microfibers in the marine environment: a review on their occurrence in seawater and sediments. *Mar Pollut Bull* 127:365–376.. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.070>

Gago, J., Filgueiras, A., Pedrotti, M. L., Caetano, M., & Frias, J. (2019). Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. Deliverable 4.1. https://repository.oceanbestpractices.net/bitstream/handle/11329/1077/mafiadoc.com_standardised-protocol-for-monitoring-microplastics_5c8d88c5097c47605c8b45d0.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Geyer, Roland; Jambeck, Jenna R.; Law, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. (2017). *Science advances*. <https://advances.sciencemag.org/content/3/7/e1700782>

Godoy, V., Martín-Lara, M. A., Calero, M., and Blázquez, G. (2019). Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 139 (October 2018), 91–99. [10.1016/j.marpolbul.2018.12.026](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.026)

Godoy, V., Prata, J. C., Blázquez, G., Almendros, A. I., Duarte, A. C., Rocha-Santos, T., ... & Martín-Lara, M. Á. (2020). Effects of distance to the sea and geomorphological characteristics on the quantity and distribution of microplastics in beach sediments of Granada (Spain). *Science of The Total Environment*, 746, 142023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142023>

Graca, B., Szewc, K., Zakrzewska, D., Dołęga, A., & Szczerbowska-Boruchowska, M. (2017). Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea—a preliminary study. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7650-7661. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8419-5>

Guidelines for the Monitoring and Assessment of Plastic Litter in the Ocean (2019)-GESAMP Reports and Studies No. 99. GESAMP Reports and Studies. <http://www.gesamp.org/publications/guidelines-for-the-monitoring-and-assessment-of-plastic-litter-in-the-ocean>

Han, M., Niu, X., Tang, M., Zhang, B. T., Wang, G., Yue, W., ... & Zhu, J. (2020). Distribution of microplastics in surface water of the lower Yellow River near estuary. *Science of the Total Environment*, 707, 135601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv>.

Heß, M., Diehl, P., Mayer, J., Rahm, H., Reifenhäuser, W., Stark, J., & Schwaiger, J. (2018). Mikroplastik in Binnengewässern Süd-und Westdeutschlands. Bundesländer-übergreifende Untersuchungen in Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz. Teil, 1, 1e84. https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuvpubl/6_sonderreihen/L%C3%A4nderbericht_Mikroplastik_in_Binnengew%C3%A4ssern.pdf

Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental science & technology*, 46(6), 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>

Hitchcock, J. N., & Mitrovic, S. M. (2019). Microplastic pollution in estuaries across a gradient of human impact. *Environmental Pollution*, 247, 457-466. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.069>

Horodytska, O., Valdés, F. J., & Fullana, A. (2018). Plastic flexible films waste management—A state of art review. *Waste management*, 77, 413-425. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>

Horton, A. A., Svendsen, C., Williams, R. J., Spurgeon, D. J., & Lahive, E. (2017). Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK—Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine pollution bulletin*, 114(1), 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>

Hu, D., Zhang, Y., & Shen, M. (2020). Investigation on microplastic pollution of Dongting Lake and its affiliated rivers. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111555. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111555>

Huang, D., Li, X., Ouyang, Z., Zhao, X., Wu, R., Zhang, C., ... & Guo, X. (2021). The occurrence and abundance of microplastics in surface water and sediment of the West River downstream, in the south of China. *Science of The Total Environment*, 756, 143857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143857>

Hurley, R. R., Lusher, A. L., Olsen, M., & Nizzetto, L. (2018). Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environmental science & technology*, 52(13), 7409-7417. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01517>

Imhof, H. K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. P., & Laforsch, C. (2012). A novel,

highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and oceanography: methods*, 10(7), 524-537. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.524>

Jung, M. R., Horgen, F. D., Orski, S. V., Rodriguez, V., Beers, K. L., Balazs, G. H., ... & Lynch, J. M. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704-716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>

Kane, I. A., Clare, M. A., Miramontes, E., Wogelius, R., Rothwell, J. J., Garreau, P., & Pohl, F. (2020). Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science*, 368(6495), 1140-1145. <https://doi.org/10.1126/science.aba5899>

Khatmullina, L., & Isachenko, I. (2017). Settling velocity of microplastic particles of regular shapes. *Marine pollution bulletin*, 114(2), 871-880. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.024>

Klein, S., Worch, E., & Knepper, T. P. (2015). Occurrence and spatial distribution of microplastics in river shore sediments of the Rhine-Main area in Germany. *Environmental science & technology*, 49(10), 6070-6076. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00492>

Kooi, M., van Nes, E.H., Scheffer, M., Koelmans, A.A., 2017. Ups and downs in the ocean: effects of biofouling on vertical transport of microplastics. *Environ. Sci. Technol.* 51,7963–7971. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04702>

Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M., & Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water research*, 133, 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>

Lechner, A., Keckeis, H., Lumesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., ... & Schludermann, E. (2014). The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environmental pollution*, 188, 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>

Leslie, H. A., Brandsma, S. H., Van Velzen, M. J. M., & Vethaak, A. D. (2017). Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment international*, 101, 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>

Lin, L., Zuo, L. Z., Peng, J. P., Cai, L. Q., Fok, L., Yan, Y., ... & Xu, X. R. (2018). Occurrence and distribution of microplastics in an urban river: a case study in the Pearl River along Guangzhou City, China. *Science of the total environment*, 644, 375-381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.327>

Lobelle, D., & Cunliffe, M. (2011). Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine pollution bulletin*, 62(1), 197-200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.10.013>

Lots, F. A., Behrens, P., Vijver, M. G., Horton, A. A., & Bosker, T. (2017). A large-scale investigation of microplastic contamination: abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. *Marine pollution bulletin*, 123(1-2), 219-226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.057>

Lu, H. C., Ziajahromi, S., Neale, P. A., & Leusch, F. D. (2021). A systematic review of freshwater microplastics in water and sediments: recommendations for harmonisation to enhance future study comparisons. *Science of The Total Environment*, 146693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146693>

Luo, Y., Zhang, Y., Xu, Y., Guo, X., & Zhu, L. (2020). Distribution characteristics and mechanism of microplastics mediated by soil physicochemical properties. *Science of the Total Environment*, 726, 138389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138389>

Ma, Y. N. et al. (2016). Effects of nanoplastics and microplastics on toxicity, bioaccumulation, and environmental fate of phenanthrene in fresh water. *Environ. Pollut.* 219, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.061>

Mani, T., Blarer, P., Storck, F. R., Pittroff, M., Wernicke, T., & Burkhardt-Holm, P. (2019). Repeated detection of polystyrene microbeads in the lower Rhine River. *Environmental Pollution*, 245, 634-641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.036>

Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P., 2015. Microplastics profile along the Rhine River. *Sci. Rep.* 5, 1–7. <https://www.nature.com/articles/srep17988>

Masura, J., Baker, J., Foster, G., & Arthur, C. (2015). Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-604>

McCormick, A., Hoellein, T. J., Mason, S. A., Schlupe, J., & Kelly, J. J. (2014). Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. *Environmental science & technology*, 48(20), 11863-11871. <https://doi.org/10.1021/es503610r>

Meijer, L. J., van Emmerik, T., van der Ent, R., Schmidt, C., & Lebreton, L. (2021). More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean. *Science Advances*, 7(18), eaaz5803. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz5803>

Munno, K., Helm, P. A., Jackson, D. A., Rochman, C., & Sims, A. (2018). Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles. *Environmental toxicology and chemistry*, 37(1), 91-98. <https://doi.org/10.1002/etc.3935>

Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F. & Quinn, B. (2016). Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5800–5808. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05416>

Näkki, P., Setälä, O., & Lehtiniemi, M. (2019). Seafloor sediments as microplastic sinks in the northern Baltic Sea – Negligible upward transport of buried microplastics by bioturbation. *Environmental Pollution*, 249, 74–81. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2019.02.099>

Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., and Thompson, R. C. (2015).

Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar. Pollut. Bull.* 99 (1–2), 178–185. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.029

Napper, I. E. & Thompson, R. C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Mar. Pollut. Bull.* 112, 39–45 (2016). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X16307639?via%3Dihub>

Nel, H. A., Dalu, T., & Wasserman, R. J. (2018). Sinks and sources: Assessing microplastic abundance in river sediment and deposit feeders in an Austral temperate urban river system. *Science of the Total Environment*, 612, 950-956. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.298>

Net, S., Sempere, R., Delmont, A., Paluselli, A., & Ouddane, B. (2015). Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science & Technology*, 49(7), 4019-4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>

Nielsen, T. D., Holmberg, K., & Stripple, J. (2019). Need a bag? A review of public policies on plastic carrier bags—Where, how and to what effect?. *Waste management*, 87, 428-440. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.025>

Piarulli, S., Scapinello, S., Comandini, P., Magnusson, K., Granberg, M., Wong, J. X., ... & Airoldi, L. (2019). Microplastic in wild populations of the omnivorous crab *Carcinus aestuarii*: A review and a regional-scale test of extraction methods, including microfibrils. *Environmental pollution*, 251, 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.092>

Plastics Europe, 2018. *Plastics – the Facts 2017*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels, Belgium. http://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FL_NAL_for_website_one_page.pdf

Plastics Europe (2019). *Plastics Europe - association of plastics manufactures* https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/09/Plastics_the_facts-WEB-

Pinja Näkki, Outi Setälä, Maiju Lehtiniemi, Seafloor sediments as microplastic sinks in the northern Baltic Sea – Negligible upward transport of buried microplastics by bioturbation, *Environmental Pollution*, Volume 249, 2019, Pages 74-81, ISSN 0269-7491. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.099>

Prata, J. C., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150-159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>

Prata, J. C., Godoy, V., da Costa, J. P., Calero, M., Martín-Lara, M. A., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2021). Microplastics and fibers from three areas under different anthropogenic pressures in Douro river. *Science of The Total Environment*, 776, 145999. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145999>

Prata, J. C., Reis, V., Paço, A., Martins, P., Cruz, A., da Costa, J. P., ... & Rocha-Santos, T. (2020). Effects of spatial and seasonal factors on the characteristics and carbonyl index of (micro) plastics in a sandy beach in Aveiro, Portugal. *Science of the Total Environment*, 709, 135892. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135892>

Qiu, Q., Tan, Z., Wang, J., Peng, J., Li, M., & Zhan, Z. (2016). Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 176, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>

Rochman, C. M., Kross, S. M., Armstrong, J. B., Bogan, M. T., Darling, E. S., Green, S. J., ... & Veríssimo, D. (2015). Scientific evidence supports a ban on microbeads. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03909>

Rodrigues, M. O., Abrantes, N., Gonçalves, F. J. M., Nogueira, H., Marques, J. C., & Gonçalves, A. M. M. (2018). Spatial and temporal distribution of microplastics in water and sediments of a freshwater system (Antuã River, Portugal). *Science of the total environment*, 633, 1549-1559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.233>

Rodrigues, S. M., Almeida, C. M. R., & Ramos, S. (2020). Microplastics contamination along the coastal waters of NW Portugal. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100056>

Ryan, P., Moore, C., Van Franeker, J., & Moloney, C. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364, 1999–2012. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0207>

Sá B, Pais J, Antunes J, Pequeno J, Pires A, Sobral P. Seasonal Abundance and Distribution Patterns of Microplastics in the Lis River, Portugal. *Sustainability*. 2022; 14(4):2255. <https://doi.org/10.3390/su14042255>

Scherer, C., Weber, A., Stock, F., Vurusic, S., Egerci, H., Kochleus, C., ... & Reifferscheid, G. (2020). Comparative assessment of microplastics in water and sediment of a large European river. *Science of The Total Environment*, 738, 139866. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139866>

Schmidt, L. K., Bochow, M., Imhof, H. K., & Oswald, S. E. (2018). Multi-temporal surveys for microplastic particles enabled by a novel and fast application of SWIR imaging spectroscopy—Study of an urban watercourse traversing the city of Berlin, Germany. *Environmental Pollution*, 239, 579-589. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.097>

Sekudewicz, I., Dąbrowska, A. M., & Syczewski, M. D. (2021). Microplastic pollution in surface water and sediments in the urban section of the Vistula River (Poland). *Science of the Total Environment*, 762, 143111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143111>

Scopetani, C., Cincinelli, A., Martellini, T., Lombardini, E., Ciofini, A., Fortunati, A., ... & Ugolini, A. (2018). Ingested microplastic as a two-way transporter for PBDEs in *Talitrus saltator*. *Environmental research*, 167, 411-417. (2018). Ingested microplastic as a two way transporter for PBDEs in *Talitrus saltator*. *Environ. Res.* 167, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.030>

Shull, D. H. (2009). Bioturbation. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 220(4), 395-400. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00656-1>

Shruti, V. C., Jonathan, M. P., Rodriguez-Espinosa, P. F., & Rodríguez-González, F. (2019). Microplastics in freshwater sediments of Atoyac River basin, Puebla city, Mexico. *Science of the Total Environment*, 654, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.054>

Singh, N., Mondal, A., Bagri, A., Tiwari, E., Khandelwal, N., Monikh, F. A., & Darbha, G. K. (2021). Characteristics and spatial distribution of microplastics in the lower Ganga River water and sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 163, 111960. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111960>

Sruthy, S., & Ramasamy, E. V. (2017). Microplastic pollution in Vembanad Lake, Kerala, India: the first report of microplastics in lake and estuarine sediments in India. *Environmental Pollution*, 222, 315-322. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.038>

Stolte, A., Forster, S., Gerds, G., & Schubert, H. (2015). Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2), 216-229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.022>

Su, L., Sharp, S. M., Pettigrove, V. J., Craig, N. J., Nan, B., Du, F., & Shi, H. (2020). Superimposed microplastic pollution in a coastal metropolis. *Water research*, 168, 115140 <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.115140>

Su, L., Xue, Y., Li, L., Yang, D., Kolandhasamy, P., Li, D., & Shi, H. (2016). Microplastics in taihu lake, China. *Environmental Pollution*, 216, 711-719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>

Taylor, M. L., Gwinnett, C., Robinson, L. F., & Woodall, L. C. (2016). Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms. *Scientific reports*, 6(1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep33997>

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic?. *Science*, 304(5672), 838-838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>

Tibbetts, J., Krause, S., Lynch, I., & Sambrook Smith, G. H. (2018). Abundance, distribution, and drivers of microplastic contamination in urban river environments. *Water*, 10(11), 1597. <https://www.mdpi.com/2073-4441/10/11/1597/pdf>

Torre, M., Digka, N., Anastasopoulou, A., Tsangaris, C., & Mytilineou, C. (2016). Anthropogenic microfibrils pollution in marine biota. A new and simple methodology to minimize airborne contamination. *Marine pollution bulletin*, 113(1-2), 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.050>

UNEP (2016). Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi. <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/7720>

Van Faassen, A., & Borm, P. J. (1991). Composition and health hazards of water-based construction paints: results from a survey in the Netherlands. *Environmental health perspectives*, 92, 147-154. <https://doi.org/10.1289/ehp.9192147>

Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., & Da Ros, L. (2013). Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>

Viršek, M. K., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., & Kržan, A. (2016). Protocol for microplastics sampling on the sea surface and sample analysis. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (118), e55161. <https://dx.doi.org/10.3791/55161>

Vox, G., Loisi, R. V., Blanco, I., Mugnozza, G. S., & Schettini, E. (2016). Mapping of agriculture plastic waste. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 8, 583-591. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2016.02.080>

Waldschläger, K., & Schüttrumpf, H. (2019). Effects of particle properties on the settling and rise velocities of microplastics in freshwater under laboratory conditions. *Environmental science & technology*, 53(4), 1958-1966. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06794>

Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., & Li, M. (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, 113, 7-17. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>

Wang, T., Li, B., Zou, X., Wang, Y., Li, Y., Xu, Y., ... & Yu, W. (2019). Emission of primary microplastics in mainland China: invisible but not negligible. *Water research*, 162, 214-224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.042>

Wang, W., Ndungu, A. W., Li, Z., & Wang, J. (2017). Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of the Total Environment*, 575, 1369-1374. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>

Wesch, C., Elert, A., Wörner, M. et al. Assuring quality in microplastic monitoring: About the value of clean-air devices as essentials for verified data. *Sci Rep* 7, 5424 (2017). 03/04/2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05838-4>

Woodall, L. C., Gwinnett, C., Packer, M., Thompson, R. C., Robinson, L. F., & Paterson, G. L. (2015). Using a forensic science approach to minimize environmental contamination and to identify microfibrils in marine sediments. *Marine pollution bulletin*, 95(1), 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.044>

Wright, S. L., Thompson, R. C. & Galloway, T. S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environ. Pollut.* 178, 483-492 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>

Xia, X. H., Yu, H., Yang, Z. F., & Huang, G. H. (2006). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the natural waters of the Yellow River: Effects of high sediment content on biodegradation. *Chemosphere*, 65(3), 457-466. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.075>

Zhang, K., Gong, W., Lv, J., Xiong, X., & Wu, C. (2015). Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam. *Environmental Pollution*, 204, 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.023>

Tabela 3.2. Bandas de Absorção, representativas de vibrações críticas para a identificação dos polímeros

<u>Polímero</u>	<u>Bandas de Absorção (cm⁻¹) usado para identificação</u>
PE BD	(a) 2915 (b) 2845 (c) 1467 (d) 1462 (e) 1377 (f) 730 (g) 717
PET	(a) 1713 (b) 1241 (c) 720
PE AD	(a) 2915 (b) 2845 (c) 1472 (d) 1462 (e) 730 (f) 717
PVC	(a) 1427 (b) 1331 (c) 1255 (d) 1099 (e) 966 (f) 616
PP	(a) 2950 (b) 2925 (c) 2838 (d) 1455 (e) 1377 (f) 1166
PA	(a) 3298 (b) 2932 (c) 2858 (d) 1635 (e) 1535 (f) 1260
PE	(a) 2915 (b) 2845 (c) 1377 (d) 717

Tabela 3.3. P-Value das amostras de água no inverno

Amostras de água no inverno							
P-Values	MI	PCh	ECh	MO	EF	BS	FM
MI	-	P>0,05	P<0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCh	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
ECh	-	-	-	P<0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
MO	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05
EF	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05
BS	-	-	-	-	-	-	P>0,05
FM	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.4. P-Value das amostras de água no verão

Amostras de água no verão							
P-Values	MI	PCh	ECh	MO	EF	BS	FM
MI	-	P>0,05	P<0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCh	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
ECh	-	-	-	P<0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
MO	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05
EF	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05
BS	-	-	-	-	-	-	P>0,05
FM	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.5. P-Value das amostras de sedimento no inverno

Amostras de sedimento no inverno								
P-Values	MI	PCh	MO	EF	BS	PCI	PV	PC
MI	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCh	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
MO	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
EF	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
BS	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCI	-	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05

PV	-	-	-	-	-	-	-	P>0,05
PC	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.6. P-Value das amostras de sedimento no verão

Amostras de sedimento no verão								
P-Values	MI	PCh	MO	EF	BS	PCI	PV	PC
MI	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCh	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
MO	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
EF	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05	P>0,05
BS	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05	P>0,05
PCI	-	-	-	-	-	-	P>0,05	P>0,05
PV	-	-	-	-	-	-	-	P>0,05
PC	-	-	-	-	-	-	-	-

