



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Vinicius Sarracini Santos

**Contaminantes emergentes, incluindo microplásticos, em águas
superficiais: usos das bacias hidrográficas e os impactos ao ambiente**

**CAMPINAS
2023**

Vinicius Sarracini Santos

Contaminantes emergentes, incluindo microplásticos, em águas superficiais: usos das bacias hidrográficas e os impactos ao ambiente

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Analítica.

Orientador: Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner

Coorientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Vinicius Sarracini Santos e orientada pela Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner.

**CAMPINAS
2023**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

Santos, Vinicius Sarracini, 1999-
Sa59c Contaminantes emergentes, incluindo microplásticos, em águas superficiais : usos das bacias hidrográficas e os impactos ao ambiente / Vinicius Sarracini Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Cassiana Carolina Montagner.
Coorientador: Altair Benedito Moreira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Microplásticos. 2. Contaminantes emergentes. 3. Bacias hidrográficas. 4. Avaliação de riscos ambientais. 5. Solo - Uso. I. Montagner, Cassiana Carolina, 1981-. II. Moreira, Altair Benedito. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Emerging contaminants, including microplastics, in surface waters: uses of watersheds and impacts on the environment

Palavras-chave em inglês:

Microplastics

Emerging contaminants

Watersheds

Environmental risks assessment

Land use

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Cassiana Carolina Montagner [Orientador]

William Reis de Araújo

Andreia Neves Fernandes

Data de defesa: 23-11-2023

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9088-9776>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5907673186163303>

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner (Orientadora)

Prof. Dr. William Reis de Araújo (UNICAMP)

Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes (UFRGS)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **Vinicius Sarracini Santos**, aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de novembro de 2023.

*Dedico esta dissertação a todos que consideram a ciência
como o caminho para se obter um mundo melhor.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que confiaram no meu potencial e me incentivaram a buscar ser um pesquisador e ser humano melhor.

A meus pais, Júlio e Sandra e aos meus avós, Santina e Arlindo (*in memoriam*) que desde o meu primeiro dia na universidade me incentivaram a seguir meus sonhos e estudos.

A Prof^a Cassiana, pela confiança, suporte e auxílio para o desenvolvimento e realização desta dissertação. Ao Prof Altair e a Prof^a Marcia, pela coorientação e pelo incentivo desde o meu primeiro ano de graduação e ao longo de minha trajetória. A Prof^a Véronique pela orientação no Institut Méditerranéen d'Océanologie durante meu estágio em pesquisa no exterior na Universidade de Toulon.

Aos meus queridos amigos e colegas de laboratório Bia, Victor, Mari, Patrick, Camila, Karen, Marlon, Bernardo, Ramon, Marie, Tarcísio, Cris, Telma e Pamela pelos excelentes momentos juntos e por todo o apoio e companheirismo.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado e bolsa estágio em pesquisa no exterior (processos nº 2020/14988-1 e 2022/07993-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP) que possibilitaram a realização desta dissertação.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) (CNPq 465768/2014-8, FAPESP 2014/50951-4) pelo apoio financeiro.

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

Show yourself, destroy our fears, release your mask.

(Queen)

Resumo

Ao longo dos séculos XX e XXI, o crescimento populacional e industrial fez com que diversos compostos fossem produzidos em larga escala, sendo utilizados por milhões de pessoas e tendo em muitas das vezes como destino os compartimentos ambientais. Neste contexto tem-se os contaminantes emergentes, que são substâncias de origem antropogênica ou natural que não são comumente monitorados, mesmo possuindo efeitos a biota e para a saúde humana. Ainda neste contexto, tem-se os microplásticos, que são definidas como partículas poliméricas micrométricas na faixa de 5 mm a 1 μm . Estes contaminantes estão associados ao uso e ocupação de solos, sendo importante o entendimento da ocorrência relacionado as atividades humanas no entorno dos corpos aquáticos. Neste estudo avaliamos a presença de pesticidas, produtos de degradação, medicamentos, hormônios, substâncias de higiene pessoais, substância de origem industrial e microplásticos em duas bacias hidrográficas, uma predominantemente urbana e industrial (bacia do rio Atibaia) e outra predominantemente agrícola (bacia dos rios Preto/Turvo). A bacia do rio Atibaia apresentou concentrações mais altas de cafeína, enquanto a bacia do rio Preto/Turvo apresentou altas concentrações de pesticidas, no qual por análise estatística (SIMPER e ANOSIM) de 25 contaminantes analisados neste estudo, apenas 5 contribuíram para 81,73% da diferença entre as bacias hidrográficas. Em todos os pontos, obteve-se um risco cumulativo >1 , indicando um nível de impacto ambiental nestes locais. Microplásticos também foram analisados nas bacias, sendo os fragmentos brancos/transparentes com tamanho entre 100 e 250 μm os mais detectados neste estudo. A abundância na bacia do rio Atibaia variou de 349 a 2898 itens por m^3 enquanto na bacia dos rios Preto/Turvo variou de 169 a 6370 itens por m^3 . Na caracterização de polímeros, o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) foram os mais detectados em ambas as bacias, possivelmente associados a plásticos de uso único.

Palavras-chaves: (Microplásticos, Contaminantes Emergentes, Bacias hidrográficas, Avaliação de risco, Uso e ocupação de solos.)

Abstract

Throughout the XX and XXI centuries, population and industrial growth led to the production of various compounds on a large scale, used by millions of people and often ending up in environmental compartments. In this context, we have emerging contaminants, which are substances of anthropogenic or natural origin that are not commonly monitored, despite potentially affecting the biota and human health. Also within this context, microplastics are defined as micrometric polymeric particles ranging from 5 mm to 1 μm . These contaminants are associated with land use and occupation, and it is important to understand their occurrence in relation to human activities around aquatic bodies. In this study, we evaluated the presence of pesticides, degradation products, pharmaceuticals, hormones, personal care substances, industrial origin substances, and microplastics in two watersheds, one predominantly urban and industrial (Atibaia River) and the other predominantly agricultural (Preto/Turvo River). The Atibaia River showed higher concentrations of caffeine, while the Preto/Turvo River exhibited high concentrations of pesticides, in which, through statistical analysis (SIMPER and ANOSIM), only 5 out of 25 emerging contaminants analyzed in this study contributed to 81.73% of the difference between the two watersheds. At all sampling points, a cumulative risk >1 was obtained, indicating a level of environmental concern at these locations. Microplastics were also analyzed in both watersheds, with white/transparent fragments ranging in size from 100 to 250 μm being the most detected in this study. The abundance in the Atibaia River ranged from 349 to 2898 items per m^3 , while in the Preto/Turvo River ranged from 169 to 6370 items per m^3 . In the polymer characterization, polyethylene (PE) and polypropylene (PP) were the most detected in both watersheds, possibly associated with single-use plastics.

Keywords: (Microplastics, Emerging Contaminants, Watersheds, Risk Assessment, Land use and occupation.)

Lista de Figuras

Figura 1 –	(a) Usos de pesticidas (b) Usos de pesticidas por área de cultivo nos últimos 31 anos (1990-2021) Traduzido de FAO ³	16
Figura 2 –	Ciclo parcial das águas relativo a fontes de contaminantes emergentes. Traduzido de Petrović e colaboradores ¹⁴ . ETAs refere-se a estações de tratamento de água enquanto ETEs as de tratamento de esgoto.	18
Figura 3 –	(a) Estudos envolvendo contaminantes emergentes no Brasil em diversas classes por localidade e (b) setores com as classes de contaminantes mais estudadas. Traduzido e adaptado de Marson e colaboradores ²⁹	19
Figura 4 –	Distribuição espacial de estudos relacionados a microplásticos em água doce no mundo. Traduzido de Talbott e colaboradores ⁵⁴	23
Figura 5 –	Geoprocessamento das regiões (a) Campinas/SP e (b) São José do Rio Preto/SP. As áreas vermelhas indicam regiões urbanizadas e as áreas verdes indicam regiões não urbanizadas. O curso dos rios é indicado em azul. . . .	31
Figura 6 –	Pluviosidade acumulada no período de 7 dias anteriores as campanhas de amostragem nas bacias hidrográficas do rio Preto/Turvo e do Atibaia	32
Figura 7 –	Fluxograma do preparo de amostra de contaminantes emergentes	34
Figura 8 –	Fluxograma do preparo de amostra de microplásticos	39
Figura 9 –	Esquema de quarteamento de filtro utilizado para a contagem de microplásticos. Adaptado de Huppertsberg e colaboradores ⁷⁸	39
Figura 10 –	Fotografia da amostragem teste realizada no rio Atibaia, com o fluxômetro (a esquerda) e rede (a direita) sendo içado de uma ponte sobre o rio. . . .	42
Figura 11 –	Digestão dos microplásticos (a) imediatamente após a adição do reagente de Fenton e (b) 24h após a adição do reagente de Fenton	43
Figura 12 –	Boxplot das concentrações de contaminantes emergentes em (a) bacia dos rios Turvo/Grande e (b) bacia do rio Atibaia.	48
Figura 13 –	Concentração média de Atrazina, Cafeína e Carbendazim em (a) quatro coletas e (b) três pontos de coleta em CPS e SJRP.	49
Figura 14 –	Distribuição dos quocientes de risco na (a) bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo (b) na bacia do rio Atibaia.	52
Figura 15 –	(a) Preparação das placas para microplásticos grandes seguidos (b) pela análise e aplicação do modelo SIMCA.	54
Figura 16 –	Número de microplásticos grandes (1 mm > MP < 5 mm) nas amostragens.	55
Figura 17 –	Microplásticos suspeitos nos filtros após a digestão e separação por densidade.	56
Figura 18 –	Quantidade de microplásticos suspeitos por m ³ e pluviosidade em 3 pontos e 4 amostragens da bacia hidrográfica do rio Atibaia e pluviosidade acumulada.	56
Figura 19 –	Quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Atibaia.	57

Figura 20 – Porcentagem de (a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Atibaia	59
Figura 21 – Quantidade de microplásticos suspeitos por m ³ e pluviosidade em 3 pontos e 4 amostragens da bacia hidrográfica do Preto/Turvo e pluviosidade acumulada.	60
Figura 22 – Quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Atibaia.	61
Figura 23 – Porcentagens(a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo	62
Figura 24 – Espectros de FTIR para (a) polietileno, (b) polipropileno e (c) poliestireno e (d) polietileno tereftalato encontrados nas bacias hidrográficas estudadas	64
Figura 25 – Distribuição de polímeros de microplásticos na bacia hidrográfica dos rios (a)Atibaia e (b) Preto/Turvo	65
Figura 26 – Cromatograma das transições dos contaminantes emergentes analisados no modo ESI(-).	83
Figura 27 – Cromatograma das transições dos contaminantes emergentes analisados no modo ESI(+).	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Resumo de amostragem, preparo de amostra, método de identificação e caracterização, localização e quantificação de estudos de microplásticos no Brasil. Adaptado de Sodré e colaboradores ⁶¹	24
Tabela 2 –	Pluviosidade acumulada dos 7 dias anteriores as amostragens na bacia do rio Preto/Turvo e do Atibaia	32
Tabela 3 –	Parâmetros selecionados para a quantificação dos compostos de interesse no LC-MS/MS e seus limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)	35
Tabela 4 –	Predicted No-Effect Concentrations (PNEC) das substâncias utilizados para a avaliação de riscos de CE ¹⁰⁴	37
Tabela 5 –	Rotações, porcentagem da rede submersa e volume amostrado em cada amostragem e ponto amostral	42
Tabela 6 –	Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), Faixa linear e coeficiente de determinação (R^2)	45
Tabela 7 –	Concentrações mínimas, máximas, médias e desvio padrão de contaminantes emergentes detectados nas bacias hidrográficas estudadas. .	47
Tabela 8 –	Porcentagem de Similaridades (SIMPER) de contaminantes emergentes em ambas as bacias hidrográficas.	51
Tabela 9 –	Ocorrência de pesticidas e seus produtos de degradação como contaminantes emergentes em todas as amostras e pontos neste estudo . . .	81
Tabela 10 –	Ocorrência de medicamentos, hormônios e BPA como contaminantes emergentes em todas as amostras e pontos neste estudo.	82

Lista de siglas e símbolos

2-HA: 2-Hidroxitrazina

ANOSIM: Analysis of similarities

ATR: Attenuated total reflectance

CE: Contaminantes emergentes

DEA: Desetilatrazina

DIA: Deisopropilatrazina

FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy

HSI-NIR: Hyperspectral imaging - near infrared

MP: Microplásticos

SRM: Seletor de reações múltiplas

NIR: Near infrared

PET: Polietileno tereftalato

PE: Polietileno

PNEC: Predicted no-effect concentrations

PP: Polipropileno

QSAR: Quantitative structure-activity relationship

QR: Quociente de risco

RC: Risco cumulativo

RMN: Ressonância magnética nuclear

SIMCA: Soft Independent Modelling of Class Analogy

SIMPER: Similarities percentage

SPE: Solid-phase extraction

ρ : Densidade

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Contaminantes emergentes	15
1.2	Microplásticos como contaminantes emergentes	21
1.3	Uso e ocupação de bacias hidrográficas e recursos hídricos	27
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivos específicos	29
3	EXPERIMENTAL	30
3.1	Descrição dos pontos amostrais e geoprocessamento	30
3.2	Protocolo de amostragem	31
3.3	Quantificação de contaminantes emergentes por LC-MS/MS	33
3.4	Tratamento estatístico de dados	36
3.5	Avaliação de risco de contaminantes emergentes	36
3.6	Identificação e quantificação de microplásticos por μ FTIR	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Definição do protocolo de coleta e preparo de amostras de microplásticos	41
4.2	Análise de contaminantes emergentes na bacia do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia	44
4.2.1	Validação do métodos analíticos	44
4.2.2	Ocorrência de contaminantes de emergentes na bacia do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia	46
4.3	Avaliação de risco de contaminantes emergentes nas bacias hidrográficas	51
4.4	Ocorrência de microplásticos nas bacias hidrográficas do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia	53
4.4.1	Análises de microplásticos grandes por HSI-NIR	53
4.4.2	Inspeção visual	55
4.4.3	Análise de microplásticos por μ FTIR	63
5	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	69
6	ANEXOS	80

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contaminantes emergentes

Ao longo dos séculos XX e XXI, o crescimento populacional, em conjunto com o desenvolvimento industrial, científico e tecnológico, resultou na síntese e aumento da produção de diversos compostos químicos com inúmeras aplicações, como uso agrícola (pesticidas), pessoal (medicamentos), industrial (plastificantes, substâncias per e polifluoroalquiladas), entre outros. Estas substâncias são consumidas diariamente por milhões de pessoas em todo o mundo e posteriormente descartadas em diversos compartimentos ambientais¹².

No contexto de uso de pesticidas, segundo a FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura), o uso total de pesticidas na agricultura em 2021 foi de 3,54 milhões de toneladas de ingredientes ativos, um aumento de 4% em relação a 2020 e quando comparado com a última década do século XX, a aplicação global de pesticidas aumentou em 53% para herbicidas, 111% para fungicidas e bactericidas e 44% para inseticidas³. A figura 1 (a) mostra o crescimento global dos usos de pesticidas nos últimos 31 anos (1990-2021) e (b) o uso de pesticidas por área de cultivo globalmente.

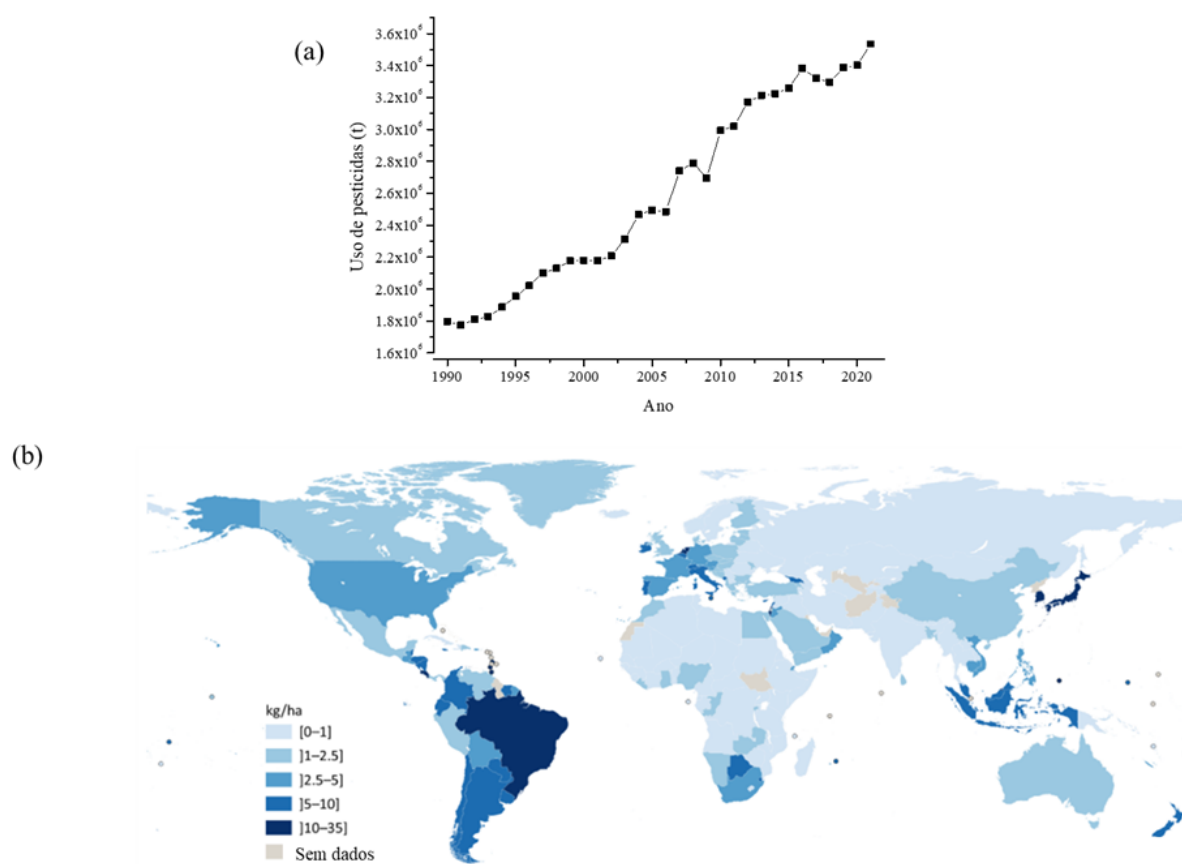


Figura 1 – (a) Usos de pesticidas (b) Usos de pesticidas por área de cultivo nos últimos 31 anos (1990-2021) Traduzido de FAO³.

É possível observar o crescimento acentuado desde 1990, indicando que as realidades e cenários mudaram de forma drásticas nestes anos e corroborando com a hipótese de que o uso e ocupação de solos e os possíveis impactos no ambiente aquático também sofreram mudanças, ressaltando a importância de um monitoramento consistente aos novos panoramas. O fato de que o uso de pesticidas tem sido majoritário em países das Américas e da Europa torna ainda mais urgente a necessidade do monitoramento destes pesticidas nestas regiões.

O Brasil possui uma vasta e diversa produção agrícola, que o torna, segundo a FAO, o maior consumidor de pesticidas do mundo³. Segundo Hess e colaboradores, entre 2010 e 2022 a quantidade de pesticidas comercializados aumentou 78,3%, sendo quase o triplo do aumento na área cultivada (27,6%). Ainda segundo os autores, no período entre 2005 e 2021, o número de produtos comerciais contendo estas substâncias saltou de 90 para 552, tornando a perspectiva de uso e impacto ambiental extremamente importante para ser estudada⁴.

Os diversos tipos de pesticidas, uma vez aplicados nos cultivos de interesse, não permanecem estáticos e são transportados para diversas matrizes por fenômenos como o escoamento superficial, que devido a efeitos de pluviosidade e irrigação transportam os

pesticidas para corpos aquáticos⁵⁶⁷, transporte pela ação dos ventos, que podem transportar pesticidas pulverizados por longas distâncias⁸, entre outros.

A produção e uso de medicamentos segue a mesma tendência. O mercado farmacêutico tem crescido a uma taxa anual de 5,8% desde 2017 com a venda de diversos tipos de medicamentos, novos e antigos, tais como para o tratamento de dor, infecções, câncer, problemas cardiovasculares⁹. Em uma revisão realizada por Gomes e colaboradores, cerca de metade dos brasileiros utilizaram ou estão utilizando medicamentos na últimas semanas¹⁰, representando um elevado padrão de consumo.

Neste sentido, a medida que o mercado farmacêutico cresce e o consumo aumenta, a liberação de produtos farmacêuticos e seus metabólitos nos compartimentos ambientais, principalmente os aquáticos também segue esta tendência. Os principais fatores que fazem com que estas substâncias tenham estes ambientes como destino referem-se aos descartes incorretos, bem como a gestão e tratamentos de efluentes de forma inadequada ou insuficiente tendo como resultado diversos impactos, inclusive para a saúde humana^{11 12}.

Em uma taxa crescente do uso de diversas substâncias, pode-se mencionar uma classe importante e variada, chamada de contaminantes emergentes (CE), que são definidos como substâncias de origem antropogênica (como produtos farmacêuticos, compostos usados em produtos de cuidado pessoal, pesticidas, drogas ilícitas, produtos de desinfecção, nanomateriais, etc.) ou naturais (como os hormônios, por exemplo) que estão presentes em vários compartimentos ambientais e não são comumente monitorados mas que podem causar danos tanto à biota quanto aos seres humanos¹³.

Entre as fontes de CE no ambiente, pode-se citar os efluentes domésticos (esgoto doméstico tratado ou não), industriais e relacionados a agropecuária, que configuram um ciclo parcial das águas, conforme a figura 2, na qual é possível notar a complexa dinâmica que estes CE podem apresentar no ambiente.

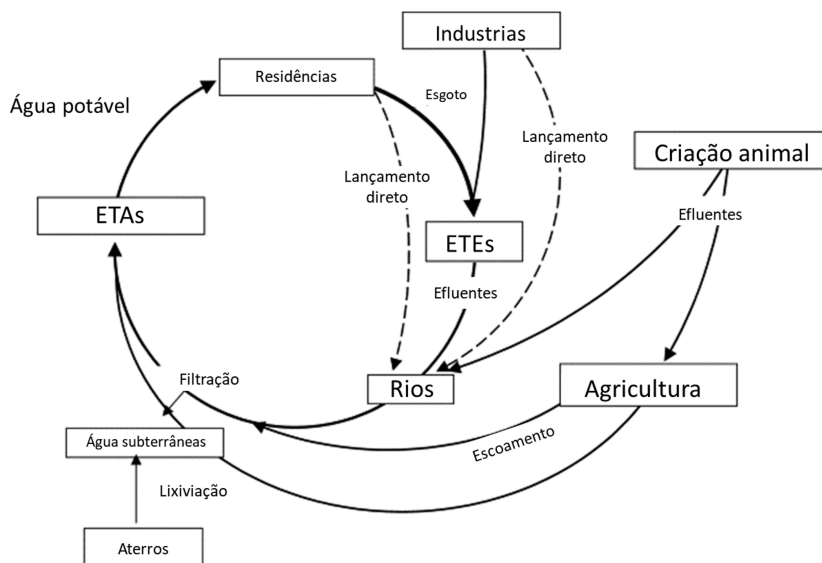


Figura 2 – Ciclo parcial das águas relativo a fontes de contaminantes emergentes. Traduzido de Petrović e colaboradores¹⁴. ETAs refere-se a estações de tratamento de água enquanto ETEs as de tratamento de esgoto.

Pode-se notar que rios são os principais destinos nesta dinâmica apresentada. No contexto urbano, no qual a água passa por um tratamento em uma estação de tratamento de água (ETA) e são utilizados para fim de abastecimento público, sendo finalmente tratados por estações de tratamento de esgoto (ETE) ou lançados diretamente nos corpos aquáticos sem tratamento. Neste lançamento, contaminantes emergentes de origem antrópica, como a cafeína, terão como destino o ambiente aquático, podendo ser utilizado como um marcador de efluentes domésticos não tratados¹⁵. Outros efluentes como os industriais, os relativos a agricultura e criação animal também seguem tendências semelhantes tendo os corpos aquáticos como o principal destino.

Vários efeitos adversos causados pelos CE na biota e na saúde humana foram relatados na literatura. Entre estes efeitos estão a capacidade de causar alterações no sistema endócrino, comprometimento reprodutivo anormal, aumentar a incidência de câncer, desenvolver bactérias resistentes a antibióticos e aumentar o potencial de toxicidade de misturas químicas também foram observados por outros autores^{16 17 18 19 20 21}.

Exemplos mais específicos podem ser citados pelo trabalho de Pfaff e colaboradores, que encontraram dependência relativa a concentração de fipronil e imidacloprido na expressão de genes anormais no crustáceo *Daphnia magna*²². Zrinyi e colaboradores em estudos com

progesterona e seus análogos sintéticos em concentrações da ordem de ng L^{-1} no invertebrado *Lymnaea stagnalis* encontraram redução e baixa qualidade na produção de ovos e proliferação acelerada de células durante o início da embriogênese²³. Sharma e colaboradores encontraram frequência aumentada de alterações morfológicas, mudanças nucleares e potencial de aumento de danos ao DNA em células vermelhas do sangue do peixe *Channa punctatus* quando exposto a concentrações de Bisfenol A²⁴.

Para estudos de CE, existe bibliografia bastante abundante e variada no contexto mundial, chegando a milhares de artigos em cerca de 20 anos de estudos destes compostos. Todavia a realidade de novas substâncias que são constantemente desenvolvidas fazem com que este ainda seja um objeto extremamente importante a ser estudado²⁵.

Estudos recentes mostram que 157 contaminantes emergentes, incluindo produtos de cuidado pessoal, pesticidas e drogas ilícitas, foram analisados em diferentes estados no Brasil de 2011 a 2021²⁶. Esses números, em comparação com a quantidade de substâncias presentes nos diversos setores da sociedade e o tamanho continental do Brasil ainda são mínimos e destacam a necessidade de estudar e monitorar essa classe de contaminantes, buscando compreender suas dinâmicas ambientais, bem como ocorrência e tendências de comportamento no ambiente^{27 28}.

A figura 3 mostra (a) estudos envolvendo contaminantes emergentes no Brasil em diversas classes por localidade e (b) setores com as classes de contaminantes mais estudadas. Traduzido e adaptado de Marson e colaboradores²⁹.

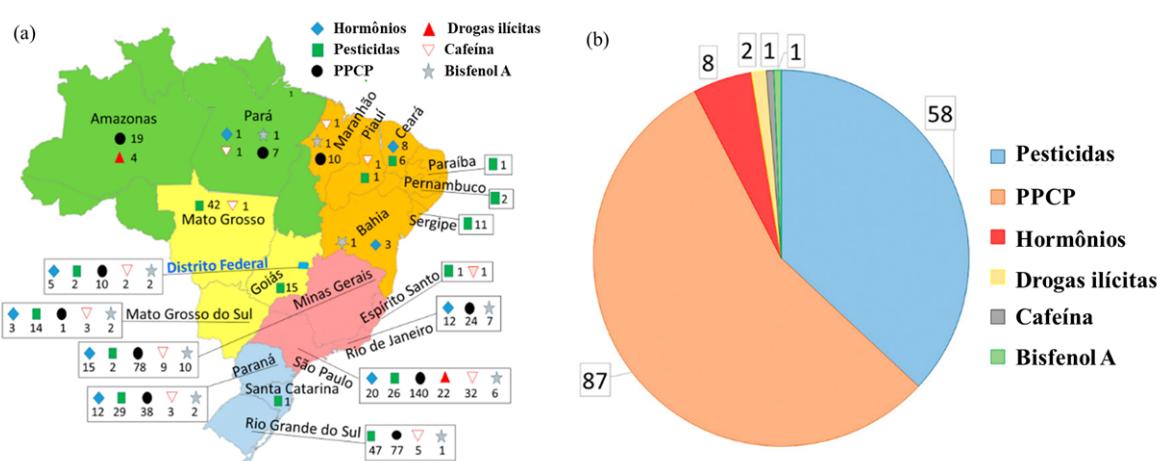


Figura 3 – (a) Estudos envolvendo contaminantes emergentes no Brasil em diversas classes por localidade e (b) setores com as classes de contaminantes mais estudadas. Traduzido e adaptado de Marson e colaboradores²⁹.

É possível observar que os estudos de ocorrência no Brasil estão principalmente focados na região sul e sudeste (Figura 3 (a)), sendo a grande maioria dos estudos relacionados a ocorrência de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCP) e pesticidas (Figura 3 (b)). Ainda nesta revisão de Marson e colaboradores, os autores mencionam que o herbicida atrazina está entre os mais detectados na classe de pesticida devido seu alto padrão de consumo nos cultivos brasileiros e ainda mencionam a alta ocorrência de cafeína em águas superficiais, chegando a concentrações da ordem de centenas de milhares de ng L^{-1} ²⁹.

Esta tendência pode ser também observada em estudos mais pontuais, como o realizado por Acayaba e colaboradores estudaram a ocorrência de pesticidas na região de maior plantação de cana-de-açúcar do Brasil, localizada no estado de São Paulo, na qual 2-hidroxiatrazina, diuron, carbendazim, tebutiuron e hexazinona foram os compostos mais frequentemente detectados³⁰. Arsand e colaboradores estudaram a ocorrência de contaminantes emergentes em rios urbanos localizados no Rio Grande do Sul durante 2 anos, detectando 33 contaminantes (20 produtos farmacêuticos e 13 pesticidas)³¹.

Do ponto de vista analítico, novas técnicas permitiram a identificação e quantificação dessas substâncias em diferentes compartimentos ambientais em concentrações mais baixas, possibilitando e modernizando a forma de avaliar seus impactos na biota e na vida humana. Esses contaminantes são encontrados em baixas concentrações (ng L^{-1}), e para sua quantificação requerem na maioria das vezes preparos de amostra, bem como técnicas de separação acopladas à espectrometria de massas²⁶.

O preparo das amostras tem papel crucial para a quantificação de contaminantes emergentes devido a pré-concentração das ser recomendada e amplamente utilizada para reduzir os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ)²⁷.

Abordagens como extração líquido-líquido foram empregadas, todavia, atualmente, a extração em fase sólida (do inglês, *Solid-Phase Extraction* ou SPE) tornou-se mais presente na literatura nos últimos anos devido a precisão, praticidade e acessibilidade. A extração em fase sólida para CE consiste na utilização de cartuchos com sorventes poliméricos (como os HLB, do inglês *hydrophobic-hydrophilic balanced*) que possuem boas recuperações e eficiência na extração de CE, todavia são métodos pouco verdes e necessitam de solventes orgânicos³².

A cromatografia líquida (LC) é a técnica mais utilizada para a separação de contaminantes emergentes. A cromatografia líquida acoplada a massas sequenciais com triplo quadrupolo (LC-MS/MS- QqQ) é um dos equipamentos bastante utilizados devido a sua sensibilidade no modo monitoramento de múltiplas reações (MRM), sendo amplamente descritos na literatura. Outras técnicas utilizando cromatografia gasosa (GC), bem como

detectores do tipo armadilha de íons (*ion trap*) também tem sido reportados na literatura para a quantificação de CE^{27 33 34}.

1.2. Microplásticos como contaminantes emergentes

Os plásticos são materiais amplamente utilizados em todo mundo devido a sua alta versatilidade, baixo peso, alta durabilidade e baixo custo de produção³⁵. O Brasil produziu em 2019 cerca de 7,1 milhões de toneladas de transformados de plástico³⁶ que teve como consequência a geração de grandes quantidades dos resíduos plásticos (em 2018, o Brasil gerou cerca de 11% de todo lixo plástico do mundo)³⁷. Em um contexto mais atual e ainda pouco conhecido, a pandemia do novo coronavírus (COVID-19) causou um aumento drástico e sem precedentes do uso de produtos plásticos descartáveis, tais como máscaras, luvas, protetores faciais, entre outros³⁸.

Dada essa grande produção, os plásticos podem ser incorretamente descartado em diversos compartimentos ambientais. Segundo o relatório "Poluição à Solução: Uma Análise Global sobre Lixo Marinho e Poluição Plástica", divulgada pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), os plásticos representam 85% dos resíduos que chegam aos oceanos e sua quantidade é estimada entre 75 e 199 milhões de toneladas métricas. Estima-se que até 2040, a quantidade de plásticos que chegarão ao oceano aumentará 3 vezes, correspondendo de 23 a 37 milhões de toneladas anualmente. Isso corresponderia a 50kg de plástico para cada metro de costa no mundo³⁹.

No contexto de CE e de poluição plástica, uma subclasse denominada microplásticos (MP) tem ganhado proeminência devido a uma crescente preocupação. Os MP são partículas sólidas de polímero com tamanhos que variam de 1 a 1000 μ m. Também há uma definição específica para "microplásticos grandes", que se refere a partículas entre 1 e 5 mm de tamanho (ISO/TR 21960:2020). Esses MPs podem ser divididos em duas principais classes: MP primários e secundários

Os MP primários são fabricados para usos que requerem polímeros em tamanho micrométrico (como limpadores faciais, pasta de dentes, cosméticos, abrasivos industriais, *pellets*, entre outros) sendo, portanto, intencionalmente adicionados a diversos produtos^{40 41}.

Segundo o relatório a pedido da Comissão Ambiental Europeia, foram utilizadas 714 toneladas de microesferas na indústria de produtos de higiene pessoal na União Europeia em 2015, principalmente em produtos esfoliantes, sendo composto por diversos tipos de termoplásticos (polietileno, polipropileno, poliestireno e politetrafluoroetileno) e termorrígidos (poliéster e poliuretano)⁴².

Os MP secundários, por sua vez, são gerados devido a processos físicos, químicos e biológicos que causam a fragmentação de plásticos maiores⁴³. O efeito da radiação solar é considerado o principal e mais importante fator para a degradação de plásticos grandes geração de microplásticos, causando modificações na cristalinidade, nas cadeias poliméricas e na resistência. Normalmente, radiação ultravioleta (UV) de alta energia, sendo o UV-B (290 a 315 nm), e a radiação ultravioleta de energia média, representada pelo UV-A (315 a 400 nm), são os principais responsáveis^{44 45}.

Estudos relativos a degradação de plásticos pelo efeito de radiação e as consequentes alterações físico-químicas já foram estudadas na literatura. Conrady e colaboradores em estudos laboratoriais de exposição de polipropileno (PP) e polietileno tereftalato (PET) a radiação UV observaram alterações na microdureza, que se refere a resistência do material na deformação, na qual os polímeros apresentaram-se quebradiços e frágeis devido a mudança na cristalinidade do polímero, o que são fatores importantes para a fragmentação e formação de MP⁴⁶.

Essas partículas representam um risco significativo para os ecossistemas e para a biota^{47 40}. Estudos sobre os efeitos desses MPs em organismos de diferentes níveis tróficos indicaram vários efeitos tóxicos, como interrupção da alimentação, interferência no desempenho reprodutivo, distúrbios no metabolismo, alterações na fisiologia do fígado, ação sinérgica e/ou antagônica de outros contaminantes orgânicos, entre outros⁴⁸.

Em relação a saúde humana, Domeneche e colaboradores consideraram as principais vias de exposição de microplásticos aos seres humanos: a ingestão, (considerando a dieta humana básica, que inclui frutas e vegetais, carne, peixe, cereais e leguminosas), a água (como principal fonte de hidratação), a inalação (devido a microplásticos que permanecem na coluna de ar) e a exposição dérmica, resultou numa exposição média de $2,93 \times 10^{10}$ partículas por ano⁴⁹. Recentemente, seguindo esta tendência, estudos têm mostrado as primeiras evidências de MPs no corpo humano, como nos pulmões e placenta^{50 51 52}.

No mundo, os estudos de microplásticos em água doce tem aumentado drasticamente ano a ano, devido à importância no contexto ambiental. Segundo Wang e colaboradores, o número de artigos saltou de 2 em 2013 para 257 em 2022, sendo inicialmente focados na ocorrência e atualmente, nos últimos anos, relacionados aos riscos ecotoxicológicos⁵³. Ainda em uma revisão realizada por Talbot e Chang em 2022 sobre microplásticos em água doce, estudos publicados foram centralizados na Ásia, Europa e América do Norte, focando principalmente em ambientes lóticos, conforme mostrado pela figura 4⁵⁴.

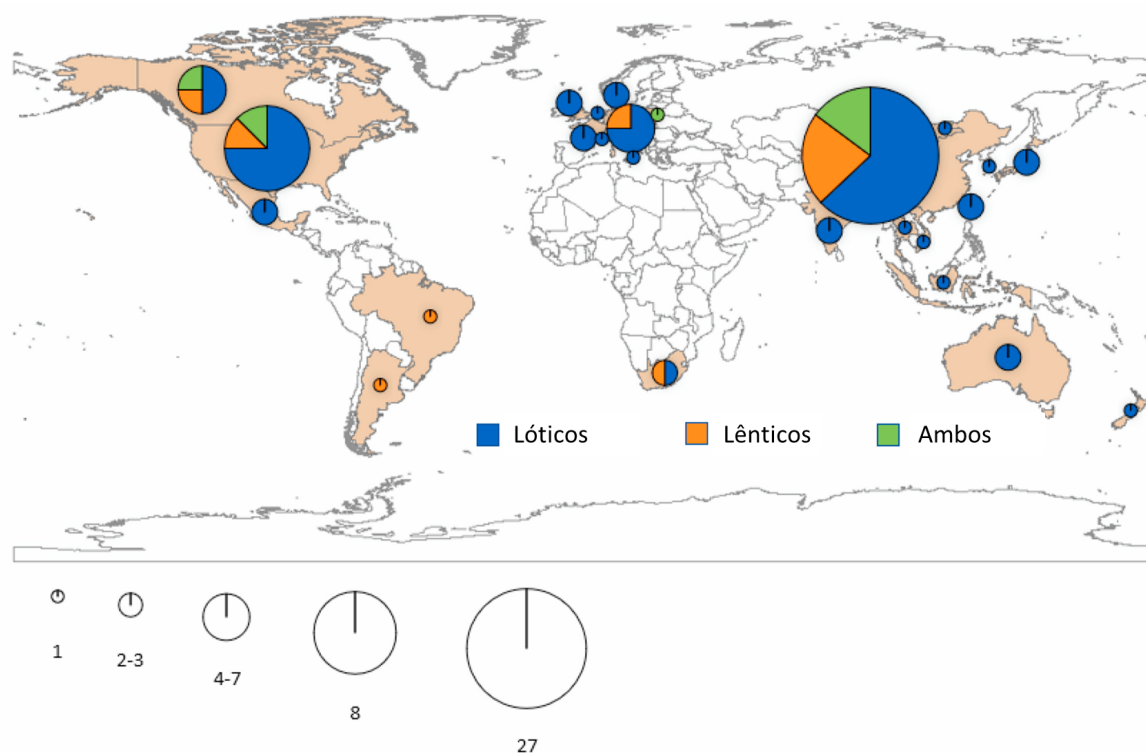


Figura 4 – Distribuição espacial de estudos relacionados a microplásticos em água doce no mundo. Traduzido de Talbott e colaboradores⁵⁴.

Atualmente, estudos relacionados a MP e sua presença em água doce superficial no Brasil são escassos e heterogêneos. A literatura mostra que os estudos no Brasil estão principalmente focados em ambientes marinhos e sua interação com a biota^{55 56 57 40}, e apenas alguns estudos recentes focam em água doce^{58 59 60}.

Um estudo recente realizado por Sodré e colaboradores revisou estudos de MP no Brasil. Pode-se notar que os estudos mencionados por estes autores possuem diversos modos de amostragem, preparo de amostra e identificação de MP demonstrando a tendência que ainda não existe no contexto nacional uma padronização relativa a estes protocolos. Pode-se notar também que estes estudos estão concentrados nas regiões Sul, Sudeste e Centro Oeste do Brasil. A tabela 1 mostra os estudos destacados por estes autores⁶¹.

Referência	Amostragem	Preparo de amostra	Identificação	Caracterização	Localização	Quantificação
⁶²	Garrafa de vidro	Remoção da matéria orgânica com KOH Filtragem (acetato de celulose 0,45 µm) Separação por densidade com NaI Utilização do reagente vermelho do Nilo Secagem a 40 °C.	Microscopia de fluorescência	-	Rio Sinos (RS)	330.2 itens L
⁶³	Rede de plâncton mesh 300 µm	Filtragem (500 µm) Secagem a 70 °C	Microscopia óptica	-	Lagoa Acaará (SC)	1,4-3,4 itens 100 m ⁻³
⁵⁸	Rede de plâncton mesh 60 µm	Penetração (63 µm) Remoção de matéria orgânica com Fenton, Filtração (7 µm GF) Separação por densidade com NaCl Filtração (0,45 µm GF).	Microscopia óptica	µ-FTIR e espectroscopia Raman	Lago Guaíba (RS)	11,9-61,2 itens m ⁻³
⁶⁴	Garrafas de 5 litros com tampas de filtro de tecido de algodão.	Remoção de matéria orgânica com Fenton (30 minutos a 75 °C) Separação de densidade com NaCl Filtração (papel).	Microscopia óptica	ATR-FTIR	Lagoa dos Patos (RS)	0,0846 g 400 L ⁻¹
⁶⁵	Rede de plâncton mesh 68 µm	Filtração (nitrato de celulose 0,45 µm) Secagem a temperatura ambiente	Microscopia óptica	-	Tributários do Rio Cuiabá Áreas inundadas do Pantanal (MT)	1-31 itens 100 L ⁻¹
⁶⁶	Garrafas de 4 litros rede de plâncton, mesh 50 µm	Remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (3 dias a 40 °C) Filtração (GF 0,45 µm).	Microscopia óptica	µ-FTIR	Rio Paraíba do Sul (RJ)	1,0-18,3 itens/m ⁻³
⁶⁷	Rede de plâncton mesh 300 µm	Remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (30 minutos, 75 °C) Separação de densidade com NaCl.	Microscopia óptica	ATR-FTIR	Rio Macacu (RJ) Rio Guapimirim (RJ) Rio Maracanã (RJ)	7,1-32,5 itens/m ⁻³ 3,6-1179,6 itens/m ⁻³ 17,6-51,166,5 itens/m ⁻³
⁶⁸	Rede de plâncton mesh 300 µm	Secagem a 70 °C, Remoção de matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (3 dias, 40 °C) Filtração (0,45 µm)	Microscopia óptica	µ-FTIR	Bacia do Rio Paraíba do Sul (RJ)	> 0,71 ± 0,25 itens/m ⁻³

Tabela 1 – Resumo de amostragem, preparo de amostra, método de identificação e caracterização, localização e quantificação de estudos de microplásticos no Brasil. Adaptado de Sodré e colaboradores⁶¹

É possível notar que a utilização de rede de plânctons e garrafas foram as principais escolhidas autores mencionados para a realização das amostragens de MP. Estudos relativos a diversos tipos de amostragem e sua influencia na ocorrência de microplásticos já foram publicados na literatura.

Zhang e colaboradores compararam a coleta de amostras utilizando redes com diversos meshes e bomba de teflon, encontrando pouca diferença entre as redes, todavia grandes diferenças na abundância quando comparada com a bomba⁶⁹. Razeghi e colaboradores revisaram diversos tipos de métodos para a amostragem destes polímeros e encontraram mais estudos que utilizam redes de plâncton do que com amostragens utilizando garrafas. Todavia, os autores deixam claro que cada método tem suas vantagens e devem ser escolhidos dependente do objetivo do estudo e da característica da matriz amostrada.⁷⁰.

Diferentemente dos CE, as técnicas e métodos analíticos para a identificação, quantificação e caracterização de microplásticos ainda estão em fase de discussão e estudo, na qual até o momento, não existe uma padronização ou método oficial a ser seguido, todavia está em constante avanço⁴⁰.

Para o preparo de amostra, devido a formação de biofilmes na superfície dos microplásticos, a digestão utilizando diversos tipo de substâncias oxidantes tem sido empregado nos estudos. Outro fator importante é a presença de sólidos orgânicos e inorgânicos, tais como sólidos em suspensão e sedimentos, que podem estar presentes na amostra, sendo necessária a separação por densidade com diversos sais inorgânicos, como cloretos e iodetos⁴⁰.

Como exemplos, Xiong e colaboradores utilizaram para a digestão da matéria orgânica, H_2O_2 a 30% por 72h e para a separação por densidade utilizaram NaCl em um funil de separação por 24h⁷¹. Do e colaboradores utilizaram para a digestão dodecil sulfato de sódio, bio-enzimas, seguidos pelo reagente de Fenton e para a separação por densidade utilizaram NaI⁷². Jian e colaboradores realizaram uma mistura de H_2O_2 e HNO_3 , seguidos por digestão tanto em NaI e NaCl⁷³.

Dos diversos métodos citados possuem uma série de quesitos a serem considerados para o preparo de amostra: Digestões utilizando somente agentes oxidantes, tais como H_2O_2 , apresentaram remoções de matéria orgânica baixas em temperatura ambiente, todavia com baixa reatividade na maioria dos polímeros estudados e baixa interferência⁷⁴. Digestões ácidas, por sua vez, como as utilizando HNO_3 , são extremamente eficiente para remoção de matéria orgânica, todavia causaram diversas modificações nos MP, como embranquecimento e amarelamento, oxidação e degradação na superfície, o que pode causar interferências na

análises por inspeção visual, bem como por espectroscopias⁷⁵.

A reação de Fenton, por sua vez, que utiliza Fe(II) em meio de H₂SO₄ como catalisador e H₂O₂ como oxidante tem sido bastante evidenciada na literatura. Estudos mostram que esta reação em temperatura ambiente apresentou baixa modificação superficial nos polímeros estudados e ótima remoção de matéria orgânica de forma rápida, podendo ser utilizada em diversas matrizes e sendo a escolha de diversos autores^{76 77 78}.

Para a separação por densidade dos MP diversos sais inorgânicos tem sido utilizados. Estudos realizados por Duong e colaboradores avaliaram NaCl, NaI, CaCl₂ e ZnCl₂, encontrando diversas recuperações para 6 diferentes tipos de MP⁷⁹. Os autores ressaltam neste estudo que a escolha do sal mais adequado para a separação por densidade deve ser escolhida dependente do contexto do ambiente estudado, não havendo, portanto, um critério generalizado⁷⁹.

A mesma tendência pode ser observado para os métodos de identificação e quantificação de microplásticos bem como as diferentes técnicas para a caracterização. A inspeção visual, que considera morfologia, tamanho, coloração normalmente é o mais utilizada para verificar as características das amostras, associadas à contagem de microplásticos em uma certa área por subamostragem. Esta inspeção normalmente utilizam lupas binoculares e/ou microscópios ópticos para a realização dessas observações, todavia dependem muito da interpretação do analista, apresentando desvios relativamente grandes^{80 40}.

No quesito caracterização, diversas técnicas são utilizadas para definir quais tipos de polímeros estão presentes em amostras. Os mais comuns são técnicas espectroscópicas, principalmente na região do infravermelho médio (FTIR) e por espalhamento Raman, normalmente acoplados a microscópios (μ FTIR e μ Raman, respectivamente).

Na técnica de FTIR, os uso de Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) e Transmissão tem sido as mais utilizadas para a caracterização de MP devido sua alta versatilidade, todavia com limitações técnicas. Xu e colaboradores em sua revisão mostram que os espectros de FTIR por transmissão possuem bandas intensas mesmo para filmes finos de polímeros, causando intervalos opacos nos espectros e interferindo na qualidade da análise. Ainda neste estudo, os espectros de FTIR obtidos por ATR de germânio possuíram espectros menos intensos e consequentemente mais resolvidos, todavia dependentes da profundidade de penetração da radiação no polímero⁸¹.

A espectroscopia Raman, quando comparados ao FTIR, tem sido utilizada devido a sua melhor resolução espectral para análise de MP menores, havendo interferências associadas a

matriz (impurezas relacionadas a material biológico (como biofilme e matéria orgânica), produtos de degradação, que podem fluorescer, aumentando a linha de base e muitas das vezes ofuscando completamente o sinal de espalhamento Raman. Outro fator a ser considerado neste tipo de análise é o tempo de integração do sinal, que pode gerar a degradação de amostras mais sensíveis devido a exposição ao laser⁸².

Ainda, técnicas na região do infravermelho próximo (NIR)⁸³, ressonância magnética nuclear (RMN)⁸⁴ e até mesmo métodos cromatográficos, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas por pirólise (Py-GC-MS)⁸⁵ tem sido utilizados em menor proporção para análise de MP.

Devido a ampla diversidade de métodos e técnicas, ainda não existe métodos oficiais para preparo de amostra, detecção e quantificação de microplásticos nos compartimentos ambientais, existindo até mesmo diferentes unidades de medida para a atribuição da abundância destes polímeros nos ambiente, ainda sendo um desafio a comparação com dados da literatura, bem como da diferente situação de diversos locais no mundo⁴⁰.

1.3. Uso e ocupação de bacias hidrográficas e recursos hídricos

Do ponto de vista regulatório e legal, apenas uma pequena parcela dos compostos utilizados nas atividades humanas é exigido para serem monitorados para padrões de qualidade da água que garantam a segurança hídrica, proporcionando assim uma visão incompleta da qualidade da água para seus diversos usos. Nesse contexto, é extremamente necessário estudar esses contaminantes, considerando novas perspectivas que possam ser consideradas para futura legislação, bem como campanhas de monitoramento ambiental devido a seus possíveis efeitos na saúde humana e da biota².

O uso e ocupação de solos é um parâmetro importante a ser avaliado no contexto do monitoramento das bacias hidrográficas e na segurança hídrica, pois a qualidade da água reflete os efeitos combinados das atividades antropogênicas nos entornos de uma bacia hidrográfica. Neste contexto, é importante definir os usos de solos para fins agrícolas e urbanos⁸⁶.

No contexto de solos agrícolas, a presença de nutrientes comumente utilizados como fertilizantes e pesticidas podem comprometer a qualidade da água superficial e subterrânea pois estes não permanecem estáticos onde são aplicados ocorrendo escoamento superficial e lixiviação. Estes fenômenos transportam esses contaminantes para riachos, rios e águas subterrâneas locais causando diversos efeitos, como alterações na condutividade elétrica, temperatura, pH e oxigênio dissolvido, por exemplo^{87 88}.

Já em um contexto urbano, um amplo conjunto de contaminantes podem ser avaliados

incluindo também o aumento das cargas de nutrientes provindos e efluentes domésticos. Porém, neste cenário, outros contaminantes, como compostos orgânicos voláteis e metais também entram em consideração. Mais recentemente, inserido no contexto de CE, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos tem se tornado importantes alvos para o monitoramento ambiental⁸⁹.

No contexto nacional, Mello e colaboradores em seus estudos sobre os impactos do uso e ocupação solos, em múltiplas escalas, na qualidade da água no Brasil, concluíram que as atividades agrícolas e urbanas são altamente impactantes, tornando de extrema importância novos estudos visando as relações locais, regionais e nacionais entre o uso e ocupação de solo e a presença de contaminantes de forma integrada, visando o estabelecimento da dinâmica e tendências^{88 84}.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o perfil da ocorrência espaço-temporal de microplásticos e contaminantes emergentes em duas bacias hidrográficas com usos e ocupações diferentes, sendo uma predominantemente urbana e industrial e outra agrícola.

2.1. Objetivos específicos

- Definir um protocolo de coleta e preparo de amostras para determinação de microplásticos considerando as características dos rios estudados;
- Obter o primeiro panorama da presença de contaminantes emergentes e microplásticos na bacia hidrográfica do Rio Preto/Turvo, no estado de São Paulo;
- Monitorar as concentrações de contaminantes emergentes no rio Atibaia, comparando com dados disponíveis na literatura, bem como fornecer um primeiro panorama de microplásticos nesta bacia;
- Definir tendências para a ocorrência de microplásticos e contaminantes emergentes nas duas diferentes bacias hidrográficas.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Descrição dos pontos amostrais e geoprocessamento

A bacia hidrográfica do rio Atibaia é uma região urbanizada e industrializada, onde o uso predominante é para abastecimento público de água e descarga de efluentes. De acordo com o relatório de 2020 da Agência das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ), 7 dos 19 municípios na região utilizam o rio Atibaia para atender diretamente ou indiretamente mais de 940.000 habitantes com água potável. Além disso, o setor industrial é o segundo maior consumidor de água, com um parque industrial diversificado e um polo tecnológico^{90,91}.

No rio Atibaia (Figura 5 (a)), os pontos de amostragem se referem (1) a divisa entre os municípios de Campinas e Valinhos, próximo ao distrito de Sousas, antes do aporte do Ribeirão Pinheiro (CPS1 46°58'14"W 22°53'38"S), (2) a aproximadamente 2 quilômetros após o aporte do ribeirão Pinheiro, na região utilizada para captação de água para o abastecimento público em Campinas (CPS2 46°57'58"W 22°52'42"S) e (3) no município de Paulínia, à jusante do polo industrial, da Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN) e do aporte do ribeirão Anhumas (CPS3 47°9'35"W 22°44'45"S).

A bacia hidrográfica do Turvo/Grande, que abrange os rios Preto e Turvo, é uma região agrícola utilizada para o cultivo de cana-de-açúcar, laranjas, milho e feijão⁹². Nessa bacia hidrográfica, o Rio Turvo é uma boa representação de toda a bacia, pois recebe as águas do Rio Preto após todos os seus usos⁹³. Por sua vez, o Rio Preto é um dos principais corpos d'água na região, responsável pelo abastecimento de aproximadamente 30% do município de São José do Rio Preto e recebendo efluentes domésticos de diversas cidades na região, como Bálsamo, Mirassol e Tanabi⁹³.

No Rio Preto (Figura 5 (b)), a amostragem se refere (1) à terceira represa, no local de captação de água para abastecimento do município de São José do Rio Preto (SJRP1 49°22'27"W 20°48'30"S) (2) antes de desaguar no Rio Turvo (SJRP2 49°40'43"W 20°10'54"S) e (3) no Rio Turvo, o ponto de amostragem se refere ao ponto após recebimento dos afluentes do Rio Preto (SJRP3 49°39'32"W 20°09'14"S).

Para a melhor visualização do uso e ocupação de solos, o geoprocessamento das regiões estudadas foi realizado utilizando imagens multiespectrais do satélite Landsat 8, disponíveis no site Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS). Para a análise de uso e ocupação do solo foi utilizada uma classificação supervisionada pelo sistema de Support Vector Machine, que possui alta precisão de classificação e boa capacidade de generalização, com amostras de treinamento compostas de regiões urbanizadas e não urbanizadas (figura 5).

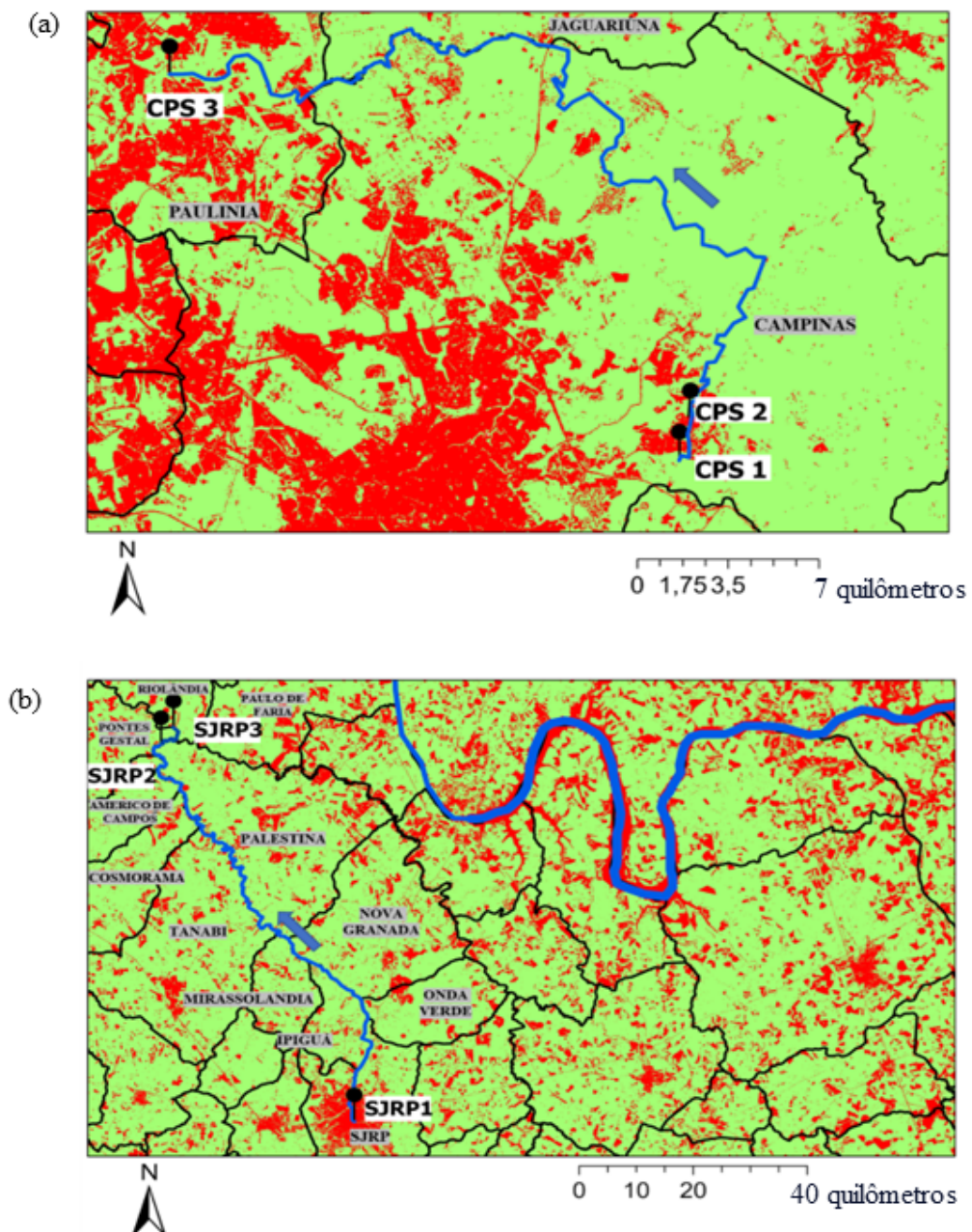


Figura 5 – Geoprocessamento das regiões (a) Campinas/SP e (b) São José do Rio Preto/SP. As áreas vermelhas indicam regiões urbanizadas e as áreas verdes indicam regiões não urbanizadas. O curso dos rios é indicado em azul.

3.2. Protocolo de amostragem

A primeira coleta (C1) foi realizada em fevereiro de 2022, a segunda coleta (C2) em maio de 2022, a terceira coleta (C3) em setembro de 2022 e a quarta coleta (C4) em dezembro de 2022.

Os dados de pluviosidade foram obtidos no Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO). As estações consideradas para as bacias hidrográficas do rio Preto/Turvo e Atibaia foram em Mirassol/SP e Campinas/SP, respectivamente.

Para avaliar de forma mais pontual e curto prazo, foram calculadas as pluviosidades acumuladas nos 7 dias anteriores a amostragem em ambas as bacias hidrográficas conforme mostrado na tabela 2. Os 7 dias foram escolhidos baseados em artigos da literatura que utilizam este prazo como padrão para influência de precipitações em corpos aquáticos^{94 95}.

Amostragem	Mês	Pluviosidade acumulada na bacia do Preto/Turvo (mm)	Pluviosidade acumulada na bacia do Atibaia (mm)
Amostragem 1	Fevereiro	18	0
Amostragem 2	Maio	0	0
Amostragem 3	Setembro	40	4
Amostragem 4	Dezembro	17	70

Tabela 2 – Pluviosidade acumulada dos 7 dias anteriores as amostragens na bacia do rio Preto/Turvo e do Atibaia

A figura 6 refere-se aos gráficos referente a pluviosidades acumulada no período de 7 dias anteriores as campanhas de amostragem nas bacias hidrográficas do rio Preto/Turvo e Atibaia.

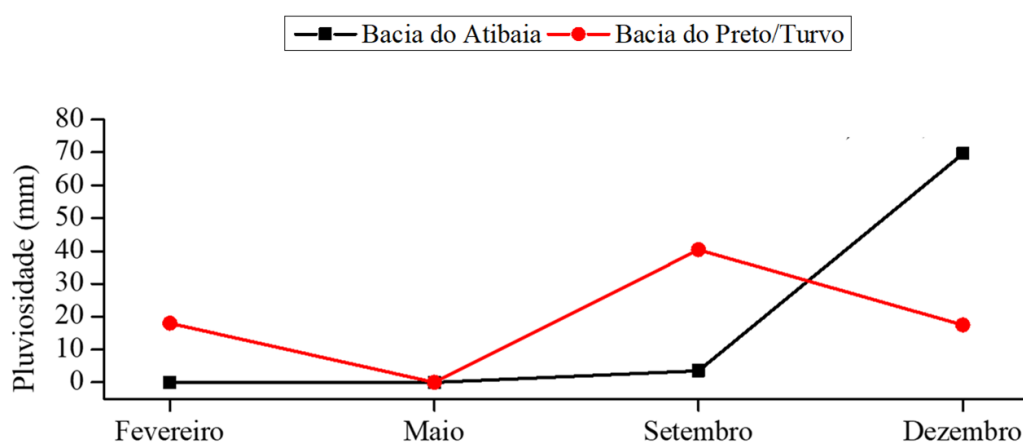


Figura 6 – Pluviosidade acumulada no período de 7 dias anteriores as campanhas de amostragem nas bacias hidrográficas do rio Preto/Turvo e do Atibaia

Para as análises de contaminantes emergentes, as amostras de água foram coletadas com um balde de aço inox e transferido para um frasco âmbar de 1 L (previamente

descontaminado com uma solução de detergente, água de torneira e água destilada, e depois lavadas com etanol e acetona antes de queimar a 400 °C por 4 h). O frasco contendo a amostra foram armazenados sob refrigeração (4 °C) até o início do preparo de amostras, conforme procedimento experimental já definido em estudos anteriores^{96 97}.

Para a análise de microplásticos, uma rede de 30 cm de diâmetro, com 68 µm de abertura de malha foi lançada nos pontos de interesse juntamente com um fluxômetro por 5 minutos. Após o período, a rede foi içada e lavada abundantemente com água destilada para um frasco de vidro e as rotações do fluxômetro (General Oceanics) foram contabilizadas para o cálculo do volume amostrado, seguindo a equação 1 recomendada pelo fabricante.

$$V(m^3) = \frac{\pi(0,3F)^2}{4} * \frac{26873R}{999999} \quad (1)$$

No qual F é a fração da rede submersa e R o número de rotações dadas pelo fluxômetro.

3.3. Quantificação de contaminantes emergentes por LC-MS/MS

Neste estudo, foram analisados por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequenciais (LC-MS/MS) inseticidas (imidacloprido, fipronil e carbofurano), herbicidas (atrazina, diuron, hexazinona, ametrina, simazina, tebutiuron), fungicidas (azoxistrobina, carbendazim e tebuconazol), produtos de degradação da atrazina (2-hidroxitrazina (2-HA), desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina(DIA)), produtos de degradação do fipronil (fipronil sulfeto e fipronil sulfona), fármacos (paracetamol e cafeína), hormônios (progesterona, testosterona, estrona, estradiol, estriol, etinilestradiol e dietilestilbestrol), uma substância de origem industrial (bisfenol A) e uma substância de cuidado pessoal (triclosan).

As amostras coletadas foram filtradas a vácuo usando uma membrana de fibra de vidro (1,2 µm de porosidade, 47 mm de diâmetro) da Sartorius. As amostras foram extraídas por extração em fase sólida (solid-phase extraction, SPE), seguindo o método desenvolvido em laboratório⁹⁸. Os cartuchos SPE foram condicionados com 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura. Em seguida, 500 mL de amostra foi passado pelo cartucho com vazão de 7 mL min⁻¹. Os cartuchos foram secos sob vácuo por 10 min. Os analitos foram recuperados com 4 mL de metanol e 4 mL de acetonitrila usando um coletor de vácuo Prep Sep de 12 portas. Os solventes foram secos sob um fluxo brando de gás nitrogênio e os analitos foram ressuspensos para um volume final de 500 µL em H₂O:CH₃OH 70:30 (v/v). Os extratos foram mantidos sob refrigeração até a análise LC-MS/MS. A figura 7 mostra o fluxograma resumido do preparo de amostras de contaminantes emergentes.

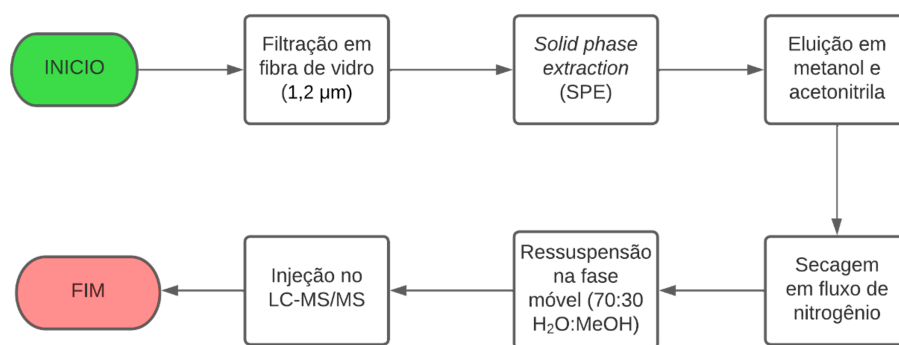


Figura 7 – Fluxograma do preparo de amostra de contaminantes emergentes

As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido Agilent 1200 acoplado a um espectrômetro de massa triplo quadrupolo Agilent 6410B com ionização por eletrospray. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Zorbax SB-C18 (2,1 x 30 mm, 3,5 m). O volume de injeção foi de 10 µL e a vazão foi ajustada em 0,3 mL min⁻¹. A separação cromatográfica foi realizada com água ultrapura (A) e metanol (B) contendo 0,01% (v/v) de ácido fórmico e hidróxido de amônio para os compostos que ionizam nos modos positivo e negativo, respectivamente.

No modo positivo, o gradiente de eluição em função de B foi o seguinte: aumentou linearmente de 30 para 60% B em 3 min e depois aumentou para 70% B em 10 min e depois manteve a 70% B por 5 min; no modo negativo, a eluição do gradiente em função de B foi a seguinte: aumentou linearmente de 30 para 70% B em 3 min e depois aumentou para 90% B em 6 min, manteve a 90% B por 6 min e retornou a 30% B em 1 min. Após a separação cromatográfica, os compostos foram ionizados por eletrospray e transferidos para um espectrômetro de massas.

A confirmação e quantificação dos analitos foram realizadas por transições de seletor de reações múltiplas (SRM) conforme parâmetros apresentados na Tabela 3, bem como seus respectivos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). Os limites LD e LQ foram determinados utilizando a razão sinal-ruído (SNR), em que o LD foi calculado com uma SNR de 3:1 e o LQ com uma SNR de 10:1. Para estes cálculos, foram considerados com um fator de concentração do método de 1000x (de 500 mL de amostra para 500 µL de extrato concentrado).

Composto	Modo	Fragmentor (V)	Quantificação		Confirmação 1		Confirmação 2	
			m/z	EC (V)	m/z	EC (V)	m/z	EC (V)
2-Hidroxiatrazina	+	100	198,2 → 156,2	15	198,2 → 86,1	20	198,2 → 114,1	20
Paracetamol	+	100	152,2 → 110,1	15	152,2 → 93,1	20	152,2 → 65,2	30
Ametrina	+	100	228,2 → 186,1	15	228,2 → 158,1	20	228,2 → 138,1	20
Atrazina	+	100	216,2 → 174,1	15	216,2 → 103,9	15	-	-
Azoxistrobina	+	100	404,2 → 372	5	404,2 → 344,1	20	-	-
Bisfenol A	-	110	227 → 132,9	25	227 → 210,9	30	-	-
Caféina	+	100	195,1 → 138,1	15	195,1 → 110,1	20	195,1 → 69,1	20
Carbendazim	+	100	192,1 → 160,1	20	192,1 → 132,1	30	192,1 → 105,1	35
Carbofurano	+	100	222 → 123	20	222 → 165	10	222 → 55	16
Desetilatrazina-DEA	+	100	188,1 → 79	28	188,1 → 146,1	24	188,1 → 103,9	24
Deisopropilatrazina-DIA	+	100	174,1 → 68,1	22	174,1 → 103,9	20	174,1 → 96,1	18
Dietilestilbestrol	-	130	267,2 → 237,1	25	267,2 → 222	30	267,2 → 251,1	15
Diuron	+	100	233 → 72,1	20	233 → 46	16	235 → 72,1	20
Estrona	-	100	269 → 144,9	30	269 → 143	40	269 → 182,9	35
Estradiol	-	90	271,1 → 183	35	271,1 → 144,9	30	271,1 → 143	40
Estriol	-	110	287 → 170,9	30	287 → 144,9	35	287 → 143	40
Etinilestradiol	-	100	295 → 144,9	30	295 → 158,9	30	295 → 143	40
Fipronil	-	100	434,9 → 330	10	434,9 → 250	15	434,9 → 183	30
Fipronil Sulfeto	-	100	419,0 → 382,9	5	419,0 → 313,9	20	419,0 → 262	28
Fipronil Sulfona	-	100	451,0 → 414,9	10	451,0 → 281,9	28	451,0 → 243,9	40
Hexazinona	+	100	253,2 → 171,1	8	253,2 → 85,1	30	253,2 → 71,1	31
Imidacloprido	+	100	256 → 175,1	15	256 → 208,9	10	-	-
Progesterona	+	130	315,3 → 97,2	25	315,3 → 79,2	30	315,3 → 109,1	15
Simazina	+	100	202 → 124	15	202 → 132	15	202 → 104	25
Tebuconazol	+	100	308,2 → 70	20	308,2 → 124,9	30	310,2 → 70	10
Tebutiuron	+	110	229,1 → 172,1	10	229,1 → 116,1	30	229,1 → 57,2	34
Triclosan	-	70	287 → 35,1	5	289 → 37,1	5	-	-
Testosterona	+	130	289,3 → 97,1	20	289,3 → 109,1	25	289,3 → 79,1	20

Tabela 3 – Parâmetros selecionados para a quantificação dos compostos de interesse no LC-MS/MS e seus limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)

3.4. Tratamento estatístico de dados

A Análise de Similaridades (ANOSIM) é um teste estatístico que opera em uma matriz de semelhança calculada entre amostras, considerando uma variável de fator que descreve a estrutura de grupos a priori das amostras, quantificando a diferença entre a média de classificação entre grupos e dentro de grupos. A Porcentagem de similaridades (SIMPER) é usado para avaliar a contribuição relativa de táxons individuais para a dissimilaridade taxonômica média geral entre dois ou mais grupos de conjuntos^{99 100 101}.

Ambas as análises foram realizadas usando o software gratuito Past 4.12. O índice Bray-Curtis foi utilizado para ANOSIM e SIMPER. ANOSIM com a correção de Bonferroni. Foi considerado significativo em $p < 0,05$ com intervalo de confiança de 95%, seguindo a abordagem descrita na literatura^{102 97}.

3.5. Avaliação de risco de contaminantes emergentes

O Quociente de Risco (QR) é uma forma de determinar se as concentrações ambientais de contaminantes emergentes tem potencial de causar efeitos adversos a determinados organismos presentes no ambiente aquático. O QR foi calculado utilizando como critério de toxicidade, o *Predicted No-Effect Concentrations* (PNEC), que refere-se as menores concentrações previstas de um composto no qual não se espera efeitos em organismos de água doce disponíveis no Banco de Dados de Ecotoxicologia NORMAN. Esses PNEC foram calculados a partir de estudos ecotoxicológicos ou, na ausência destes, por *Quantitative structure–activity relationship* (QSAR)^{103 104}. Os valores de PNEC usados para cada composto utilizados nessa dissertação estão apresentados na tabela 4.

Substâncias	PNEC (ng L ⁻¹)
Carbendazim	440
Cafeína	100
DIA	260
2-HA	10000
Imidacloprido	13
DEA	260
Simazina	1000
Carbofurano	16
Hexazinona	560
Tebutiuron	3250
Atrazina	600
Ametrina	500
Diuron	70
Azoxistrobina	200
Tebuconazol	240
BPA	240
Fipronil	0,77
Fipronil Sulfeto	12
Fipronil Sulfona	13

Tabela 4 – Predicted No-Effect Concentrations (PNEC) das substâncias utilizados para a avaliação de riscos de CE ¹⁰⁴.

O Risco Cumulativo (RC) é considerado com base no princípio da Adição de Concentração de contaminantes emergentes que, com base nas toxicidades dos compostos individuais e suas concentrações, permitem calcular a toxicidade esperada da mistura, fornecendo um panorama geral de possíveis efeitos adversos a organismos presentes no ambiente de estudo ^{105 106}.

O QR foi calculado utilizando a equação 2, que consiste na concentração ambiental observada (OEC) dividida pela PNEC. Quando $QR > 1$ há potencial efeito aos organismos aquático, pois quanto maior o QR, maior o risco. O RC consiste na soma dos quocientes de risco, conforme a equação 3 ¹⁰⁷.

$$QR = \frac{OEC}{PNEC} \quad (2)$$

$$RC = \sum_{i=1}^n \frac{OEC_i}{PNEC_i} \quad (3)$$

Nesta dissertação, não foi possível trazer uma avaliação de risco para a subclasse de CE denominada MP. Os diferentes tipos de polímeros dentro de uma mesma classe possuem individualmente características que conferem maior ou menor toxicidade e impacto ambiental.

Por exemplo, entre os polímeros de polietileno (PE), tem-se o polietileno de alta e baixa densidade (HDPE, LDPE, respectivamente) e ainda o linear de baixa densidade (LLDPE), sendo que o risco dos dois primeiros é ligeiramente superior ao do último, mesmo dentro do mesmo polímero. O mesmo pode ser observado para o poliestireno (PS), que na sua forma expandida (EPS) possui risco superior ao PS. Deste modo, mesmo havendo critérios de toxicidade para os polímeros, pela falta da resolução da técnica de μ FTIR não foi possível fazer esta diferenciação¹⁰⁸.

3.6. Identificação e quantificação de microplásticos por μ FTIR

As amostras coletadas e armazenadas em frascos foram passadas por uma peneira de 60 μ m e em seguida separadas de materiais orgânicos presentes no rio, tais como folhas e galhos. As amostras foram transferidas para um béquer e adicionou-se 20 mL de uma solução de Fe (II) 0,05 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) e 20 mL de H₂O₂ (29%). A mistura foi mantida em temperatura ambiente por 24h e conforme necessário, repetiu-se o processo de digestão para a remoção da matéria orgânica. Após este processo, o conteúdo foi passado por uma peneira de inox para a separação de microplásticos grandes (>1 mm) para a posterior caracterização.

Os materiais digeridos foram filtrados sob baixa pressão e lavados abundantemente para a remoção dos reagentes utilizados na digestão. Após a lavagem, estes foram transferidos para um funil de separação contendo NaI ($\rho=1,6$ g cm⁻³) por 24h. Após a separação, os compostos inorgânicos (tais como sedimentos e sólidos em suspensão) decantam no funil enquanto os plásticos ficam no sobrenadante. O esquema do preparo de amostra para análise de microplásticos está resumido na figura 8

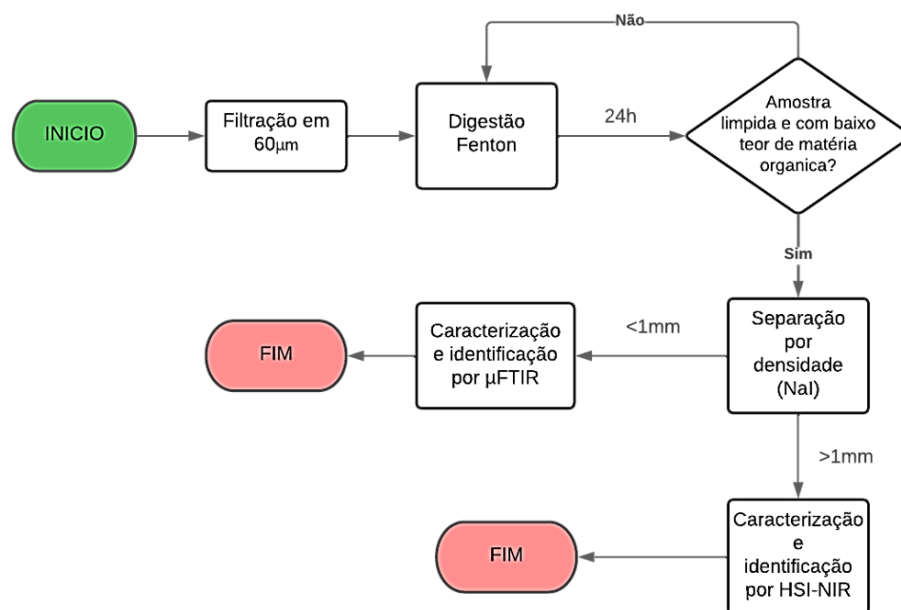


Figura 8 – Fluxograma do preparo de amostra de microplásticos

Para considerar uma partícula como um microplástico suspeito foram observadas as propriedades morfológicas e ópticas conforme o protocolo descrito por Lusher e colaboradores⁸⁰. A realização das análises de microplásticos (<1mm) por μ FTIR, o filtro foi quarteado conforme procedimento adaptado de Huppertsberg e colaboradores¹⁰⁹. Dentro do quarteamento foram escolhidas 10 áreas aleatórias, correspondendo a cerca de 1,8% da área total do filtro (47 mm de diâmetro). O procedimento realizado de realizar a contagem determinado número de áreas tem sido utilizado na literatura devido à otimização de tempo e viabilidade de análise (pois um filtro pode contar milhares de MP), devido às limitações analíticas de análise pontuais¹¹⁰. A partir dos MP contados, extrapolou-se a quantidade da área analisada (1,8%) para o total do filtro (100%). O esquema do procedimento pode ser visto na figura 9.



Figura 9 – Esquema de quarteamento de filtro utilizado para a contagem de microplásticos. Adaptado de Huppertsberg e colaboradores⁷⁸.

Dos microplásticos suspeitos, 272 partículas foram analisadas utilizando um microscópio acoplado espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (μ FTIR) Agilent Cary 660 no modo de refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) utilizando cristal de Germânio, e variando os números de onda de 778 a 4000 cm^{-1} com *steps* 2 cm^{-1} . Os espectros obtidos dos microplásticos foram comparados com a biblioteca open-access de microplásticos Open-Specy¹¹¹.

Para a realização das análises de MP maiores ($1\text{ mm} < \text{MP} < 5\text{ mm}$) foram analisados por HSI-NIR (*Hyperspectral imaging – Near Infrared*), que consiste no imageamento hiperespectral, ou seja, uma imagem química de uma determinada área na região do infravermelho próximo (780–2500 nm) aplicado ao SIMCA (*Soft Independent Modelling of Class Analogy*), que permite identificação rápida de cinco polímeros comuns que constituem microplásticos (polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamida-6 e politereftalato de etileno) de acordo com o método estabelecido por Vidal e Pasquini⁸³.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Definição do protocolo de coleta e preparo de amostras de microplásticos

Os estudos relacionados aos MP no Brasil ainda estão em desenvolvimento⁴⁰, sendo necessária a adaptação de protocolos descritos na literatura para os contextos experimentais descritos nos projetos. A literatura descreve coletas de microplásticos utilizando diversos métodos, entre eles o balde, que é içado repetidas vezes até um volume definido de água, bem como a como rede, que é fixada em um ponto do corpo hídrico por um determinado tempo, filtrando a água que passa por ela⁵⁸, todavia no contexto deste projeto, ainda não haviam sido realizadas amostragens que demonstrassem a melhor alternativa nos corpos aquáticos escolhidos para este estudo.

Neste contexto foram realizadas três amostragens testes na cidade de São José do Rio Preto (Represa Municipal) e Campinas (Rio Atibaia) para verificar as melhores condições experimentais. Estes pontos foram escolhidos devido a sua urbanização, onde se espera maiores concentrações de MP. Em ambas as localizações, o método de coleta de amostra utilizando rede de 68 μm foi escolhido devido ao maior volume amostrado (na ordem de m^3) comparado a amostragem utilizando balde (cerca de 200 L), bem como foi observado menores contaminações por fibras provenientes da corda utilizada para içar o balde, que quando tracionada, contamina a amostra com microfibras.

Baseando-se na literatura para a escolha do método de amostragem, a rede de plânctons tem como vantagem a facilidade de amostragem, baixos limites de detecção (com base no mesh da rede), rapidez e volume amostrado de água. Por outro lado, para uma amostragem estática a rede necessita de fluxos consideráveis dos corpos aquáticos, que quando em excesso podem causar rasgos e entupimentos na rede¹¹².

Já a amostragem como o balde, seguidos da filtração *in situ*, conforme testamos neste trabalho, resulta em amostras com pequenos volumes amostrais, o que pode gerar uma subamostragem, bem como torna laborioso o trabalho em diversos pontos amostrais, já que necessita de muito tempo para a filtração¹¹².

Outro quesito foi a adaptação do fluxômetro à rede para determinação do volume amostrado. Os volumes amostrados nas quatro campanhas amostrais estão mostrados na tabela 5 e a amostragem utilizando rede (a direita) e fluxômetro (a esquerda) no rio Atibaia estão apresentadas na figura 10.

Amostragem	Ponto Amostral	Rotações	% da rede submersa	Volume amostrado (m ³)
1	CPS1	3665	80	4,5
	CPS2	5748	80	7,0
	CPS3	10505	70	9,8
	SJRP1	1427	70	1,3
	SJRP2	10291	80	12,5
	SJRP3	12221	100	23,2
2	CPS1	3031	80	3,7
	CPS2	5433	80	6,6
	CPS3	9255	70	8,6
	SJRP1	621	60	0,4
	SJRP2	6517	70	6,1
	SJRP3	8076	80	9,8
3	CPS1	2016	100	3,8
	CPS2	4755	80	5,8
	CPS3	7455	80	9,1
	SJRP1	969	70	0,9
	SJRP2	5841	70	5,4
	SJRP3	8584	90	13,2
4	CPS1	3996	100	7,6
	CPS2	8718	70	8,1
	CPS3	1510	90	2,3
	SJRP1	1905	100	3,6
	SJRP2	8404	90	12,9
	SJRP3	5688	90	8,7

Tabela 5 – Rotações, porcentagem da rede submersa e volume amostrado em cada amostragem e ponto amostral



Figura 10 – Fotografia da amostragem teste realizada no rio Atibaia, com o fluxômetro (a esquerda) e rede (a direita) sendo içado de uma ponte sobre o rio.

O preparo de amostra também necessitou de adaptações dos procedimentos descritos na literatura⁴⁰. A reação de Fenton (Fe (II) em meio de H_2SO_4 e H_2O_2) utilizada amplamente para a remoção de matéria orgânica e biofilme aderidos à superfície dos microplásticos apresentou-se satisfatória, todavia dependente do teor de matéria orgânica presente nos corpos aquáticos, sendo necessária a adaptação do tempo de digestão para cada amostra. Foi observado que em rios com alto teor de matéria orgânica, apenas um dia conforme consta em protocolo adaptado do NOAA¹¹³ é insuficiente para se obter uma amostra limpa, sendo, portanto, necessário a repetição do processo.

A figura 11 torna evidente este fato, é possível notar que após a adição do reagente de Fenton (a) ocorre a melhora imediata do teor de matéria orgânica e 24h (b) já se obtêm uma amostra mais limpa, todavia ainda, para fins de separação por densidade e considerando a presença de matéria orgânica na superfície do béquer (ou seja, material que ainda não foi completamente digerido e de baixa densidade, que permaneceria na superfície do funil de separação impedindo se obter uma amostra limpa), é necessário portanto a realização novamente da digestão.

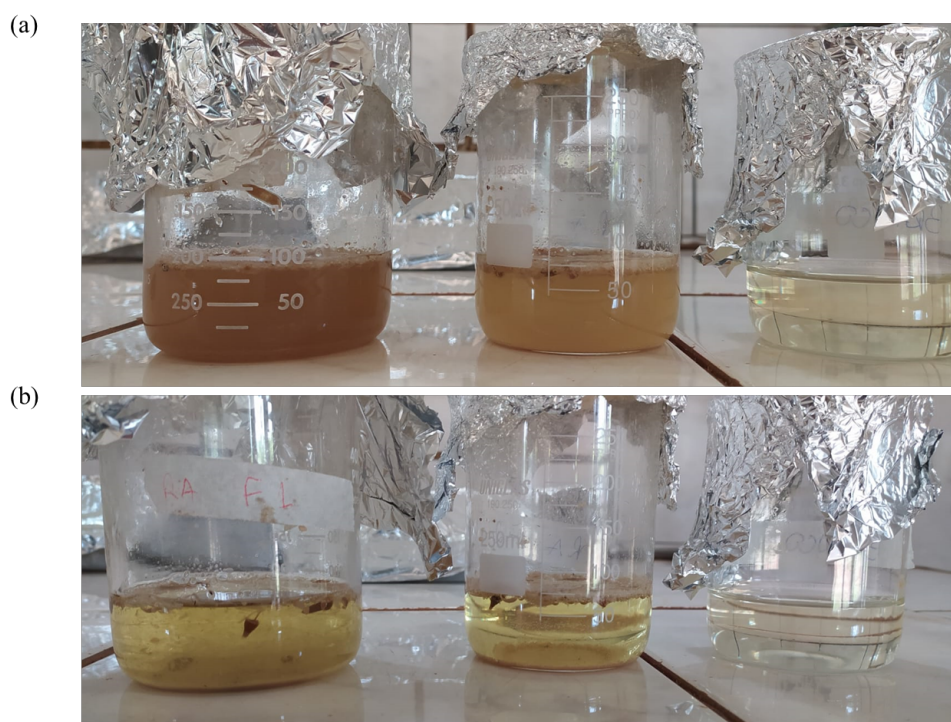


Figura 11 – Digestão dos microplásticos (a) imediatamente após a adição do reagente de Fenton e (b) 24h após a adição do reagente de Fenton

Estudos realizados utilizando a reação de Fenton para a digestão de microplásticos indicam que este procedimento não altera características como textura da superfície, composição química e distribuição de tamanho, sendo vantajosa nesse sentido. Todavia, os

resíduos de ferro provenientes da digestão podem causar interferências em técnicas analíticas específicas, como microscopia Raman devido a auto-fluorescência, por exemplo⁷⁶.

Deste modo, foram necessárias adaptações para a análise visual e identificação por μ FTIR (Agilent Cary 660 com microscópio) baseando-se nas condições experimentais descritos por Nguyen e colaboradores¹¹⁴, bem como a região do filtro amostrada¹⁰⁹ deste modo otimizando a análise, bem como a detecção dos microplásticos. Pode-se mencionar também a necessidade de buscar uma biblioteca que fosse adequada para a comparação e identificação dos polímeros encontrados, na qual a plataforma Open-Specy¹¹¹ foi a mais adequada aos objetivos deste trabalho.

4.2. Análise de contaminantes emergentes na bacia do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia

4.2.1. Validação do métodos analíticos

O método utilizado nesta dissertação apresentou boa linearidade e os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,99 para todos os compostos. Os resultados de validação do método analítico utilizados nesta dissertação já foram publicados por Santos e colaboradores e por Goulart e colaboradores^{115 97}. Os dados de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e linearidade são mostrados na tabela 6. Nesta dissertação, das substâncias quantificadas, apenas o fipronil apresentou LQ (1 ng L^{-1}) maior que o PNEC ($0,77 \text{ ng L}^{-1}$).

Analito	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	Faixa Linear (µg L ⁻¹)	R ²
Atrazina	0,5	1	1-400	0,9998
2-hidroxiatrazina	1	2,5	2,5-400	0,9994
Desetilatrazina	1	2,5	2,5-400	0,9996
Desisopropilatrazina	1	2,5	2,5-400	0,9999
Ametrina	0,5	1	1-400	0,9996
Simazina	1	2,5	2,5-400	0,9994
Diuron	1	2,5	2,5-400	0,9988
Hexazinona	0,5	1	1-400	0,9997
Tebutiuron	0,5	1	1-400	0,9996
Azoxistrobina	0,5	1	1-400	0,9995
Carbendazim	1	2,5	2,5-400	0,9995
Tebuconazol	0,5	1	1-400	0,9997
Carbofurano	0,5	1	1-400	0,9992
Imidacloprido	1	2,5	2,5-400	0,9997
Fipronil	0,5	1	1-400	0,9996
Fipronil Sulfeto	0,1	0,5	0,1-300	0,9965
Fipronil Sulfona	0,1	0,5	0,1-300	0,9966
Cafeína	1	2,5	2,5-400	0,9997
Paracetamol	1	2,5	2,5-400	0,9963
Progesterona	1	2,5	2,5-400	0,9996
Testosterona	1	2,5	2,5-400	0,9989
Estrona	2,5	5	5-400	0,9997
Estradiol	5	10	10-400	0,9979
Estriol	5	10	10-400	0,9979
Etinilestradiol	10	25	25-400	0,9989
Dietilestilbestrol	1	2,5	2,5-400	0,9995
Triclosan	10	25	25-400	0,9989
Bisfenol A	5	10	5-400	0,9977

Tabela 6 – Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), Faixa linear e coeficiente de determinação (R²)

É possível observar que os pesticidas e metabólitos estudados apresentaram menor limite de detecção e quantificação (de 0,1 a 2,5 ng L⁻¹) enquanto os hormônios, triclosan e bisfenol A possuíam limite de detecção e quantificação mais altos (variando de 1 a 25ng L⁻¹). Pode-se observar que todos apresentaram faixa de trabalho condizente com as concentrações resultantes da extração em fase sólida e apresentaram ótima linearidade (R²>0,99)⁹⁷. Nesta dissertação, das substâncias quantificadas, apenas o fipronil apresentou LQ (1 ng L⁻¹) maior que o PNEC (0,77 ng L⁻¹).

Os dados de recuperação desta dissertação estão publicados por Santos e colaboradores e por Medeiros^{97 116}. Em relação as recuperações e o efeito de matriz foram avaliados em três concentrações (20, 50 e 200 ng L⁻¹) em água ultrapura e água de rio. As recuperações variaram de 14 a 200%, com um desvio padrão máximo variando de 1 a 34%. O triclosan não foi recuperado em nenhuma das matrizes. Paracetamol, estriol e etinilestradiol não foram recuperados em nenhum nível na água de nascente e de rio, portanto, estes contaminantes

foram desconsiderados para esta dissertação.

O maior efeito de matriz foi observado para a cafeína na água de nascente (-32%) e água de rio (65%). O alto efeito de matriz observado para este composto pode estar relacionado ao seu baixo tempo de retenção durante a corrida cromatográfica (0,89 min), ocorrendo coeluição com compostos interferentes¹¹⁷. A figura 26 e 27 mostram os cromatogramas de todos os contaminantes emergentes analisados nesta dissertação.

4.2.2. Ocorrência de contaminantes de emergentes na bacia do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia

A Tabela 7 apresenta as concentrações mínimas, máximas, médias e desvio padrão dos contaminantes emergentes detectados nas bacias hidrográficas estudadas e a figura 12 o boxplot de ocorrência de contaminantes emergentes em (a) bacia do rio Preto/Turvo e (b) bacia do rio Atibaia. Os dados pontuais e espaciais podem ser encontrados em anexos, nas tabelas 9 e 10.

Na bacia hidrográfica do rio Atibaia, que está em uma área predominantemente urbanizada, foram observadas concentrações de cafeína variando de 75 a 2024 ng L⁻¹, indicando o despejo de efluentes domésticos nesta bacia. Na bacia do rio Preto/Turvo, as concentrações variaram de <LQ a 1552 ng L⁻¹.

É possível observar que as concentrações máximas mais elevadas de pesticidas ocorreram na bacia do rio Preto/Turvo, sendo mais evidente a atrazina, que variou de 3 a 266 ng L⁻¹, e o carbendazim, de 43,5 a 1143 ng L⁻¹, o que corrobora com os dados de uso e ocupação do solo, indicando a predominância da agricultura nesta região. Na bacia do rio Atibaia, a atrazina ocorreu na faixa de 20 a 174 ng L⁻¹, e o carbendazim, de 32 a 131 ng L⁻¹. É possível observar na Figura 13 a concentração de cafeína, atrazina e carbendazim, as 3 substâncias que neste estudo apresentaram maiores concentrações, nas quatro amostragens e três pontos amostrais em ambas as bacias hidrográficas.

	Bacia do rio Preto/Turvo				Bacia do Atibaia			
	Concentração mínima (ng L ⁻¹)	Concentração máxima (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Desvio Padrão	Concentração Mínima (ng L ⁻¹)	Concentração máxima (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Desvio Padrão
2-HA	6	119	54	38	<1	57	18	18
Ametrina	4	143	50	44	<1	26	7	8
Atrazina	3	266	92	81	21	174	67	54
Azoxistrobina	<1	9	3	3	<1	4	1	2
Bisfenol A	<2,5	109	45	37	<2,5	94	32	29
Cafeína	<5	1525	153	433	75	2025	638	667
Carbendazim	44	1144	293	302	32	132	63	29
Carbofurano	<1	3	0	1	<1	<1	<1	<1
DEA	<1	30	7	11	<1	<1	<1	<1
DIA	<1	20	4	7	<1	<1	<1	<1
Diuron	6	183	47	48	<1	82	17	23
Fipronil	3	38	19	12	1	14	6	4
Fipronil Sulfeto	3	31	11	8	<0,5	3	2	1
Fipronil Sulfona	3	36	9	10	<0,5	3	2	1
Hexazinona	<1	18	7	6	<1	2	0	0
Imidacloprido	<1	38	9	14	<1	<1	<1	<1
Simazina	<1	32	3	9	<1	<1	<1	<1
Tebuconazol	<1	11	4	3	<1	7	2	3
Tebuтиuron	12	117	38	36	<1	19	5	5

Tabela 7 – Concentrações mínimas, máximas, médias e desvio padrão de contaminantes emergentes detectados nas bacias hidrográficas estudadas.

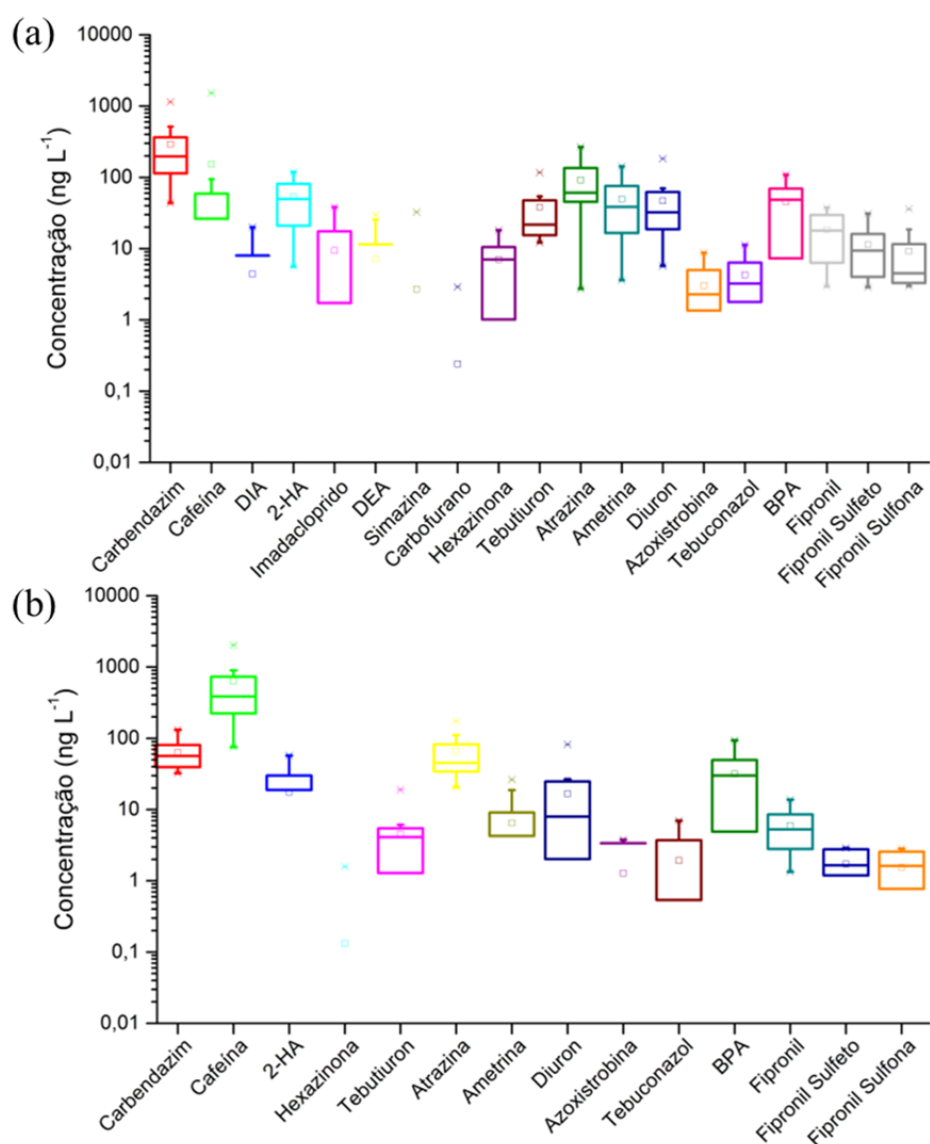


Figura 12 – Boxplot das concentrações de contaminantes emergentes em (a) bacia dos rios Turvo/Grande e (b) bacia do rio Atibaia.

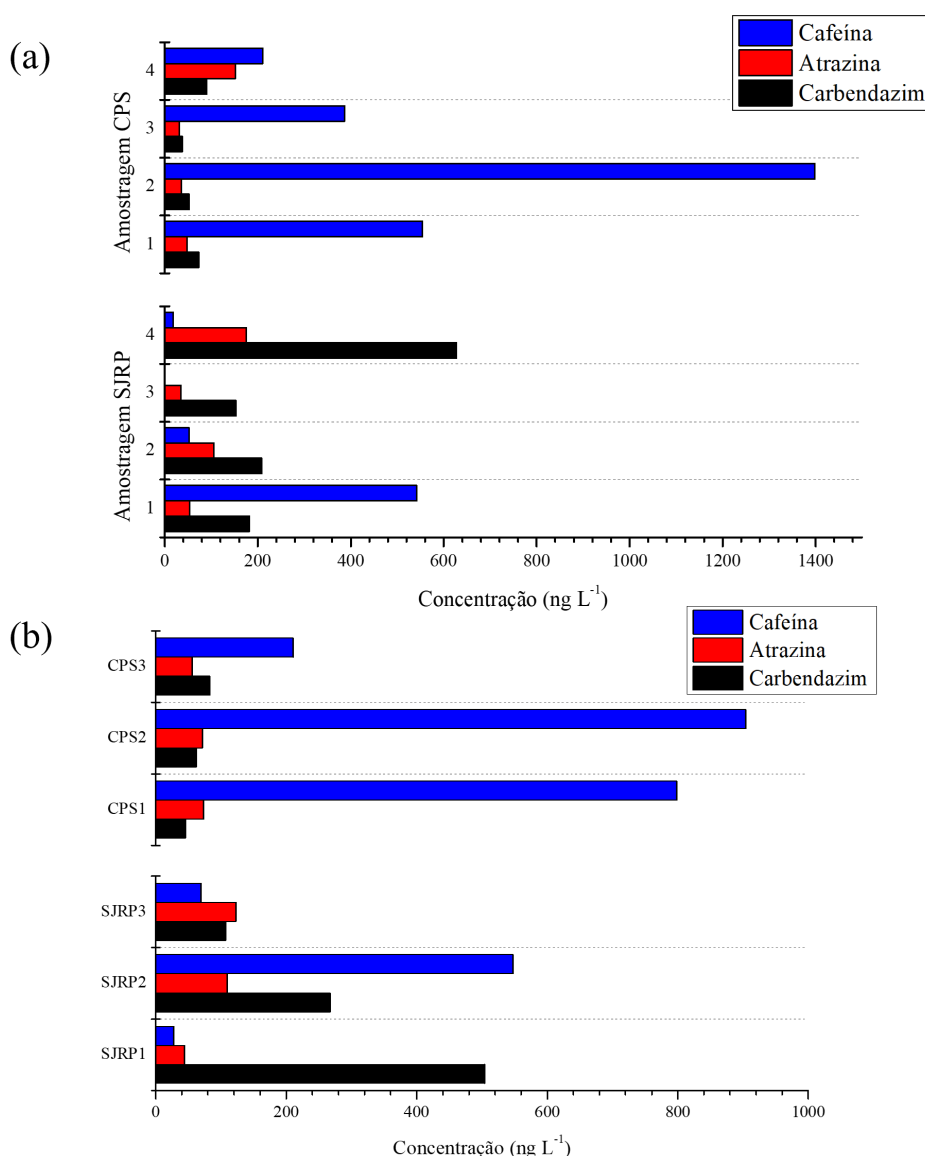


Figura 13 – Concentração média de Atrazina, Cafeína e Carbendazim em (a) quatro coletas e (b) três pontos de coleta em CPS e SJRP.

Na bacia hidrográfica do rio Atibaia, a concentração de cafeína permanece alta em todas as quatro amostragens, indicando um despejo contínuo de efluentes urbanos nesta bacia, corroborando com o uso e ocupação do solo urbano nesta região. Pode-se observar esta tendência na ocorrência de cafeína nos pontos 1 e 2, que estão principalmente situados em áreas urbanas, e diminui no ponto 3, provavelmente devido ao efeito de diluição após o recebimento de afluentes de outros corpos d'água.

Um *snapshot* de dez anos da ocorrência de contaminantes emergentes em diferentes corpos aquáticos no estado de São Paulo encontrou cafeína em 64 amostras no rio Atibaia, com concentrações variando de 34 a 41750 ng L⁻¹, uma concentração média de 2539 ng L⁻¹ e com 75% das amostras até 2894,5 ng L⁻¹⁹⁶. Essa concentração média e o percentil 75 são mais

altos do que os encontrados nas coletas realizadas neste estudo, o que pode sugerir uma possível diminuição na contaminação por efluentes domésticos quando comparado ao período de 2006 a 2015, associado ao aumento no tratamento de esgoto, já que Campinas apresentou um Índice de Cobertura Total de Esgoto de 86,7% em 2015 e 94,8% em 2022¹⁰³.

Outro estudo, realizado por Souza e colaboradores, encontrou concentrações de cafeína em 7 rios e reservatórios localizados no estado de São Paulo, incluindo o Rio Grande, inserido no contexto da bacia do rio Preto/Turvo. No Rio Grande, a concentração mais alta encontrada foi de 1499 ng L⁻¹, sendo menor do que a encontrada no reservatório de Guarapiranga (1669 ng L⁻¹), Rio Sorocaba (16466 ng L⁻¹), Rio Parnaíba (3283,1 ng L⁻¹) e Rio Taiaçupeba (2461 ng L⁻¹), corroborando com o que foi encontrado neste estudo¹¹⁸.

Nesse contexto, os pesticidas apresentaram maiores concentrações na bacia do rio Preto/Turvo, provavelmente devido à área intensiva de agricultura. É possível notar que, a partir do ponto SJRP1, mesmo estando localizado em uma área urbana da bacia, existem altas concentrações de carbendazim. Essas concentrações diminuem à medida que o rio segue seu curso, indicando a presença de cultivos que utilizam esse fungicida a montante, como frutas cítricas, soja e trigo, por exemplo. Por outro lado, as concentrações de atrazina aumentam, provavelmente devido à intensa atividade agrícola, especialmente na monocultura de cana-de-açúcar a jusante desta bacia.

Estudos na região com o cultivo intenso de cana-de-açúcar também detectaram concentrações de 2-HA (variando de 7,3-289 ng L⁻¹), ametrina (5,7-110 ng L⁻¹), atrazina (5,2-516 ng L⁻¹), diuron (4-279 ng L⁻¹), hexazinona (5,7-225 ng L⁻¹), simazina (15-29 ng L⁻¹), tebutiuron (7,1-1080 ng L⁻¹), carbofurano (5,3-142 ng L⁻¹), imidacloprido (6,7-2579 ng L⁻¹), azoxistrobina (6-7,5 ng L⁻¹), carbendazim (3-1114 ng L⁻¹) e tebuconazol (5-199 ng L⁻¹)³⁰. Somente as concentrações máximas de simazina (32,5 ng L⁻¹) e azoxistrobina (8,8 ng L⁻¹) na bacia do rio Preto/Turvo foram mais altas do que as relatadas no artigo mencionado dessas regiões de cultivo de cana-de-açúcar. É importante destacar que na bacia do rio Atibaia, os pesticidas atrazina (21-174 ng L⁻¹) e carbendazim (32-137 ng L⁻¹) indicam algum nível de impacto de atividades agrícolas nessa área.

Para as análises estatísticas, os dados de todas as amostras foram divididos em dois grupos principais relacionados às bacias hidrográficas estudadas, sendo as do rio Atibaia atribuída ao grupo CPS e as do rio Preto/Turvo ao grupo SJRP. A partir da definição destes grupos, a análise de similaridades (ANOSIM) comparando ambas as bacias indica que os grupos são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em relação à ocorrência de contaminantes emergentes, indicando que as bacias hidrográficas do rio Preto/Turvo e Atibaia diferem uma da outra. Com a porcentagem de similaridades (SIMPER), é possível determinar qual composto

contribui mais para as similaridades/dissimilaridades das bacias hidrográficas, conforme exibido na tabela 8.

Contaminantes	Contribuição(%)	Contribuição cumulativa (%)	Média CPS	Média SJRP
			(ng L ⁻¹)	(ng L ⁻¹)
Cafeína	47,39	47,39	638	153
Carbendazim	19,18	66,57	63,3	293
Atrazina	6,899	73,47	66,6	92,2
Ametrina	4,245	77,72	6,5	49,5
2-HA	4,009	81,73	17,6	53,9

Tabela 8 – Porcentagem de Similaridades (SIMPER) de contaminantes emergentes em ambas as bacias hidrográficas.

Neste estudo, um total de 25 compostos foram analisados, mas os resultados mostraram que apenas 5 contaminantes foram responsáveis por 81,73% das dissimilaridades observadas entre as bacias estudadas. Especificamente, a média de cafeína foi encontrada quatro vezes mais concentrada nos pontos de CPS em comparação com os pontos de SJRP, indicando níveis mais elevados de efluentes doméstico na área urbana da bacia hidrográfica do rio Atibaia, quando comparada com a bacia hidrográfica do Preto/Turvo¹⁵.

4.3. Avaliação de risco de contaminantes emergentes nas bacias hidrográficas

Na bacia hidrográfica de Preto/Turvo, a cafeína (RQ variando de 0 a 15,3), carbendazim (RQ de 0,1 a 2,6), diuron (RQ de 0,1 a 2,6), fipronil (RQ de 3,8 a 48,9), fipronil sulfeto (RQ de 0,2 a 2,6), fipronil sulfona (RQ de 0,2 a 2,8) e imidacloprido (RQ de 0,0 a 2,9) apresentaram RQ maiores que 1. O risco cumulativo mínimo e máximo para contaminantes emergentes analisados nesta bacia é de 4,5 e 79,5 respectivamente. Na bacia do rio Atibaia, a cafeína (RQ de 0,8 a 20,2), diuron (RQ de 0,0 a 1,2) e fipronil (RQ de 1,7 a 17,9) apresentaram RQ maiores que 1. O risco cumulativo mínimo e máximo nesta bacia é de 2,6 e 40,9 respectivamente.

O risco cumulativo mínimo em ambas as bacias é superior a 1, indicando que em cada ponto de amostragem existe algum nível de preocupação ambiental, mesmo que uma pequena parte dos contaminantes presentes tenha sido analisada. É possível observar que em ambas as bacias o fipronil sempre apareceu com RQ maior que 1. Em ambas as bacias, o RC médio das amostragens realizadas apresentou aumento quando comparado os primeiros pontos SJRP1 (RC=27,4) e CPS1 (RC=14,4) e os segundos pontos SJRP2 (RC=39,6) e CPS2 (RC=17,4). Todavia, nos terceiros pontos SJRP3 (RC=22,3) e CPS3 (RC=13,4) ocorreu a diminuição, provavelmente devido a diluição dos compostos analisados.

A figura 14 mostra a distribuição dos quocientes de risco na (a) bacia hidrográfica do Preto/Turvo (b) na bacia do rio Atibaia

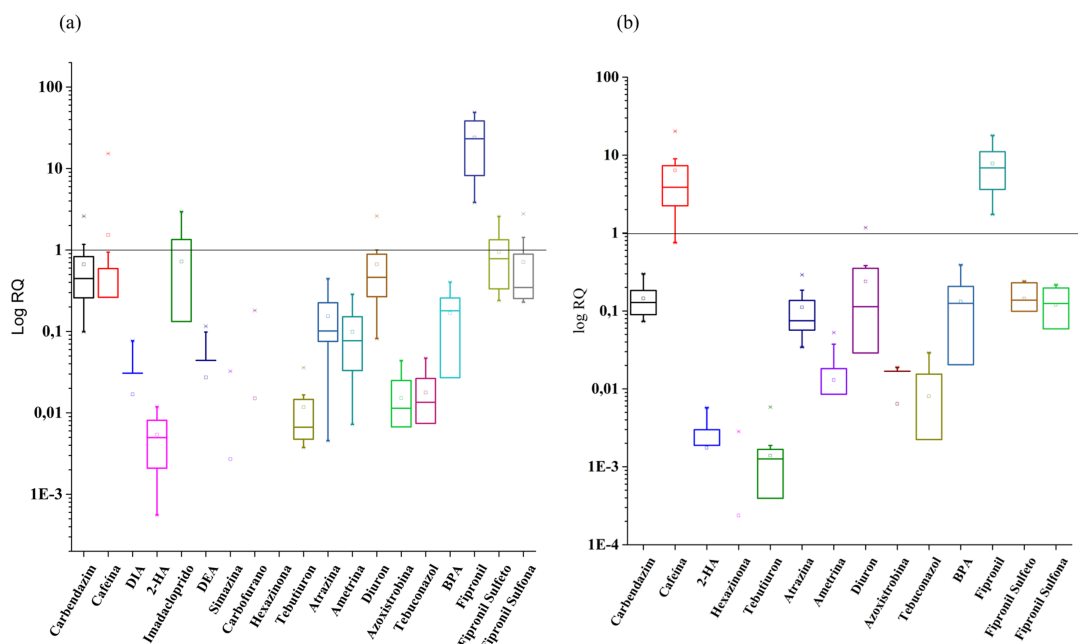


Figura 14 – Distribuição dos quocientes de risco na (a) bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo (b) na bacia do rio Atibaia.

Pode-se notar que na bacia do rio Preto/Turvo, obteve-se uma maior variedade de pesticidas e produtos de degradação (17 substâncias) quando comparadas ao rio Atibaia (12 substâncias), indicando novamente que o uso e ocupação do solo agrícola possui maior vulnerabilidade para este tipo de substância.

Em ambas as bacias hidrográficas o fipronil foi o que possuiu maior coeficiente de risco, mostrando sua tendência generalizada de uso e o seu impacto ao ambiente aquático. Dentre os inúmeros estudos que avaliam os efeitos da exposição crônica ao fipronil para organismos de água doce, um deles indica que a exposição crônica ao fipronil pode causar bioacumulação considerando concentrações ambientalmente relevantes no fígado e brânquias, dano oxidativo e diminuição da capacidade antioxidante no fígado, brânquias e cérebro em *Prochilodus lineatus*¹¹⁹, o outro também indica que este pesticida pode reduzir o crescimento, desenvolvimento e reprodução de vertebrados¹²⁰.

O fipronil também foi detectado em rios ingleses em concentrações variando de <0,3 a 980 ng L⁻¹, com o RQ variando de 0 a 1272, assim como o fipronil sulfeto de <0,2 a 5,3 ng L⁻¹ (RQ < 1) e a fipronil sulfona, <0,2 a 39 ng L⁻¹ (RQ de 0 a 3), indicando produtos

veterinários como uma fonte importante desse contaminante e tendo RQ muito superior ao encontrado neste estudo¹²¹. Deve-se considerar que neste estudo o fipronil apresentou LQ > PNEC, havendo, portanto, a possibilidade de haver concentrações que possuam riscos associados e que não foram quantificadas.

O carbendazim e o imidacloprido também foram detectados em concentrações máximas de 853 ng L⁻¹ e 907 ng L⁻¹, respectivamente, no Lago Taihu, China, representando um RQ máximo de 1,9 e 69,8, respectivamente. O RQ do carbendazim foi muito inferior ao encontrado na bacia do Rio Preto/Turvo, por outro lado, a imidacloprido apresentou um valor mais alto do que o apresentado nesta bacia⁵³. As concentrações de diuron em uma região rural no México variaram de 15,45 a 157,66 ng L⁻¹ com RQ de 0,2 a 2,2, indicando um impacto maior dessa região quando comparado com o Rio Atibaia¹²².

A cafeína foi detectada em vários estudos em diferentes regiões do mundo, com uma variedade de faixas de concentração. Uma revisão de contaminantes emergentes no Brasil encontrou concentrações variando de 5,3 ng L⁻¹ a 129.580 ng L⁻¹ (RQ de 0,0 a 1295,8), indicando que esse contaminante difere dependendo do nível de urbanização e saneamento, corroborando que a bacia do rio Atibaia possui um RQ maior do que a bacia do Preto/Turvo²⁹.

4.4. Ocorrência de microplásticos nas bacias hidrográficas do Rio Preto/Turvo e do Rio Atibaia

Para a determinação dos MP, após o preparo de amostras seguiu-se com a análise por inspeção visual utilizando microscópio óptico, na qual características como tamanho, cor e formato foram observados, bem como a caracterização. Para MP grandes empregou-se a análise de HSI-NIR seguidos da aplicação no modelo SIMCA e para MP pequenos utilizou-se μ FTIR.

4.4.1. Análises de microplásticos grandes por HSI-NIR

A figura 15 mostra a preparação das placas com as amostras referentes a quarta coleta no ponto CPS2 (a) e o resultado do SIMCA. É possível observar resíduos grosseiros de materiais orgânicos que ficaram retidos na peneira de 1 mm, tornando a análise por HSI-NIR extremamente importante para a avaliação de microplásticos grandes, pois é possível verificar a amostra como um todo de forma a separar os diferentes polímeros.

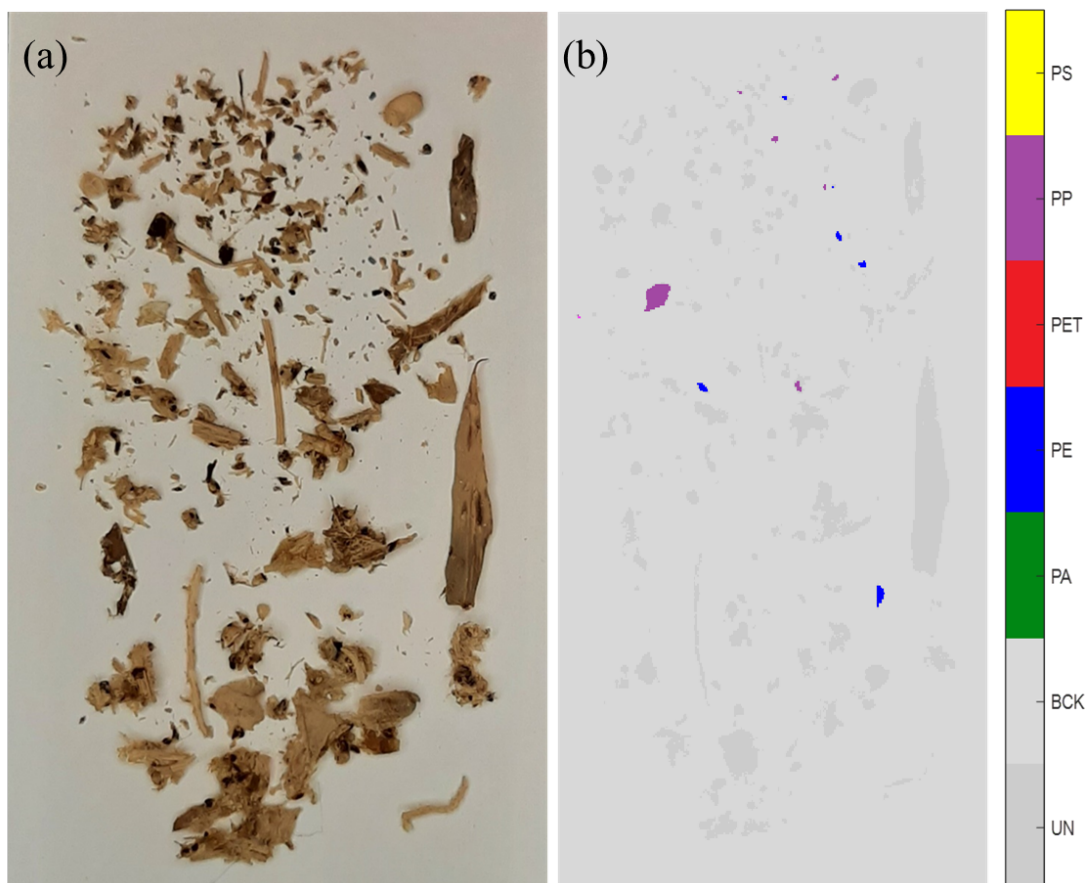


Figura 15 – (a) Preparação das placas para microplásticos grandes seguidos (b) pela análise e aplicação do modelo SIMCA.

A Figura 16 mostra as quantidades de microplásticos grandes ($1\text{ mm} > \text{MP} < 5\text{ mm}$) nas amostras nas duas bacias hidrográficas estudadas.

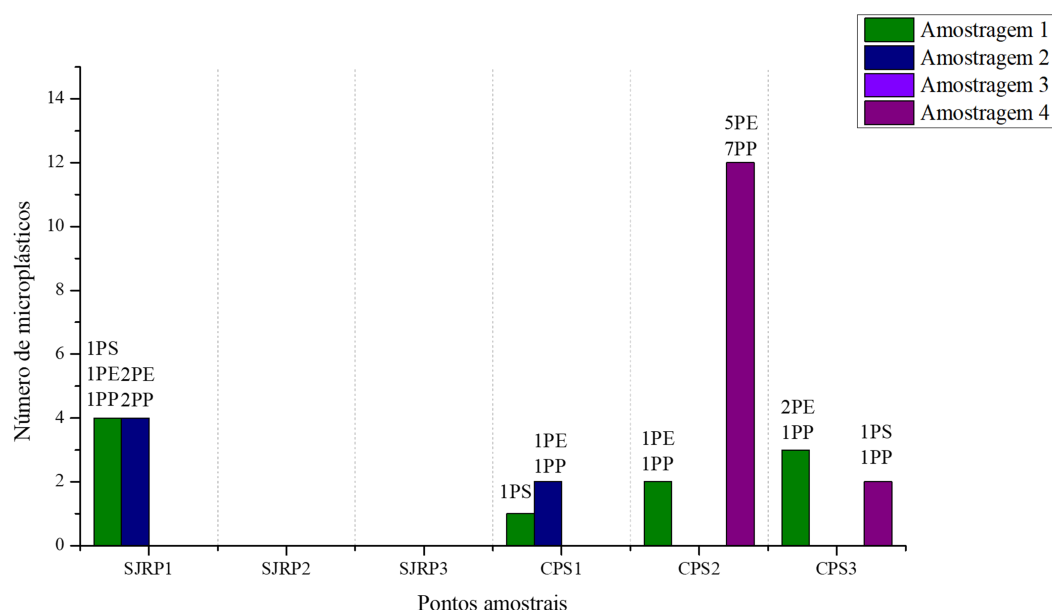


Figura 16 – Número de microplásticos grandes (1 mm > MP < 5 mm) nas amostragens.

É possível observar que todos os pontos urbanizados (SJRP1, CPS1, CPS2 e CPS3) apresentaram alguma ocorrência de microplásticos grandes. As áreas agrícolas (SJRP2 e SJRP3) não apresentaram em nenhuma das coletas. Esse fato pode corroborar com a hipótese de que áreas urbanas podem ter fontes mais expressivas de MP secundários, formados por fragmentação física, química e biológica de plásticos maiores.

No ponto de coleta CPS2 na quarta coleta, que apresentou alta pluviosidade, foram detectados 12 microplásticos grandes, indicando que a pluviosidade em pontos urbanos pode ser um parâmetro importante para o escoamento superficial^{123 124}. A discussão sobre os tipos de polímeros, que são os mesmos para microplásticos grandes e microplásticos, é abordada no item 4.4.3

4.4.2. Inspeção visual

A figura 17 mostra exemplos de filtros após os processos de digestão e separação por densidade. É possível notar que os microplásticos coloridos se destacam dos resíduos de digestão que ainda permanecem no filtro devido sua morfologia e cor, possibilitando, portanto, a inspeção visual.

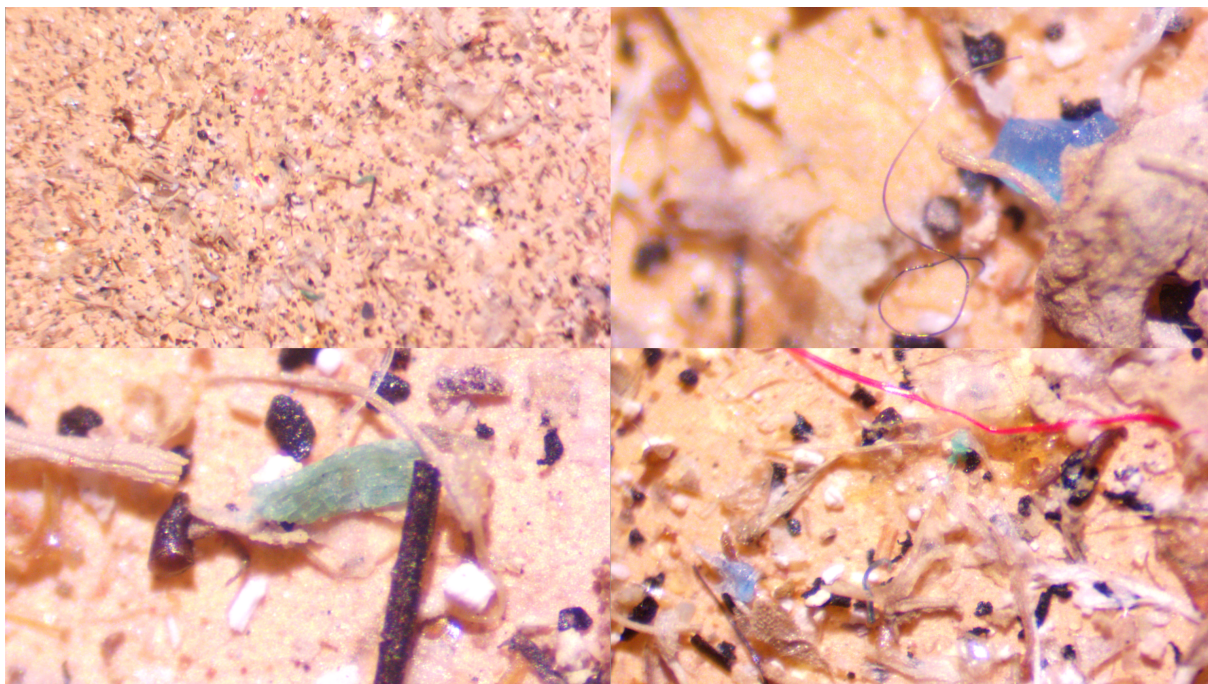


Figura 17 – Microplásticos suspeitos nos filtros após a digestão e separação por densidade.

A Figura 18 apresenta a quantidade de itens de microplásticos suspeitos por m^3 de água, bem como a pluviosidade acumulada de 7 dias na bacia do rio Atibaia. A abundância de microplásticos variou de 349 a 2898 itens por m^3 nesta bacia.

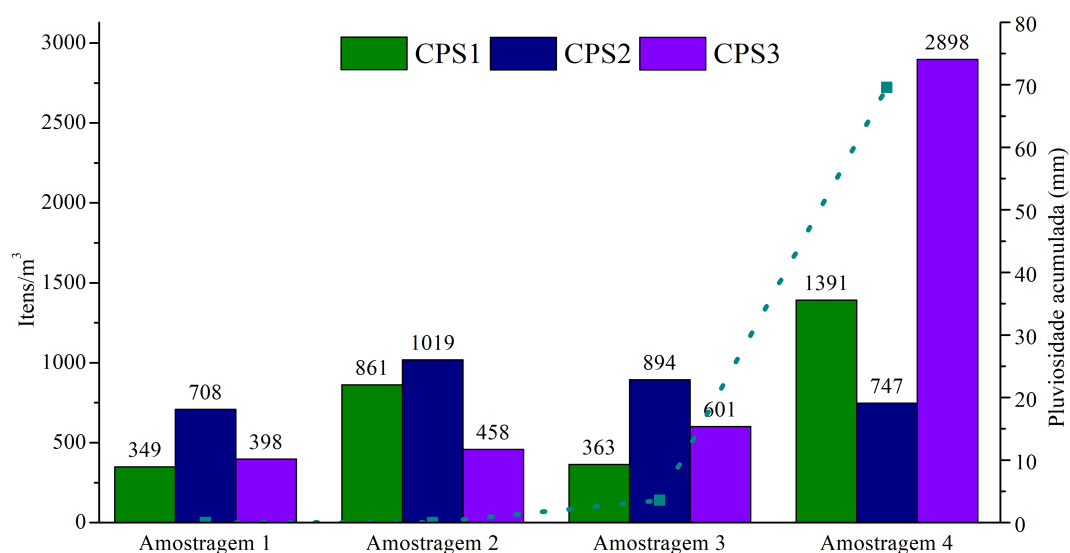


Figura 18 – Quantidade de microplásticos suspeitos por m^3 e pluviosidade em 3 pontos e 4 amostragens da bacia hidrográfica do rio Atibaia e pluviosidade acumulada.

É possível observar que nas três primeiras coletas realizadas no rio Atibaia, ocorreu a

menor abundância de MP, enquanto na última coleta, foi detectada uma maior abundância. Esta tendência corrobora com a pluviosidade na bacia hidrográfica, na qual três primeiras coletas ocorreu baixa precipitação no intervalo de 7 dias anteriores a amostragem, enquanto na última coleta, ocorreu um aumento expressivo.

A influência da pluviosidade na ocorrência de MP tem sido estudada em pesquisas anteriores, indicando que a chuva pode escoar os MP presentes em uma área urbana, aumentando a quantidade desses polímeros em um corpo aquático. Estudos de MP no escoamento de água da chuva em 12 bacias hidrográficas na Baía de São Francisco encontraram concentrações de partículas antropogênicas, como MP, variando de 1,1 a 24,6 itens L^{-1} ¹²⁵. Estudos de MP em uma área urbanizada na China encontraram concentrações de 1 a 2 ordens de grandeza maiores em períodos chuvosos quando comparados aos secos ¹²⁶.

A figura 19 mostra a quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Atibaia

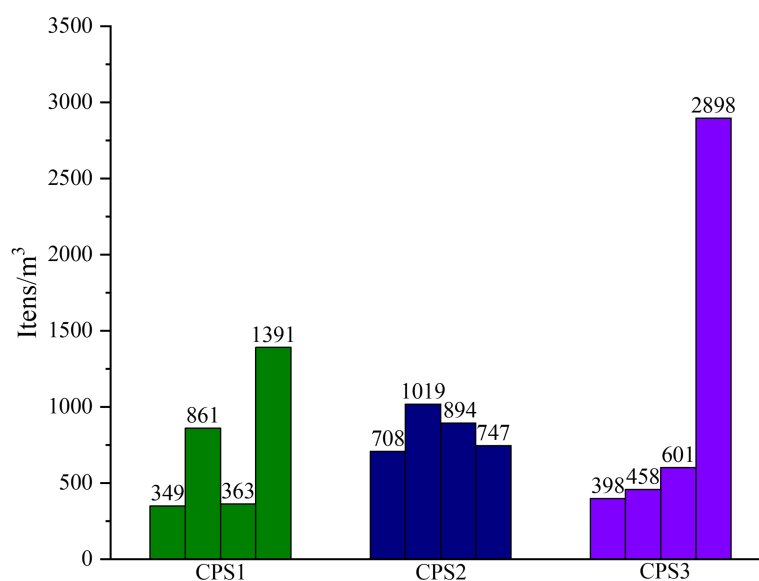


Figura 19 – Quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Atibaia.

No rio Atibaia, de forma geral houve maior variabilidade na ocorrência de MP no ponto CPS1, sendo possivelmente associado a cidades à montante deste ponto. No ponto CPS2 houve certa estabilidade na ocorrência e o ponto CPS3 também apresentou inicialmente certa estabilidade, todavia como mencionado anteriormente, ocorreu um aumento dependente da pluviosidade neste corpo aquático.

Estudos sobre a abundância de microplásticos em rios já foram realizados na literatura. Fernandes e colaboradores¹²⁷, em uma revisão sobre a ocorrência de microplásticos no ambiente aquático na América Latina, encontraram quantidades variando de 0,91 a $23,6 \times 10^6$ itens m^{-3} , apresentando alta variabilidade na ocorrência de microplásticos. Zhang e colaboradores¹²⁸, encontraram em águas superficiais quantidades de microplásticos variando de 20,92 itens L^{-1} a 762,95 itens L^{-1} .

Essas amplas faixas de abundância, bem como discrepâncias, podem ser explicadas pelo fato de que os protocolos de coleta, preparação de amostras, análises e determinação de microplásticos ainda não estão padronizados, tornando inviável a comparação quantitativa com a literatura^{129 130}.

Fan e colaboradores em um estudo de revisão colocam que o uso de diferentes ferramentas de amostragem (como baldes, redes) e consequentes volumes amostrais diferentes geram diferenças notáveis na abundância de MP no ambiente. Ainda, o tratamento de amostra como a separação por densidade e peneiramento, e o método de detecção e quantificação também são fatores importantes a serem considerados¹³¹.

A Figura 20 mostra as porcentagens de (a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Atibaia.

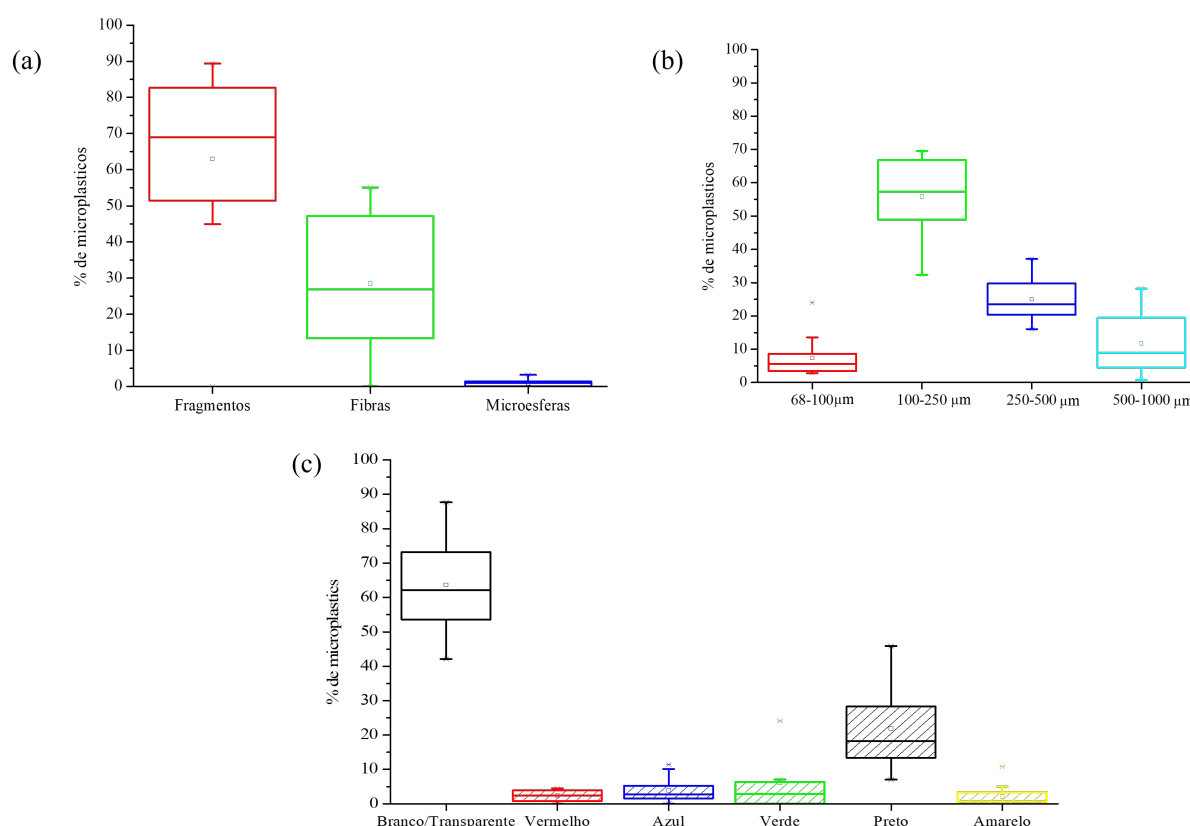


Figura 20 – Porcentagem de (a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Atibaia

A ocorrência de fragmentos é considerada a forma mais comum em muitos estudos^{132 133 134}. Estudos indicam também que o escoamento de água da chuva tem predominantemente fragmentos, corroborando com a hipótese de que, nesta bacia hidrográfica, a pluviosidade pode ser um parâmetro importante para a ocorrência de microplásticos¹³⁵.

Estudos sobre a ocorrência de microplásticos no Lago Guaíba, localizado em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, também encontraram tamanhos de 100 a 250 μm como tamanho predominante, representando cerca de 43% dos microplásticos neste ambiente aquático, e que os microplásticos brancos e transparentes são mais abundantes⁵⁸.

Uma revisão realizada por Fan e colaboradores sobre estudos de MP em corpos aquáticos chineses também encontraram fibras e fragmentos como as formas mais abundantes, sendo superior a 60% em todas as áreas de estudo. Nesta revisão, os autores também mencionam que as partículas brancas e transparentes foram as mais abundantes nestas regiões¹³¹.

A Figura 21 mostra a quantidade de itens de microplásticos suspeitos por m^3 de água, bem como a média histórica de pluviosidade acumulada de 7 dias na bacia hidrográfica de

Preto/Turvo. A abundância de microplásticos variou de 169 a 6370 itens m^{-3} nesta bacia.

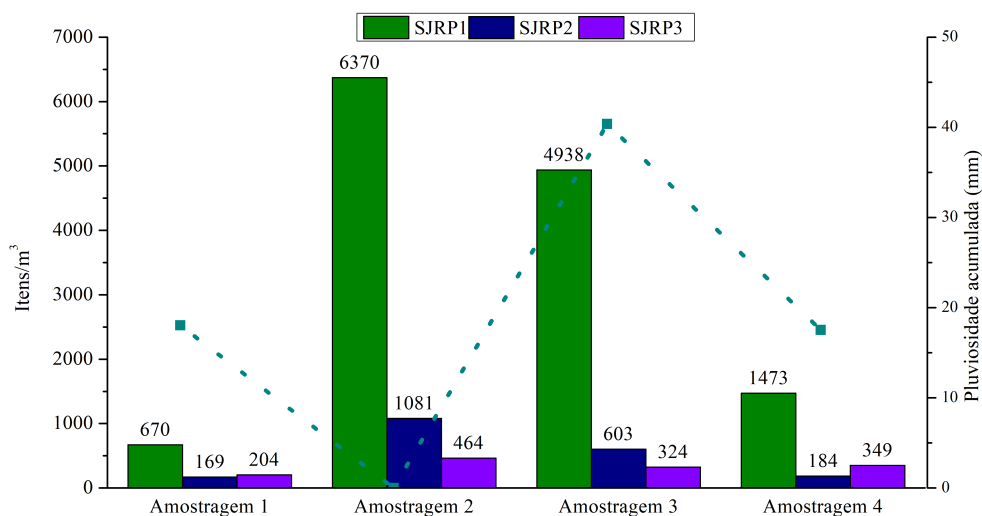


Figura 21 – Quantidade de microplásticos suspeitos por m^3 e pluviosidade em 3 pontos e 4 amostragens da bacia hidrográfica do Preto/Turvo e pluviosidade acumulada.

Na bacia do rio Preto/Turvo, não se observou tendências relativas as quantidades de MP e a pluviosidade acumulada no 7 dias anteriores a coleta de amostra. Uma possível explicação para essa ausência de padrões pode estar associada à distância entre os pontos de amostragem, conforme pode ser observado na figura 5, ocorrendo influencias da pluviosidade de modo heterogêneo entre os pontos amostrais. No rio Atibaia, devido a menor distância, os pontos amostrais escolhidos são influenciados de forma mais homogênea, possuindo portanto tendências observáveis relativas a abundância destes polímeros.

A figura 22 mostra a quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do Rio Preto/Turvo

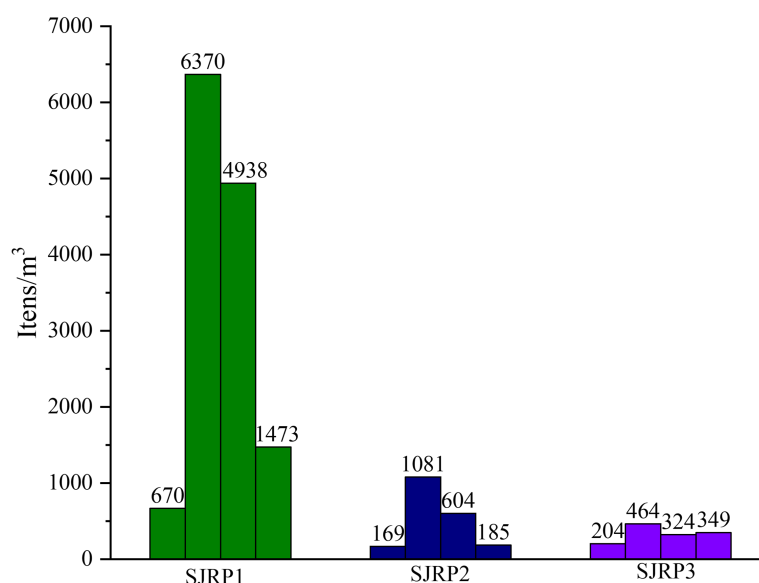


Figura 22 – Quantidade de microplásticos por pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio Atibaia.

A tendência observada nos pontos de coleta no rio Preto/Turvo difere da apresentada no rio Atibaia. A maior abundância de microplásticos é evidente no ponto de coleta SJRP1. Essa diferença pode estar associada ao fato de que este ponto está localizado próximo a uma represa em área urbana que apresentou altas quantidades de microplásticos, o que corrobora o fato de que represas são pontos críticos para a contaminação por microplásticos e apresentam uma entrada difusa e não contínua desses polímeros¹³⁶.

Os pontos SJRP2 e SJRP3 estão em uma área mais agrícola, sendo esperado que haja menos escoamento de microplásticos de fontes urbanas, e, portanto, não apresentem tendências relacionadas à pluviosidade. No entanto, é possível notar que as quantidades de microplásticos presentes nesses pontos são semelhantes às encontradas na bacia hidrográfica do rio Atibaia, que está inserida em uma área urbana. Isso pode indicar que as altas quantidades de pequenas cidades dispersas em áreas agrícolas da bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo podem influenciar as quantidades de microplásticos de maneira semelhante a uma grande cidade, como Campinas.

De modo geral, na literatura diversos fatores são associados de forma positiva e negativa para a abundância de MP em ambientes lênticos e lóticos. Em uma revisão, Talbot e colaboradores mostram resultados até mesmo conflitantes em relação a que fatores devem ser considerados. Neste estudo cerca de 63% dos artigos revisados encontram correlação positiva e 33% não encontram correlação nenhuma entre a urbanização e a abundância de MP para rios.

Ainda, para a densidade populacional, 57% dos artigos consideram uma correlação positiva e 43% não encontra correlação⁵⁴. Deste modo, é possível observar o quão heterogêneo são os resultados da literatura, bem como a importância de avaliar cada ponto e ambiente estudado de forma particular.

A Figura 23 mostra as porcentagens de (a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo.

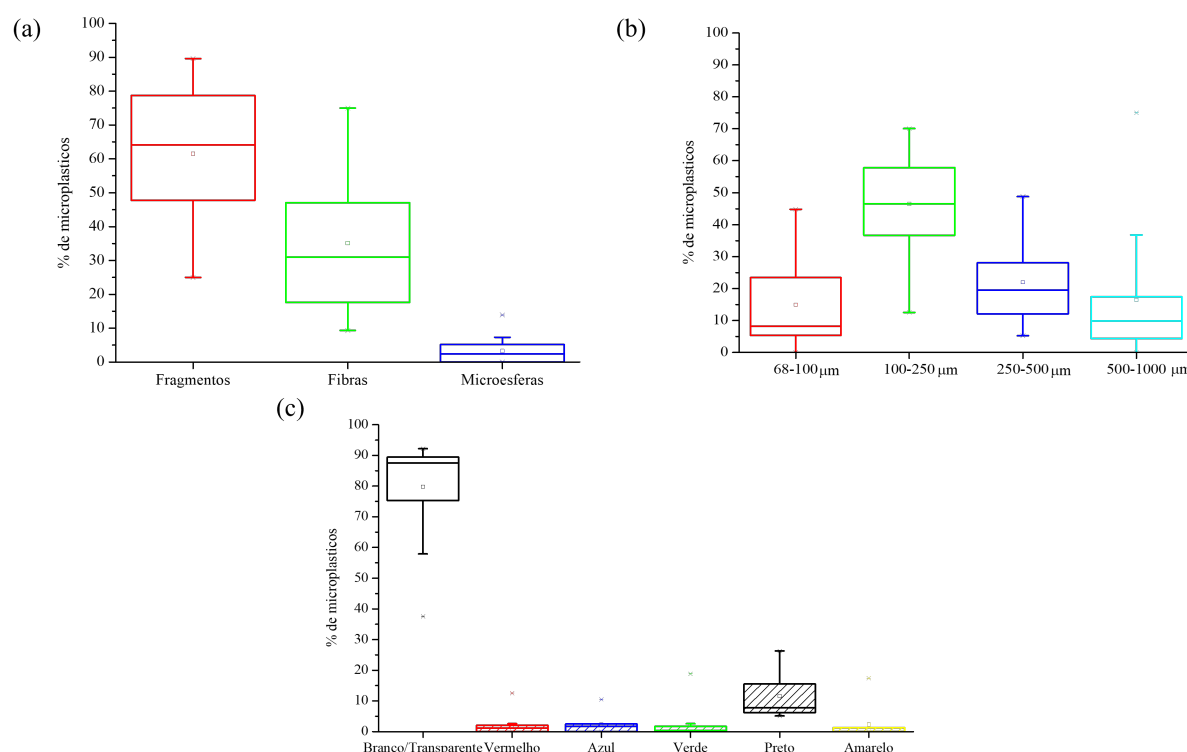


Figura 23 – Porcentagens(a) formas, (b) tamanhos e (c) cores de partículas suspeitas de microplásticos encontrados na bacia hidrográfica do rio Preto/Turvo

A mesma tendência observada na bacia hidrográfica do rio Atibaia pode ser vista na bacia hidrográfica do Rio Preto/Turvo, com a predominância de fragmentos com tamanhos variando de 100 a 250 μm e cores brancas e transparentes. Isso indica que ambas as bacias hidrográficas, inseridas em dois usos e ocupações do solo diferentes, apresentam a mesma tendência de características de microplásticos.

Estas tendências iguais entre ambas as bacias hidrográficas estudadas podem estar relacionadas a escolha do método de amostragem. A rede de plânctons por sua conformação pode amostrar preferencialmente os fragmentos, que ficam retidos, enquanto as fibras, devido ao seu formato, passam pela rede mesmo em comprimentos superiores ao mesh da rede.

Esta tendência de subamostragem causada pelo próprio formato da fibra já foi discutida na literatura. Barrows e colaboradores em seus estudos com coleta de MP com redes de neustons mencionam que as fibras possuem a maior capacidade de se emaranharem, todavia, devido ao seu diâmetro médio muito diminuto, mesmo quando dobradas estas podem passar com certa facilidade pela rede¹³⁷.

A predominância de MP brancos e transparentes em ambas as bacias hidrográfica pode ser explicada de duas maneiras: uma delas é o fato de que a luz UV do sol e outros agentes de intemperismo podem desbotar as cores dos MP, transformando os coloridos em brancos ou transparentes; outra explicação é o fato de que plásticos prístinos (ou seja, sem a adição de nenhum corante, virgem) são brancos ou transparentes, e a fragmentação causada pelo intemperismo pode expor a parte interna e não colorida desses polímeros¹³⁸.

4.4.3. Análise de microplásticos por μ FTIR

Um total de 272 microplásticos foram analisados por μ FTIR para a determinação dos polímeros nas bacias hidrográficas do rio Atibaia e do rio Preto/Turvo.

A figura 24 mostra os espectros dos 4 polímeros mais detectados neste estudo (polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno(PS) e polietileno tereftalato(PET))

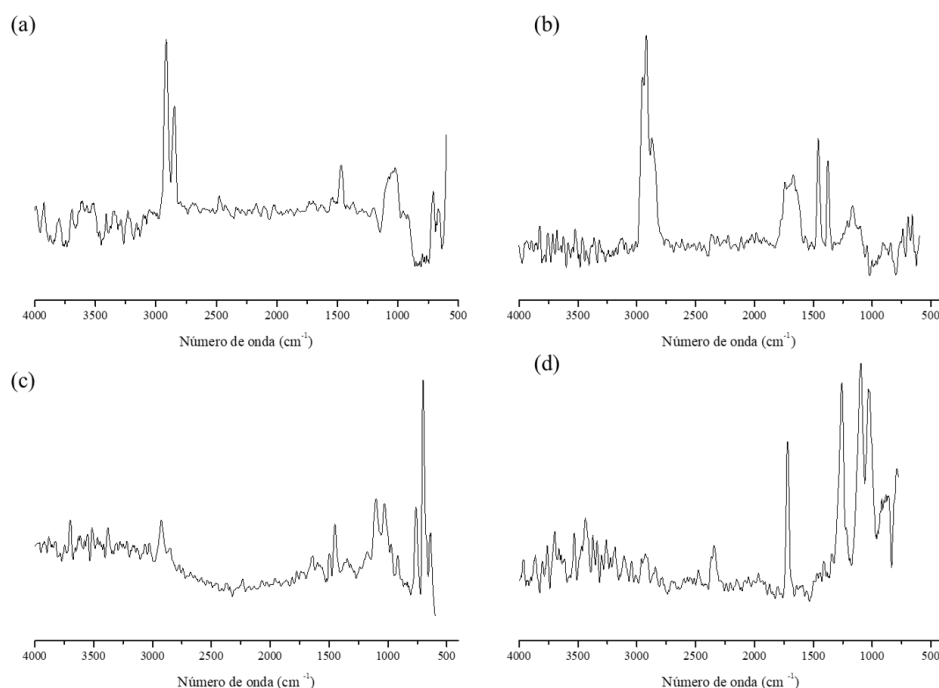


Figura 24 – Espectros de FTIR para (a) polietileno, (b) polipropileno e (c) poliestireno e (d) polietileno tereftalato encontrados nas bacias hidrográficas estudadas

No polietileno (PE) pode-se observar duas banda fortes na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ associados ao estiramento (*stretching*) assimétrico e simétrico de CH_2 e na região de $1470\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ associados a flexão/deformação de (*bending*) CH_2 ¹³⁹. Já no caso do polipropileno (PP), observa-se uma banda larga na região do $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, sendo associados aos estiramentos de CH_2 e $-\text{CH}_3$ e duas bandas bem pronunciáveis na região de $1370\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ referente deformações de CH_2 e $-\text{CH}_3$ ¹⁴⁰.

No poliestireno (PS), as bandas mais pronunciáveis estão presentes na região de $756\text{--}698\text{ cm}^{-1}$ associados a deformação da ligação CH fora de plano e na região de 1600 , 1492 e 1452 cm^{-1} associados a estiramento de $\text{C}=\text{C}$. Também é possível observar as regiões já mencionadas de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 porém menos intensas. Também, é possível ver bem discretamente a região próximo a 3000 cm^{-1} associadas a estiramentos de grupos CH de aromáticos¹⁴¹. Para o polietileno tereftalato (PET) é possível observar a banda na região de $1740\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ associados ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$, 1250 e 1100 cm^{-1} relativos ao estiramento de grupos $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ligados a aromáticos de forma bastante intensa¹⁴².

A distribuição dos polímeros dos microplásticos nas bacias hidrográficas do rio Atibaia (a) e Preto/Turvo (b) é apresentada na Figura 25.

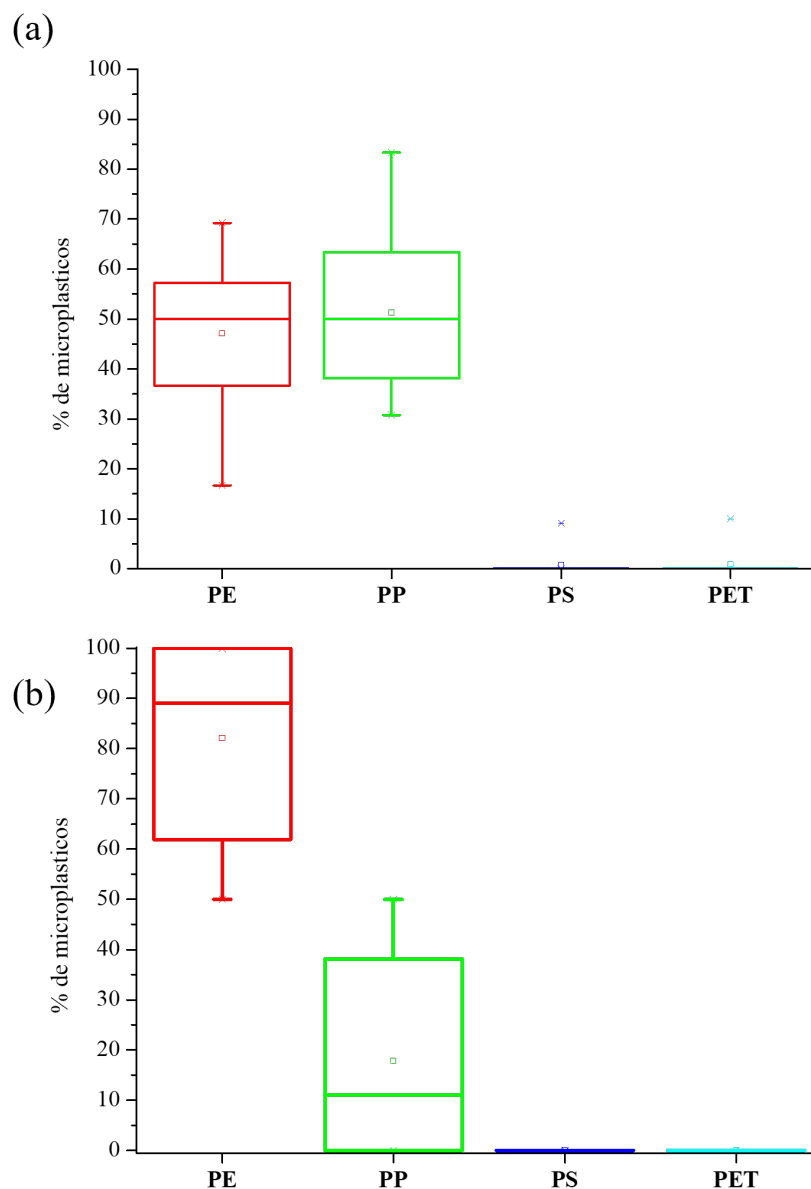


Figura 25 – Distribuição de polímeros de microplásticos na bacia hidrográfica dos rios (a)Atibaia e (b) Preto/Turvo .

A grande abundância PE e PP, bem como a detecção de PS e PET, pode estar associada aos plásticos de uso único que, quando descartados, podem gerar microplásticos¹⁴³. Estudos indicam que a produção desses plásticos de uso único pode corresponder à metade da produção total de plásticos, sendo o PE comumente usado na fabricação de filmes, sacolas, utensílios domésticos e outros produtos de consumo; o PP é amplamente utilizado em embalagens de alimentos, recipientes para micro-ondas, tubos e outras aplicações; o PET é comum em

garrafas e o PS em embalagens, brinquedos, materiais de construção e produtos elétricos e eletrônicos^{144 145}. No Brasil, de acordo com o perfil da ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) de 2020, o PE corresponde a 33% das resinas plásticas consumidas no Brasil, assim como o PP, que corresponde a 20,1%, seguidos por PET (6,2%) e PS (4,8%), corroborando que o alto consumo desses polímeros pode refletir na ocorrência de microplásticos no ambiente³⁶.

Ma e colaboradores em seus estudos de ocorrência de microplásticos em um rio urbano localizado na China, realizou amostragens de 50 L de águas superficiais (0,5 m de profundidade) utilizando bombeamento e fluxômetro e analisou os polímeros encontrados por μ FTIR. Seus resultados indicaram que o polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) corresponderam a mais de 95% dos microplásticos encontrados¹⁴⁶. Rico e colaboradores em seus monitoramentos em larga escala de microplásticos no Rio Amazonas, realizando suas amostragens com rede de plâncton (55 μ m) e análise também por μ FTIR, encontraram fragmentos principalmente de PE e PP nesta bacia hidrográfica¹⁴⁷.

Na ocorrência de microplásticos em seres vivos, Pappoe e colaboradores encontraram estes polímeros em 68% dos peixes de água salgada investigados, sendo o PE um dos mais detectados¹⁴⁸. Pandey e colaboradores, em seus estudos relativos a peixes de água doce, também identificaram o PE como o principal polímero ingerido por estes organismos¹⁴⁹. Ainda, estudos realizados em peixes em praias ribeirinhas do Rio Amazonas encontrou microplásticos de PP como o polímero mais abundante nas espécies de peixe estudadas¹⁵⁰.

Além destes, outros estudos também detectaram PE e PP como polímeros predominantes em microplásticos em ambientes aquáticos^{127 151 152}, em organismos e em diversos tipos de alimentos^{153 154}.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que os de contaminantes emergentes ocorreram de forma diferente quando comparada a bacia hidrográfica urbana (Rio Atibaia) e agrícola (Rio Preto/Turvo), sendo o uso e ocupação de solos um parâmetro importante a ser considerado neste tipo de estudo. Na ocorrência de microplásticos, as tendências observadas foram mais pontuais e dependentes do contexto do uso e ocupação de solos do local de amostragem e não da bacia hidrográfica como um todo. Também concluiu-se que a pluviosidade deve ser considerada devido ao escoamento superficial destes polímeros.

A amostragem para as bacias hidrográficas do rio Atibaia e do Preto/Turvo foram mais viáveis e representativas utilizando rede de plânctons com mesh de 68 μm devido aos volumes da ordem de m^3 , seguido pela digestão em reagente de Fenton, que se apresentou como a melhor alternativa para a oxidação da matéria orgânica presente na amostra e do biofilme sendo necessário a repetição a depender deste teor, e separação por densidade em iodeto de sódio.

Dos 25 contaminantes emergentes analisados neste estudo em ambas as bacias hidrográficas, 19 foram quantificados na bacia do rio Preto/Turvo, sendo os pesticidas atrazina e carbendazim os mais concentrados, seguidos pela cafeína. Na bacia do rio Atibaia foram quantificados 14 contaminantes emergentes, com maiores concentrações de cafeína, seguidos por atrazina e carbendazim. Avaliando a ocorrência espaço-temporal destes 3 principais contaminantes, a cafeína permaneceu com concentrações elevadas nos pontos urbanos nas 4 campanhas de amostragem na bacia do rio Atibaia, todavia inferior a dados anteriores da literatura, corroborando com o aumento dos índices de tratamento de esgoto. Na bacia do rio Preto/Turvo, as concentrações de carbendazim estão presentes desde o primeiro ponto, seguidos pela presença de atrazina nos pontos a jusante, possivelmente devido a cultivos de cana-de-açúcar.

A ocorrência de contaminantes emergentes se relacionou positivamente com o uso e ocupação do solo em ambas as bacias hidrográficas, sendo cafeína carbendazim, atrazina, ametrina e 2-HA os contaminantes mais importantes para 81,73% dessa diferença, sendo os pesticidas os mais abundantes na bacia do rio Preto/Turvo e a cafeína na bacia do rio Atibaia.

A avaliação de risco dos contaminantes emergentes detectados na bacia do rio Atibaia mostrou que cafeína, diuron e fipronil apresentaram $\text{RQ} > 1$. Na bacia do rio Preto/Turvo, cafeína, carbendazim, diuron, fipronil, fipronil sulfeto, fipronil sulfona e imidacloprido também apresentaram $\text{RQ} > 1$. Em ambas as bacias, o risco acumulado foram superiores a 1, o que indica certo nível de impacto a biota que vivem nestes ambientes.

Nas duas bacias hidrográficas, a ocorrência de microplásticos em forma de fragmentos, brancos/transparentes e com tamanho entre 100 e 250 μm foram os mais abundante. Na bacia do rio Atibaia, a abundância variou de 349 a 2898 itens m^3 , com influência da pluviosidade devido ao escoamento dos microplásticos. Na bacia do rio Preto/Turvo, a abundância variou de 169 a 6370 itens m^3 , com alta influência na área de represamento. Em ambas as bacias hidrográficas estudadas, polímeros de polietileno (PE) e polipropileno (PP) foram os mais detectados, corroborando com a maior utilização destes polímeros em plásticos de uso único, como embalagens e garrafas plásticas. Na bacia do rio Atibaia, poliestireno (PS) e politereftalato de etileno (PET) foram encontrados em menor porcentagem.

REFERÊNCIAS

- [1] Akhbarizadeh, R.; Dobaradaran, S.; Schmidt, T. C.; Nabipour, I.; Spitz, J. Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of the recent scientific literature. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 392, 122271.
- [2] Starling, M. C. V.; Amorim, C. C.; Leão, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 372, 17–36.
- [3] Food; Organization, A. Pesticides use and trade (1990–2021). 2021; <https://www.fao.org/3/cc6958en/cc6958en.pdf>.
- [4] Hess, S. C.; Nodari, R. O. Agrotóxicos no Brasil: Panorama dos produtos aprovados entre 2019 e 2022. *AMBIENTES EM MOVIMENTO* **2022**, 2.
- [5] Willis, G. H.; McDowell, L. L. Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* **1982**, 1, 267–279.
- [6] Andrade, V. S.; Gutierrez, M. F.; Regaldo, L.; Paira, A. R.; Repetti, M. R.; Gagneten, A. M. Influence of rainfall and seasonal crop practices on nutrient and pesticide runoff from soybean dominated agricultural areas in Pampean streams, Argentina. *Science of the Total Environment* **2021**, 788, 147676.
- [7] Davis, A.; Thorburn, P.; Lewis, S.; Bainbridge, Z.; Attard, S.; Milla, R.; Brodie, J. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off dynamics from farms and associated drainage systems. *Agriculture, ecosystems & environment* **2013**, 180, 123–135.
- [8] Gil, Y.; Sinfort, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 5183–5193.
- [9] González Peña, O. I.; López Zavala, M. Á.; Cabral Ruelas, H. Pharmaceuticals market, consumption trends and disease incidence are not driving the pharmaceutical research on water and wastewater. *International journal of environmental research and public health* **2021**, 18, 2532.
- [10] Gomes, V. P.; Silva, M. T.; Galvão, T. F. Prevalência do consumo de medicamentos em adultos brasileiros: uma revisão sistemática. *Ciência & Saúde Coletiva* **2017**, 22, 2615–2626.
- [11] H. Jones, O.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical reviews in environmental science and technology* **2005**, 35, 401–427.
- [12] Nassiri Koopaei, N.; Abdollahi, M. Health risks associated with the pharmaceuticals in wastewater. *DARU Journal of Pharmaceutical sciences* **2017**, 25, 9.
- [13] Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova* **2017**, 40, 1094–1110.

- [14] Petrovic, M.; González Blanco, S.; Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **2003**,
- [15] Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H.-R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental science & technology* **2003**, *37*, 691–700.
- [16] Barcellos, P. S.; Araújo, T. M. R.; Gomes, G.; Bila, D. M.; Canela, M. C. The Fate of Atrazine in Tropical Environments: Photolysis, Acute Toxicity and Endocrine Disruptor Potential. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, *33*, 927–937.
- [17] Domingues, A.; Barbisan, L. F.; Martins, P. R.; Spinardi-Barbisan, A. L. T. Diuron exposure induces systemic and organ-specific toxicity following acute and sub-chronic exposure in male Wistar rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2011**, *31*, 387–396.
- [18] Gogoi, A.; Mazumder, P.; Tyagi, V. K.; Chaminda, G. G. T.; An, A. K.; Kumar, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* **2018**, *6*, 169–180.
- [19] Lin, H. D.; Hsu, L. S.; Chien, C. C.; Chen, S. C. Proteomic analysis of ametryn toxicity in zebrafish embryos. *Environmental Toxicology* **2018**, *33*, 579–586.
- [20] Tissot, A. G.; Granek, E. F.; Thompson, A. W.; Hladik, M. L.; Moran, P. W.; Scully-Engelmeyer, K. The silence of the clams: Forestry registered pesticides as multiple stressors on soft-shell clams. *Science of the Total Environment* **2022**, 819.
- [21] Ralston-Hooper, K.; Hardy, J.; Hahn, L.; Ochoa-Acuña, H.; Lee, L. S.; Mollenhauer, R.; Sepúlveda, M. S. Acute and chronic toxicity of atrazine and its metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine on aquatic organisms. *Ecotoxicology* **2009**, *18*, 899–905.
- [22] Pfaff, J.; Reinwald, H.; Ayobahan, S. U.; Alvincz, J.; Göckener, B.; Shomroni, O.; Salinas, G.; Düring, R. A.; Schäfers, C.; Eilebrecht, S. Toxicogenomic differentiation of functional responses to fipronil and imidacloprid in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology* **2021**, 238.
- [23] Zrinyi, Z.; Maasz, G.; Zhang, L.; Vertes, A.; Lovas, S.; Kiss, T.; Elekes, K.; Pirger, Z. Effect of progesterone and its synthetic analogs on reproduction and embryonic development of a freshwater invertebrate model. *Aquatic Toxicology* **2017**, *190*, 94–103.
- [24] Sharma, P.; Chadha, P. Bisphenol A induced toxicity in blood cells of freshwater fish *Channa punctatus* after acute exposure. *Saudi Journal of Biological Sciences* **2021**, *28*, 4738–4750.
- [25] Morin-Crini, N.; Lichtfouse, E.; Liu, G.; Balaram, V.; Ribeiro, A. R. L.; Lu, Z.; Stock, F.; Carmona, E.; Teixeira, M. R.; Picos-Corrales, L. A.; others Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2022**, *20*, 2311–2338.
- [26] Marson, E. O.; Paniagua, C. E.; Júnior, O. G.; Gonçalves, B. R.; Silva, V. M.; Ricardo, I. A.; Maria, M. C.; Amorim, C. C.; Trovó, A. G. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced

- oxidation process in aquatic matrices. *Science of The Total Environment* **2022**, 836, 155605.
- [27] Khan, S.; Naushad, M.; Govarthan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research* **2022**, 207, 112609.
- [28] Richardson, S. D.; Ternes, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Cite This: Anal. Chem* **2021**, 2022, 416.
- [29] Marson, E. O.; Paniagua, C. E.; Júnior, O. G.; Gonçalves, B. R.; Silva, V. M.; Ricardo, I. A.; Starling, M. C. V.; Amorim, C. C.; Trovó, A. G. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of The Total Environment* **2022**, 836, 155605.
- [30] Acayaba, R. D.; de Albuquerque, A. F.; Ribessi, R. L.; Umbuzeiro, G. d. A.; Montagner, C. C. Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, 28, 9824–9835.
- [31] Arsand, J. B.; Dallegrave, A.; Jank, L.; Feijo, T.; Perin, M.; Hoff, R. B.; Arenzon, A.; Gomes, A.; Pizzolato, T. M. Spatial-temporal occurrence of contaminants of emerging concern in urban rivers in southern Brazil. *Chemosphere* **2023**, 311, 136814.
- [32] Dimpe, K. M.; Nomngongo, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, 82, 199–207.
- [33] Carmona, E.; Picó, Y. The use of chromatographic methods coupled to mass spectrometry for the study of emerging pollutants in the environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2018**, 48, 305–316.
- [34] Petrovic, M.; Barceló, D. Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2006**, 385, 422–424.
- [35] Hammer, J.; Kraak, M. H. S.; Parsons, J. R. Plastics in the Marine Environment: The Dark Side of a Modern Gift. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **2012**, 220, 1–44.
- [36] Associação Brasileira da Indústria do Plástico, A. 4ª Pesquisa Anual de índice de Reciclagem de Plástico no Brasil. 2022; <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/01/pesquisa-links.pdf>.
- [37] Kaza, S.; Yao, L.; Bhada-Tata, P.; Woerden, F. V. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*; World Bank Group, 2018.
- [38] Prata, J. C.; Silva, A. L.; Walker, T. R.; Duarte, A. C.; Rocha-Santos, T. COVID-19 Pandemic Repercussions on the Use and Management of Plastics. *Environmental Science and Technology* **2020**, 54, 7760–7765.

- [39] McGlade, J.; Samy Fahim, I.; Green, D.; Landrigan, P.; Andrady, A.; Costa, M.; Geyer, R.; Gomes, R.; Tan Shau Hwai, A.; Jambeck, J.; others From pollution to solution: a global assessment of marine litter and plastic pollution. **2021**,
- [40] Montagner, C. C.; Dias, M. A.; Paiva, E. M.; Vidal, C. Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos. *Quim. Nova* **2021**, *44*, 1328–1352.
- [41] Sharma, S.; Bhardwaj, A.; Thakur, M.; Saini, A. Understanding microplastic pollution of marine ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2023**, 1–44.
- [42] Scudo, A.; Liebmann, B.; Corden, C.; Tyrer, D.; Kreissig, J.; Warwick, O.; others Intentionally added microplastics in products. *Doc Ref 39168 Final Report 17271i3* **2017**,
- [43] Auta, H. S.; Emenike, C. U.; Fauziah, S. H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International* **2017**, *102*, 165–176.
- [44] Zhang, K.; Hamidian, A. H.; Tubić, A.; Zhang, Y.; Fang, J. K.; Wu, C.; Lam, P. K. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Pollution* **2021**, *274*, 116554.
- [45] Waldman, W. R.; Rillig, M. C. Microplastic Research Should Embrace the Complexity of Secondary Particles. *Environmental Science and Technology* **2020**, *54*, 7751–7753.
- [46] Conradie, W.; Dorfling, C.; Chimphango, A.; Booth, A. M.; Sørensen, L.; Akdogan, G. Investigating the Physicochemical Property Changes of Plastic Packaging Exposed to UV Irradiation and Different Aqueous Environments. *Microplastics* **2022**, *1*, 456–476.
- [47] Koelmans, A. A.; Nor, N. H. M.; Hermesen, E.; Kooi, M.; Mintenig, S. M.; France, J. D. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research* **2019**, *155*, 410–422.
- [48] Anbumani, S.; Kakkar, P. Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 14373–14396.
- [49] Domenech, J.; Marcos, R. Pathways of human exposure to microplastics, and estimation of the total burden. *Current Opinion in Food Science* **2021**, *39*, 144–151.
- [50] Jenner, L. C.; Rotchell, J. M.; Bennett, R. T.; Cowen, M.; Tentzeris, V.; Sadofsky, L. R. Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR. *Science of The Total Environment* **2022**, *831*, 154907.
- [51] Ragusa, A.; Svelato, A.; Santacroce, C.; Catalano, P.; Notarstefano, V.; Carnevali, O.; Papa, F.; Rongioletti, M. C. A.; Baiocco, F.; Draghi, S.; D'Amore, E.; Rinaldo, D.; Matta, M.; Giorgini, E. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International* **2021**, *146*, 106274.
- [52] Wang, C.; Zhao, J.; Xing, B. Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *407*, 124357.
- [53] Wang, T.; Zhong, M.; Lu, M.; Xu, D.; Xue, Y.; Huang, J.; Blaney, L.; Yu, G. Occurrence, spatiotemporal distribution, and risk assessment of current-use pesticides in surface water: A case study near Taihu Lake, China. *Science of the Total Environment* **2021**, *782*, 146826.

- [54] Talbot, R.; Chang, H. Microplastics in freshwater: a global review of factors affecting spatial and temporal variations. *Environmental Pollution* **2022**, 292, 118393.
- [55] Castro, R. O.; Silva, M. L.; Marques, M. R. C.; de Araújo, F. V. Evaluation of microplastics in Jurujuba Cove, Niterói, RJ, Brazil, an area of mussels farming. *Marine Pollution Bulletin* **2016**, 110, 555–558.
- [56] Carvalho, J. P.; Silva, T. S.; Costa, M. F. Distribution, characteristics and short-term variability of microplastics in beach sediment of Fernando de Noronha Archipelago, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **2021**, 166.
- [57] Garcia, T. M.; Campos, C. C.; Mota, E. M. T.; Santos, N. M. O.; de Santana Campelo, R. P.; Prado, L. C. G.; Junior, M. M.; de Oliveira Soares, M. Microplastics in subsurface waters of the western equatorial Atlantic (Brazil). *Marine Pollution Bulletin* **2020**, 150.
- [58] Bertoldi, C.; Lara, L. Z.; Mizushima, F. A. d. L.; Martins, F. C.; Battisti, M. A.; Hinrichs, R.; Fernandes, A. N. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. *Science of the Total Environment* **2021**, 759, 143503.
- [59] dos Santos, E. A.; Cavalcanti, J. S. S. Plastic waste in surface waters of an urban estuary. *Marine and Freshwater Research* **2023**,
- [60] Costa, I. D. D.; Nunes, N. N.; Costa, L. L.; Zalmon, I. R. Is the Paraíba do Sul River colourful? Prevalence of microplastics in freshwater, south-eastern Brazil. *Marine and Freshwater Research* **2022**,
- [61] Sodré, F. F.; Arowojolu, I. M.; Canela, M. C.; Ferreira, R. S.; Fernandes, A. N.; Montagner, C. C.; Vidal, C.; Dias, M. A.; Abate, G.; da Silva, L. C.; others How natural and anthropogenic factors should drive microplastic behavior and fate: The scenario of Brazilian urban freshwater. *Chemosphere* **2023**, 139813.
- [62] Ferraz, M.; Bauer, A. L.; Valiati, V. H.; Schulz, U. H. Microplastic concentrations in raw and drinking water in the Sinos River, Southern Brazil. *Water* **2020**, 12, 3115.
- [63] Lorenzi, L.; Reginato, B. C.; Mayer, D. G.; Dantas, D. V. Plastic floating debris along a summer-winter estuarine environmental gradient in a coastal lagoon: how does plastic debris arrive in a conservation unit? *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, 27, 8797–8806.
- [64] Silva, P.; de Sousa, F. Microplastic pollution of Patos Lagoon, south of Brazil. *Environ Challenges* 4: 100076. 2021.
- [65] de Faria, E.; Girard, P.; Nardes, C. S.; Moreschi, A.; Christo, S. W.; Junior, A. L. F.; Costa, M. F. Microplastics pollution in the south American pantanal. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **2021**, 3, 100088.
- [66] da Costa, I. D.; Nunes, N. N.; Costa, L. L.; Zalmon, I. R. Is the Paraíba do Sul River colourful? Prevalence of microplastics in freshwater, south-eastern Brazil. *Marine and Freshwater Research* **2022**, 73, 1439–1449.

- [67] Drabinski, T. L.; de Carvalho, D. G.; Gaylarde, C. C.; Lourenço, M. F.; Machado, W. T.; da Fonseca, E. M.; da Silva, A. L. C.; Baptista Neto, J. A. Microplastics in Freshwater River in Rio de Janeiro and Its Role as a Source of Microplastic Pollution in Guanabara Bay, SE Brazil. *Micro.* **2023**, pp 208–223.
- [68] da Costa, I. D.; Costa, L. L.; Zalmon, I. R. Microplastics in water from the confluence of tropical rivers: Overall review and a case study in Paraíba do Sul River basin. *Chemosphere* **2023**, *338*, 139493.
- [69] Zhang, L.; Liu, J.; Xie, Y.; Zhong, S.; Yang, B.; Lu, D.; Zhong, Q. Distribution of microplastics in surface water and sediments of Qin river in Beibu Gulf, China. *Science of the Total Environment* **2020**, *708*, 135176.
- [70] Razeghi, N.; Hamidian, A. H.; Wu, C.; Zhang, Y.; Yang, M. Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2021**, *19*, 4225–4252.
- [71] Xiong, X.; Xie, S.; Feng, K.; Wang, Q. Occurrence of microplastics in a pond-river-lake connection water system: How does the aquaculture process affect microplastics in natural water bodies. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *352*, 131632.
- [72] Van Do, M.; Le, T. X. T.; Vu, N. D.; Dang, T. T. Distribution and occurrence of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Technology & Innovation* **2022**, *26*, 102286.
- [73] Jian, M.; Zhang, Y.; Yang, W.; Zhou, L.; Liu, S.; Xu, E. G. Occurrence and distribution of microplastics in China's largest freshwater lake system. *Chemosphere* **2020**, *261*, 128186.
- [74] Pfeiffer, F.; Fischer, E. K. Various digestion protocols within microplastic sample processing—evaluating the resistance of different synthetic polymers and the efficiency of biogenic organic matter destruction. *Frontiers in Environmental Science* **2020**, *8*, 572424.
- [75] Sipps, K.; Patil, S.; Ochoa, L.; Chan, J.; Auguste, C.; Arbuckle-Keil, G.; Fahrenfeld, N. Quantitative and qualitative impacts of nitric acid digestion on microplastic identification via FTIR and Raman spectroscopy, implications for environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2023**, 1–15.
- [76] Pfohl, P.; Roth, C.; Meyer, L.; Heinemeyer, U.; Gruendling, T.; Lang, C.; Nestle, N.; Hofmann, T.; Wohlleben, W.; Jessl, S. Microplastic extraction protocols can impact the polymer structure. *Microplastics and Nanoplastics* **2021**, *1*, 1–13.
- [77] Maw, M. M.; Boontanon, N.; Fujii, S.; Boontanon, S. K. Rapid and efficient removal of organic matter from sewage sludge for extraction of microplastics. *Science of The Total Environment* **2022**, *853*, 158642.
- [78] Hurley, R. R.; Lusher, A. L.; Olsen, M.; Nizzetto, L. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environmental science & technology* **2018**, *52*, 7409–7417.
- [79] Duong, T. T.; Le, P. T.; Nguyen, T. N. H.; Hoang, T. Q.; Ngo, H. M.; Doan, T. O.; Le, T. P. Q.; Bui, H. T.; Bui, M. H.; Trinh, V. T.; others Selection of a density separation solution to study microplastics in tropical riverine sediment. *Environmental Monitoring and Assessment* **2022**, *194*, 1–17.

- [80] Lusher, A. L.; Bråte, I. L. N.; Munno, K.; Hurley, R. R.; Welden, N. A. Is it or isn't it: the importance of visual classification in microplastic characterization. *Applied spectroscopy* **2020**, *74*, 1139–1153.
- [81] Xu, J.-L.; Thomas, K. V.; Luo, Z.; Gowen, A. A. FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *119*, 115629.
- [82] Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro, A. M.; Ribeiro-Claro, P. J. Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water research* **2018**, *142*, 426–440.
- [83] Vidal, C.; Pasquini, C. A comprehensive and fast microplastics identification based on near-infrared hyperspectral imaging (HSI-NIR) and chemometrics. *Environmental pollution* **2021**, *285*, 117251.
- [84] Tirkey, A.; Upadhyay, L. S. B. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics. *Marine pollution bulletin* **2021**, *170*, 112604.
- [85] Jiménez-Skrzypek, G.; Ortega-Zamora, C.; González-Sálamo, J.; Hernández-Sánchez, C.; Hernández-Borges, J. The current role of chromatography in microplastic research: Plastics chemical characterization and sorption of contaminants. *Journal of Chromatography Open* **2021**, *1*, 100001.
- [86] Rodríguez-Romero, A. J.; Rico-Sánchez, A. E.; Mendoza-Martínez, E.; Gómez-Ruiz, A.; Sedeño-Díaz, J. E.; López-López, E. Impact of changes of land use on water quality, from tropical forest to anthropogenic occupation: a multivariate approach. *Water* **2018**, *10*, 1518.
- [87] Agricultural Contaminants - USGS Water Resources. <https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/agricultural-contaminants>.
- [88] de Mello, K.; Taniwaki, R. H.; de Paula, F. R.; Valente, R. A.; Randhir, T. O.; Macedo, D. R.; Leal, C. G.; Rodrigues, C. B.; Hughes, R. M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. *Journal of Environmental Management* **2020**, *270*, 110879.
- [89] McGrane, S. J. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrological Sciences Journal* **2016**, *61*, 2295–2311.
- [90] Demanboro, A. C.; Laurentis, G. L.; Bettine, S. d. C. Cenários ambientais na bacia do rio Atibaia. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2013**, *18*, 27–37.
- [91] de Bacias do PCJ, A. Plano de recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2020-2035. <https://www.agencia.baciaspcj.org.br>.
- [92] da bacia hidrográfica dos rios Turvo/Grande, C. Plano de Bacias da UGRHI 15. <https://comitetg.sp.gov.br/site>.

- [93] Campanha, M. B.; Romera, J. P.; Coelho, J.; Pereira-Filho, E. R.; Moreira, A. B.; Bisinoti, M. C. Use of chemometric tools to determine the source of metals in sediments of the rivers of the Turvo/Grande Hydrographical Basin, São Paulo state, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, 25, 665–674.
- [94] Fukushima, T.; Kitamura, T.; Matsushita, B. Lake water quality observed after extreme rainfall events: implications for water quality affected by stormy runoff. *SN Applied Sciences* **2021**, 3, 841.
- [95] Morabito, G.; Rogora, M.; Austoni, M.; Ciampittiello, M. Could the extreme meteorological events in Lake Maggiore watershed determine a climate-driven eutrophication process? *Hydrobiologia* **2018**, 824, 163–175.
- [96] Montagner, C. C.; Sodré, F. F.; Acayaba, R. D.; Vidal, C.; Campestrini, I.; Locatelli, M. A.; Pescara, I. C.; Albuquerque, A. F.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2019**, 30, 614–632.
- [97] Santos, V. S.; Anjos, J. S.; de Medeiros, J. F.; Montagner, C. C. Impact of agricultural runoff and domestic sewage discharge on the spatial-temporal occurrence of emerging contaminants in an urban stream in São Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* **2022**, 194, 637.
- [98] Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D.; Jardim, W. F.; Jardim, I. C.; Umbuzeiro, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods* **2014**, 6, 6668–6677.
- [99] Clarke, K. R. Non-parametric multivariate analyses of changes in community structure. *Australian journal of ecology* **1993**, 18, 117–143.
- [100] Gibert, C.; Escarguel, G. PER-SIMPER—A new tool for inferring community assembly processes from taxon occurrences. *Global Ecology and Biogeography* **2019**, 28, 374–385.
- [101] Somerfield, P. J.; Clarke, K. R.; Gorley, R. N. A generalised analysis of similarities (ANOSIM) statistic for designs with ordered factors. *Austral Ecology* **2021**, 46, 901–910.
- [102] Catalán, I. A.; Jiménez, M.; Alconchel, J.; Prieto, L.; Muñoz, J. L. Spatial and temporal changes of coastal demersal assemblages in the Gulf of Cadiz (SW Spain) in relation to environmental conditions. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **2006**, 53, 1402–1419.
- [103] Brasil, I. T. Ranking de Saneamento 2022. 2022; <https://tratabrasil.org.br/estudos-trata-brasil/>.
- [104] Network, N. NORMAN Ecotoxicology Database. 2023; <https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>.
- [105] Backhaus, T.; Faust, M. Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework. *Environmental science & technology* **2012**, 46, 2564–2573.

- [106] Riva, F.; Zuccato, E.; Davoli, E.; Fattore, E.; Castiglioni, S. Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *361*, 103–110.
- [107] Madeira, C. L.; Acayaba, R. D.; Santos, V. S.; Villa, J. E.; Jacinto-Hernández, C.; Azevedo, J. A. T.; Elias, V. O.; Montagner, C. C. Uncovering the impact of agricultural activities and urbanization on rivers from the Piracicaba, Capivari, and Jundiaí basin in São Paulo, Brazil: A survey of pesticides, hormones, pharmaceuticals, industrial chemicals, and PFAS. *Chemosphere* **2023**, 139954.
- [108] Lithner, D.; Larsson, Å.; Dave, G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the total environment* **2011**, *409*, 3309–3324.
- [109] Huppertsberg, S.; Knepper, T. P. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2018**, *410*, 6343–6352.
- [110] Corami, F.; Rosso, B.; Morabito, E.; Rensi, V.; Gambaro, A.; Barbante, C. Small microplastics (< 100 μm), plasticizers and additives in seawater and sediments: Oleo-extraction, purification, quantification, and polymer characterization using Micro-FTIR. *Science of The Total Environment* **2021**, *797*, 148937.
- [111] Cowger, W.; Steinmetz, Z.; Gray, A.; Munno, K.; Lynch, J.; Hapich, H.; Primpke, S.; De Frond, H.; Rochman, C.; Herodotou, O. Microplastic spectral classification needs an open source community: open specy to the rescue! *Analytical Chemistry* **2021**, *93*, 7543–7548.
- [112] Prata, J. C.; da Costa, J. P.; Duarte, A. C.; Rocha-Santos, T. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *110*, 150–159.
- [113] Masura, J.; Baker, J.; Foster, G.; Arthur, C. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. **2015**,
- [114] Nguyen, B.; Claveau-Mallet, D.; Hernandez, L. M.; Xu, E. G.; Farner, J. M.; Tufenkji, N. Separation and analysis of microplastics and nanoplastics in complex environmental samples. *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 858–866.
- [115] Goulart, B.; Vizioli, B.; Espindola, E. L.; Montagner, C. C. Influence of the Soil Composition on the Determination of 2,4-D and Fipronil in Environmental Samples by SLE-LC-MS/MS. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2023**,
- [116] Medeiros, J. F. d. Remoção de pesticidas visando o reuso potável da água: estudo em escala piloto. Ph.D. thesis, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2022.
- [117] Goulart, B. V.; Vizioli, B. D. C.; Espindola, E. L. G.; Montagner, C. C. Matrix effect challenges to quantify 2, 4-D and fipronil in aquatic systems. *Environmental Monitoring and Assessment* **2020**, *192*, 1–12.

- [118] de Souza, R. C.; Godoy, A. A.; Kummrow, F.; Dos Santos, T. L.; Brandão, C. J.; Pinto, E. Occurrence of caffeine, fluoxetine, bezafibrate and levothyroxine in surface freshwater of São Paulo State (Brazil) and risk assessment for aquatic life protection. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, 28, 20751–20761.
- [119] Santillán Deiú, A.; Miglioranza, K. S.; Ondarza, P. M.; de la Torre, F. R. Exposure to environmental concentrations of fipronil induces biochemical changes on a neotropical freshwater fish. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, 28, 43872–43884.
- [120] Gibbons, D.; Morrissey, C.; Mineau, P. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22, 103–118.
- [121] Perkins, R.; Whitehead, M.; Civil, W.; Goulson, D. Potential role of veterinary flea products in widespread pesticide contamination of English rivers. *Science of The Total Environment* **2021**, 755, 143560.
- [122] Lagunas-Basave, B.; Brito-Hernández, A.; Saldarriaga-Noreña, H. A.; Romero-Aguilar, M.; Vergara-Sánchez, J.; Moeller-Chávez, G. E.; Díaz-Torres, J. d. J.; Rosales-Rivera, M.; Murillo-Tovar, M. A. Occurrence and Risk Assessment of Atrazine and Diuron in Well and Surface Water of a Cornfield Rural Region. *Water* **2022**, 14, 3790.
- [123] Qiu, R.; Song, Y.; Zhang, X.; Xie, B.; He, D. Microplastics in urban environments: sources, pathways, and distribution. *Microplastics in terrestrial environments: emerging contaminants and major challenges* **2020**, 41–61.
- [124] Treilles, R.; Gasperi, J.; Saad, M.; Tramoy, R.; Breton, J.; Rabier, A.; Tassin, B. Abundance, composition and fluxes of plastic debris and other macrolitter in urban runoff in a suburban catchment of Greater Paris. *Water research* **2021**, 192, 116847.
- [125] Werbowski, L. M.; Gilbreath, A. N.; Munno, K.; Zhu, X.; Grbic, J.; Wu, T.; Sutton, R.; Sedlak, M. D.; Deshpande, A. D.; Rochman, C. M. Urban stormwater runoff: a major pathway for anthropogenic particles, black rubbery fragments, and other types of microplastics to urban receiving waters. *ACS ES&T Water* **2021**, 1, 1420–1428.
- [126] Fan, Y.; Zheng, J.; Deng, L.; Rao, W.; Zhang, Q.; Liu, T.; Qian, X. Spatiotemporal dynamics of microplastics in an urban river network area. *Water Research* **2022**, 212, 118116.
- [127] Fernandes, A. N.; Bertoldi, C.; Lara, L. Z.; Stival, J.; Alves, N. M.; Cabrera, P. M.; Grassi, M. T. Microplastics in Latin America ecosystems: a critical review of the current stage and research needs. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2022**, 33, 303–326.
- [128] Zhang, Y.; Peng, Y.; Xu, S.; Zhang, S.; Zhou, G.; Yang, J.; Li, H.; Zhang, J. Distribution characteristics of microplastics in urban rivers in Chengdu city: The influence of land-use type and population and related suggestions. *Science of The Total Environment* **2022**, 846, 157411.
- [129] Almuhtaram, H.; Andrews, R. C. Sampling Microplastics in Water Matrices: A Need for Standardization. *ACS ES&T Water* **2022**, 2, 1276–1278.

- [130] Stock, F.; Kochleus, C.; Bänisch-Baltruschat, B.; Brennholt, N.; Reifferscheid, G. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment—A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *113*, 84–92.
- [131] Fan, J.; Zou, L.; Duan, T.; Qin, L.; Qi, Z.; Sun, J. Occurrence and distribution of microplastics in surface water and sediments in China's inland water systems: a critical review. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *331*, 129968.
- [132] Li, Y.; Xiao, P.; Donnici, S.; Cheng, J.; Tang, C. Spatial and seasonal distribution of microplastics in various environmental compartments around Sishili Bay of North Yellow Sea, China. *Marine Pollution Bulletin* **2023**, *186*, 114372.
- [133] Maneesh Kumar, S.; Kartha, A. R.; Rajathy, S.; Ratheesh Kumar, C.; Chandini, P.; Vidya, P.; Madhuraj, P.; Sajith, K.; Anamika, S. Characterization of suspended microplastics in surface waters of Chalakudy River, Kerala, India. *Chemistry and Ecology* **2023**, *39*, 268–287.
- [134] Sulistyowati, L.; Riani, E.; Cordova, M. R.; others The occurrence and abundance of microplastics in surface water of the midstream and downstream of the Cisadane River, Indonesia. *Chemosphere* **2022**, *291*, 133071.
- [135] Sang, W.; Chen, Z.; Mei, L.; Hao, S.; Zhan, C.; bin Zhang, W.; Li, M.; Liu, J. The abundance and characteristics of microplastics in rainwater pipelines in Wuhan, China. *Science of the Total Environment* **2021**, *755*, 142606.
- [136] Zhang, K.; Gong, W.; Lv, J.; Xiong, X.; Wu, C. Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam. *Environmental pollution* **2015**, *204*, 117–123.
- [137] Barrows, A. P.; Neumann, C. A.; Berger, M. L.; Shaw, S. D. Grab vs. neuston tow net: a microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field. *Analytical methods* **2017**, *9*, 1446–1453.
- [138] Wong, G.; Löwemark, L.; Kunz, A. Microplastic pollution of the Tamsui River and its tributaries in northern Taiwan: spatial heterogeneity and correlation with precipitation. *Environmental Pollution* **2020**, *260*, 113935.
- [139] Gulmine, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer testing* **2002**, *21*, 557–563.
- [140] Barbeș, L.; Rădulescu, C.; Stihi, C. ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials. *Romanian Reports in Physics* **2014**, *66*, 765–777.
- [141] Fang, J.; Xuan, Y.; Li, Q. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. *Science China Technological Sciences* **2010**, *53*, 3088–3093.
- [142] Mecozzi, M.; Nisini, L. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: A potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis. *Infrared Physics & Technology* **2019**, *101*, 119–126.
- [143] Andrady, A. L. The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin* **2017**, *119*, 12–22.

-
- [144] Chen, Y.; Awasthi, A. K.; Wei, F.; Tan, Q.; Li, J. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Science of the total environment* **2021**, 752, 141772.
 - [145] Dey, A.; Dhumal, C. V.; Sengupta, P.; Kumar, A.; Pramanik, N. K.; Alam, T. Challenges and possible solutions to mitigate the problems of single-use plastics used for packaging food items: A review. *Journal of Food Science and Technology* **2021**, 58, 3251–3269.
 - [146] Ma, M.; Liu, S.; Su, M.; Wang, C.; Ying, Z.; Huo, M.; Lin, Y.; Yang, W. Spatial distribution and potential sources of microplastics in the Songhua River flowing through urban centers in Northeast China. *Environmental Pollution* **2022**, 292, 118384.
 - [147] Rico, A.; Redondo-Hasselerharm, P. E.; Vighi, M.; Waichman, A. V.; de Souza Nunes, G. S.; de Oliveira, R.; Singdahl-Larsen, C.; Hurley, R.; Nizzetto, L.; Schell, T. Large-scale monitoring and risk assessment of microplastics in the Amazon River. *Water Research* **2023**, 232, 119707.
 - [148] Pappoe, C.; Palm, L. M. N.-D.; Denutsui, D.; Boateng, C. M.; Danso-Abbeam, H.; Serfor-Armah, Y. Occurrence of microplastics in gastrointestinal tract of fish from the Gulf of Guinea, Ghana. *Marine Pollution Bulletin* **2022**, 182, 113955.
 - [149] Pandey, N.; Verma, R.; Patnaik, S.; Anbumani, S. Abundance, characteristics, and risk assessment of microplastics in indigenous freshwater fishes of India. *Environmental Research* **2023**, 218, 115011.
 - [150] da Costa, I. D.; Costa, L. L.; da Silva Oliveira, A.; de Carvalho, C. E. V.; Zalmon, I. R. Microplastics in fishes in amazon riverine beaches: Influence of feeding mode and distance to urban settlements. *Science of The Total Environment* **2023**, 863, 160934.
 - [151] Wicaksono, E. A.; Werorilangi, S.; Galloway, T. S.; Tahir, A. Distribution and seasonal variation of microplastics in tallo river, makassar, eastern indonesia. *Toxics* **2021**, 9, 129.
 - [152] Wong, J. K. H.; Lee, K. K.; Tang, K. H. D.; Yap, P.-S. Microplastics in the freshwater and terrestrial environments: Prevalence, fates, impacts and sustainable solutions. *Science of the total environment* **2020**, 719, 137512.
 - [153] Bour, A.; Avio, C. G.; Gorbi, S.; Regoli, F.; Hylland, K. Presence of microplastics in benthic and epibenthic organisms: Influence of habitat, feeding mode and trophic level. *Environmental Pollution* **2018**, 243, 1217–1225.
 - [154] Vitali, C.; Peters, R. J.; Janssen, H.-G.; Nielen, M. W. Microplastics and nanoplastics in food, water, and beverages; part I. occurrence. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2023**, 159, 116670.

6. ANEXOS

Amostragem	Ponto Amostragem	Carbendazim	DIA	2-HA	Imadacloprido	DEA	Simazina	Carbolfurano	Hexazinona	Tebuturon	Atrazina	Ametrina	Duron	Azoxistrobina	Tebuconazol	Fipronil	Fipronil Sulfeto	Fipronil Sulfona
1	CPS1	53	<LD	32	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	5	43	5	<LD	4	1	1	<LQ	<LQ
	CPS2	80	<LD	28	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	5	50	<LQ	<LQ	1	1	4	1	<LQ
	CPS3	86	<LD	34	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	6	53	11	<LQ	1	1	4	1	<LQ
	SIRP1	336	20	43	30	26	<LD	<LD	<LQ	18	68	19	32	2	1	14	18	36
2	SIRP2	166	7	40	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	26	43	14	40	1	2	23	13	4
	SIRP3	43	9	70	<LQ	12	32	<LD	10	54	47	49	25	2	2	9	9	4
	CPS1	32	<LQ	22	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	3	33	4	9	<LQ	<LQ	8	1	1
	CPS2	55	<LQ	16	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	3	36	6	16	<LQ	<LQ	9	2	1
3	CPS3	70	<LQ	21	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	6	37	7	26	<LQ	<LQ	10	3	1
	SIRP1	392	17	61	9	30	<LD	<LD	7	29	36	72	70	<LQ	4	30	5	19
	SIRP2	155	<LQ	26	3	7	<LD	<LD	5	18	79	21	24	6	5	34	10	5
	SIRP3	78	<LQ	57	6	11	<LD	3	11	116	202	111	32	9	6	16	14	4
4	CPS1	37	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	47	<LQ	6	<LQ	<LQ	6	1	2
	CPS2	34	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	26	<LQ	6	<LQ	<LQ	8	2	2
	CPS3	42	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	2	<LQ	21	<LQ	4	<LQ	<LQ	14	2	2
	SIRP1	145	<LD	6	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	15	3	4	13	<LQ	<LQ	20	9	15
4	SIRP2	232	<LD	11	<LQ	<LD	<LD	<LD	2	16	49	6	12	2	1	38	18	8
	SIRP3	83	<LD	15	<LQ	<LD	<LD	<LD	10	102	53	39	6	3	3	29	31	8
	CPS1	58	<LD	57	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	4	170	19	23	3	7	3	3	3
	CPS2	81	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	4	174	<LQ	27	3	6	3	3	3
4	CPS3	132	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	19	111	26	82	4	6	3	3	3
	SIRP1	1144	<LD	108	<LQ	<LD	<LD	<LD	15	13	69	37	183	3	6	3	3	3
	SIRP2	515	<LD	92	38	<LQ	<LD	<LD	7	12	266	79	57	5	9	4	3	3
	SIRP3	225	<LD	119	26	<LQ	<LD	<LD	18	41	190	143	67	5	11	3	3	3

Tabela 9 – Ocorrência de pesticidas e seus produtos de degradação como contaminantes emergentes em todas as amostras e pontos neste estudo

Amostragem	Ponto amostral	Paracetamol	Caféina	Testosterona	Progesterona	Estríol	BPA	17-estradiol	Dietilestilbestrol	Etimilestradiol	Estrona	Triclosan
1	CPS1	< LQ	500	< LD	< LD	< LD	33	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	CPS2	< LQ	898	< LD	< LD	< LD	27	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	CPS3	< LQ	266	< LD	< LD	< LD	35	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	SJRP1	< LD	8	< LD	< LD	< LD	92	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	SJRP2	< LD	1525	< LD	< LD	< LD	41	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
2	SJRP3	< LD	94	< LD	< LD	< LD	15	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	CPS1	< LQ	2025	< LD	< LD	< LD	15	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS2	< LQ	1939	< LD	< LD	< LD	10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS3	< LD	231	< LD	< LD	< LD	94	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP1	< LD	47	< LD	< LD	< LD	69	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
3	SJRP2	< LD	64	< LD	< LD	< LD	30	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP3	< LD	44	< LD	< LD	< LD	56	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS1	< LD	524	< LD	< LD	< LD	52	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS2	< LD	562	< LD	< LD	< LD	47	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS3	< LD	75	< LD	< LD	< LD	67	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
4	SJRP1	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	62	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP2	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	109	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP3	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	69	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS1	< LD	144	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS2	< LD	217	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CPS3	< LD	271	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP2	< LD	54	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	SJRP3	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Tabela 10 – Ocorrência de medicamentos, hormônios e BPA como contaminantes emergentes em todas as amostras e pontos neste estudo.

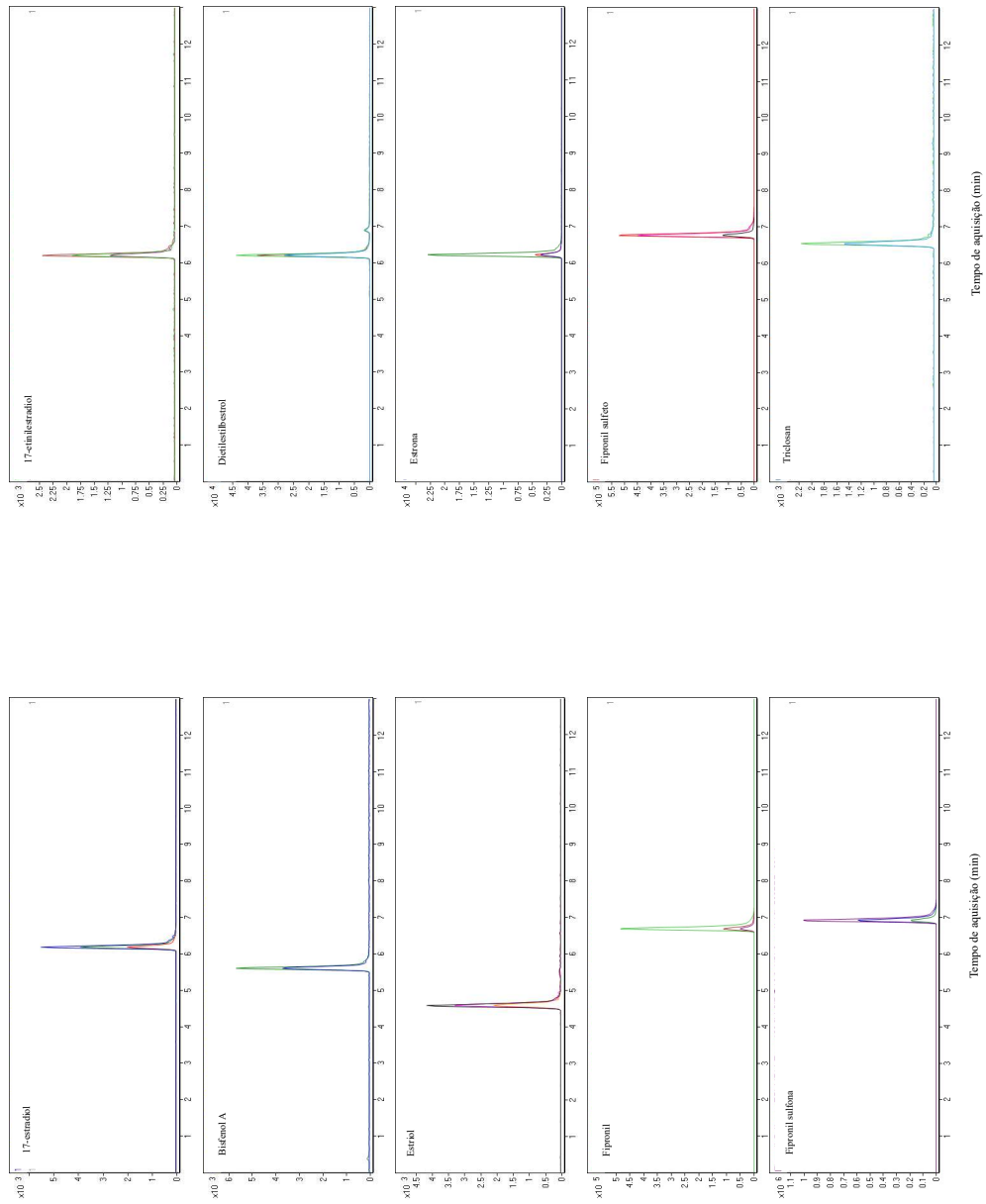


Figura 26 – Cromatograma das transições dos contaminantes emergentes analisados no modo ESI(-).

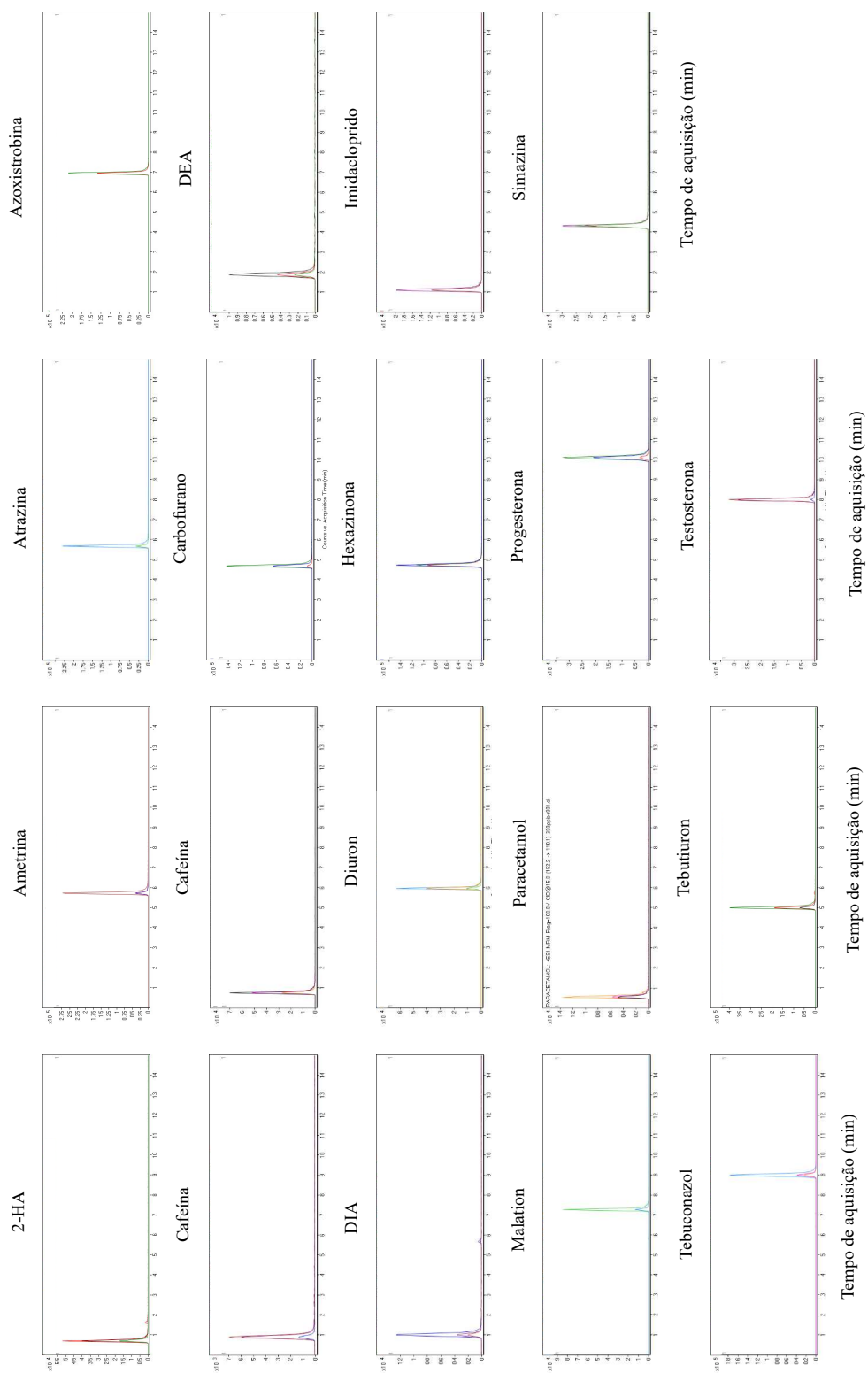


Figura 27 – Cromatograma das transi  es dos contaminantes emergentes analisados no modo ESI(+).