



RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO

Introdução

Os microplásticos são uma preocupação global crescente. A presença generalizada destes materiais (pequenas partículas de plástico sintético <5 mm) no ambiente ganhou uma atenção considerável nos últimos anos, tendo os reguladores, pesquisadores e fabricantes procurado entender suas fontes e vias de forma a avaliar o seu impacto nos ecossistemas e na saúde humana, e desenvolver meios eficazes para resolver o problema. Uma enorme variedade de produtos, que variam desde fibras sintéticas simples em roupas a microesferas de plástico em produtos de consumo tem, ao longo do tempo, deixado resíduos no meio ambiente, especialmente no meio aquático.

A prevenção e o controlo efetivo da emissão de plásticos deverão ser considerados uma prioridade e as medidas a implementar deverão estar alinhadas amplamente com os vários sectores que compõem a cadeia de valor dos plásticos, através de abordagens colaborativas em áreas como a legislação, políticas, fiscalização, investigação, investimentos e capacitação, educação e sensibilização pública. Até ao momento não existem estudos e metodologias validadas para a quantificação dos microplásticos em águas engarrafadas, enquanto passo determinante para o seu posterior tratamento, remoção ou mitigação. No setor empresarial existem ainda muitas questões em aberto, lacunas no conhecimento e incertezas e, sobretudo, constata-se a inexistência de mecanismos de investigação e análise científica que permitam responder eficazmente a esta problemática, principalmente por parte das PME com maiores constrangimentos em termos de infraestruturas laboratoriais, pessoal devidamente capacitado e outros recursos necessários à produção de conhecimento científico e tecnológico.

1. Exposição humana a microplásticos

Atualmente, os microplásticos são uma preocupação premente para a saúde pública, uma vez que a sua presença encontra-se em todas as matrizes ambientais e na maioria dos produtos utilizados diariamente pelo ser humano. Essas minúsculas partículas podem entrar no corpo humano de diferentes maneiras: contacto dérmico, exposição ao ar e ingestão. O contacto dérmico representa a via de exposição menos significativa. A exposição ao ar permite que os microplásticos atinjam tecidos brônquios pulmonares, contribuindo para eventos inflamatórios. A ingestão de alimentos e água contaminados, representa uma das principais vias para a entrada de microplásticos no corpo humano, tendo já sido encontrados em muitos alimentos como peixe, moluscos, frutas, vegetais, sal e alimentos embalados.

Existem várias evidências de microplásticos em alimentos, água potável e até mesmo em placentas humanas, trato gastrointestinal humano e de animais marinhos.

2. Toxicidade

As principais evidências sobre a toxicidade dos microplásticos, resultaram de estudos realizados com modelos animais e experimentos *in vitro* em células humanas. No entanto, faltam dados de toxicidade para humanos *in vivo*.

Estes estudos sugerem efeitos físico-químicos, ou seja, toxicidade derivada da composição polimérica, lixiviação de aditivos químicos e da presença de compostos tóxicos que podem ser encontrados concentrados e adsorvidos na superfície externa destes materiais.

Os estudos realizados em culturas de células humanas, demonstraram existir stress oxidativo com geração de espécies reativas de oxigénio. Outros efeitos tóxicos foram metabolismo lipídico, microbiota, neurotoxicidade, respostas inflamatórias e imunológicas, efeitos citotóxicos, rutura do potencial da membrana mitocondrial, inibição da atividade do transportador de cassetes de ligação ao ATP da membrana plasmática, e até mesmo cancro em vários organismos, incluindo seres humanos.

A dimensão e a forma do microplástico, bem como as células/órgão alvo, intensidade e tempo da exposição, desempenham um papel crucial no nível de toxicidade. Quanto menor for o seu tamanho de partícula, maiores serão os seus efeitos, por ser possível o seu transporte até aos pulmões e corrente sanguínea.

A água potável representa a questão mais alarmante, uma vez que a exposição direta aos microplásticos estende-se a maioria da população e o tempo de exposição é longo, pelo facto de existir o consumo de água diariamente.

3. Microplásticos em águas engarrafadas

Os microplásticos têm sido amplamente encontrados em vários tipos de matriz, incluindo os recursos de água doce e, portanto, considera-se que a água potável derivada de tais fontes, contém este tipo de poluente. Para além dos microplásticos serem considerados poluentes persistentes, estes são também transportadores de compostos químicos e microrganismos que se acabam por desenvolver em torno da superfície do microplástico. Um estudo documentou concentrações mais baixas de microplásticos em águas subterrâneas em comparação com água da torneira e engarrafada, sugerindo que a sua origem provem da distribuição de água e/ou processos de engarrafamento.

De forma a contornar esta problemática, torna-se crucial desenvolver e aprimorar metodologias que permitam identificar microplásticos. Assim, o projeto μ TEQ - Valorização da tecnologia de determinação de microplásticos em água engarrafada está alinhado com a missão da AEMITEQ no que concerne à criação e desenvolvimento de plataformas de transferência e difusão de conhecimentos que resultam das atividades de I&D e que manifestam forte potencial de valorização económica. Tendo em conta o objetivo do projeto, foram reunidas 18 marcas de água engarrafada distintas e para cada marca adquirida 4 lotes diferentes, de forma a se estabelecerem condições de precisão intermédia.

Todas as amostras foram adquiridas em diversas superfícies comerciais, no formato de garraão de 5L e 6L, mediante a marca.

Foi realizado um caso de estudo, com amostras cedidas pelo participante (Marca R). As 3 amostras diferentes foram fornecidas em garrafas de 1,5L (amostra 20230148), 1L (amostra 20230149) e 2L (amostra 20230150).

O tipo de plástico utilizado para a fabricação das tampas foi PP e PE nos garrafões e nas garrafas foi PET e PET-R, com a exceção das amostras compradas em garrafas de vidro, cuja tampa é de alumínio com coating polimérico.

As amostras foram inseridas na base de dados do laboratório, tendo sido atribuído um código interno a cada uma delas. Na **tabela 1**, são apresentados os códigos internos atribuídos a cada lote de amostras analisadas.

Tabela 1 - Referência interna das amostras analisadas

Referência Interna				
Marca	Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3	Conjunto 4
Marca A	20230117	20230180	20230212	20230259

Marca B	20230118	20230181	20230213	20230243
Marca C	20230119	20230182	20230214	20230244
Marca D	20230120	20230183	20230215	20230245
Marca E	20230121	20230184	20230216	20230246
Marca F	20230122	20230185	20230217	20230247
Marca G	20230123	20230186	20230218	20230248
Marca H	20230124	20230187	20230219	20230249
Marca I	20230127	20230188	20230220	20230250
Marca J	20230132	20230189	20230221	20230251
Marca K	20230133	20230190	20230222	20230252
Marca L	20230134	20230191	20230223	20230253
Marca M	20230135	20230192	20230224	20230254
Marca N	20230136	20230193	20230225	20230255
Marca O	20230137	20230194	20230226	20230256
Marca P	20230142	20230195	20230227	20230257
Marca Q	20230143	20230196	20230228	20230258
Marca R	20230148	20230149	20230150	-

De modo a perceber o panorama atual no que toca a presença de poluentes na água e eventual relação das características da água vs presença de partículas/microplásticos nas amostras, para além da análise das partículas, as amostras foram também caracterizadas.

4. Caracterização de águas engarrafadas

Para a caracterização das amostras, foram estudados alguns parâmetros da análise físico-química resumida presentes no Despacho n.º 14413 de 2016 da DGEG e parâmetros presentes nos rótulos apresentados nas diversas águas estudadas, de modo a verificar a homogeneidade das amostras ao longo do tempo, uma vez que a rotulagem remete para ensaios de caracterização anteriores ao engarrafamento. Os parâmetros foram analisados com recurso a diversas técnicas, nomeadamente, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (HPLC-HRMSMS), cromatografia iónica (CI), espectrometria de emissão atómica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), potenciometria, titrimetria, espectrofotometria de absorção molecular (EAM), gravimetria, entre outros. Assim, no laboratório químico foram analisados os parâmetros pH, Mineralização Total, Sílica, Condutividade, Dureza Total, Alcalinidade Total e Resíduo Seco a 180°C.

No Laboratório de Cromatografia, com recurso à técnica de Cromatografia Iónica (CI), determinaram-se os aniões cloreto, sulfato, fluoreto, nitrato e bromato, sendo este último um

composto mutagénico e provável carcinogénico em seres humanos. Foram ainda efetuados ensaios para desconhecidos das águas afetas ao caso de estudo, de forma a pesquisar a presença de outros tipos de compostos que incluem microplásticos ou analitos de interesse para o estudo. Estes ensaios foram constituídos por análises através da Cromatografia Líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (HPLC-HRMSMS).

No Laboratório de Absorção e Emissão Atómica determinaram-se compostos maioritários, Sódio (Na), Magnésio (Mg), Cálcio (Ca) através da técnica de espectrometria de emissão atómica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e outros correspondentes à componente vestigiária, através de Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Os resultados obtidos encontram-se descritos da **tabela 2**. Na tabela apresentada estão definidos os valores médios obtidos e desvio padrão, por marca, tendo em consideração a análise dos 4 lotes distintos.

Tabela 2 – Resultados obtidos

	Unidades	Marca A		Marca B		Marca C		Marca D		Marca E	
		Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
pH	(--- °C)	5,3	0,05	5,9	0,22	6,5	0,33	9,5	0,00	4,8	0,19
Sílica	mg SiO ₂ /L	7	3,5	8	4,9	38	24,85	6	5,3	8	3,6
Condutividade	µS/cm	44	0,96	52	0,5	136	42	445	0,82	42	5,6
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	6,5	0,13	12	3,0	34,0	19	-	-	6,9	-
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	6	2,4	10	0,5	40	17	134	10	-	-
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	24	7,1	29	3,5	120	48	288	12	23	5,1
Cloreto	mg Cl/L	10	1,3	11	2,3	19	13	40	2,7	9,3	2,5
Nitrato	mg NO ₃ /L	2,0	0,2	1,7	0,43	14	7,1	0,0	-	1,9	0,50
Sulfato	mg SO ₄ /L	2,4	-	-	-	5,7	2,3	54	1,8	3,3	1,14
Fluoreto	mg F/L	2,4	-	2,4	-	2,4	-	1,3	0,13	-	-
Bromato	µg BrO/L	-	-	-	-	5	0,00	-	-	-	-
Sódio	mg Na/L	4,8	0,4	5,6	0,3	5,7	4,5	107	19	3,6	0,59
Magnésio	mg Mg/L	1,1	0,1	1,6	0,2	2,12	0,61	-	-	0,70	0,05
Cálcio	mg Ca/L	0,72	0,18	0,91	0,13	2,52	1,60	1,01	0,12	0,41	0,06

Tabela 2 – Resultados obtidos (continuação)

		Marca F		Marca G		Marca H		Marca I		Marca J	
	Unidades	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
pH	(--- °C)	6,0	0,05	6,3	0,05	6,0	0,06	8,8	0,06	6,1	0,1
Sílica	mg SiO ₂ /L	9	1,4	14	0,49	13	0,50	13	0,50	15	1,2
Condutividade	µS/cm	30	1,4	38	0,50	51	0,96	429	1	76	8,4
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	5,5	0,21	9,3	0,13	9,5	0,37	14	0,96	17	2,9
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	7	0,96	13	1,4	10	0,82	181	13	15	2,2
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	22	2,8	28	4,2	38	6,24	293	2,1	45	20
Cloreto	mg Cl/L	5,9	2,13	4,5	0,46	9,8	0,50	22	1,7	7,3	0,88
Nitrato	mg NO ₃ /L	2,4	0,85	2,3	0,16	1,5	0,06	33	1,8	9,8	1,7
Sulfato	mg SO ₄ /L	-	-	-	-	-	-	18	0,96	3,5	1,3
Fluoreto	mg F/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromato	µg BrO/L	-	-	-	-	-	-	2,5	0,71	-	-
Sódio	mg Na/L	3,6	0,49	4,3	0,27	5,5	0,12	73	56	7,4	1,4
Magnésio	mg Mg/L	0,46	0,06	0,48	0,04	1,58	0,19	0,16	0,01	1,20	0,17
Cálcio	mg Ca/L	1,11	0,25	2,75	0,33	0,72	0,11	4,30	0,47	3,93	1,01

Tabela 2 – Resultados obtidos (continuação)

		Marca K		Marca L		Marca M		Marca N		Marca O	
	Unidades	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
pH	(--- °C)	6,4	0,50	6,8	0,05	8,6	0,27	6,4	0,15	6,4	0,38
Sílica	mg SiO ₂ /L	35	26	46	19	13	0,0	18	0,87	37	25
Condutividade	µS/cm	112	58	158	1,00	428	1,50	58	2,99	116	948
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	15,3	3,0	14,8	2,50	14,8	2,50	16,0	2,16	19,3	4,3
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	31	21,99	49	3,70	181	13,77	19	2,87	44	16
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	79	53	145	4,9	295	2,7	47	6,0	91	53
Cloreto	mg Cl/L	14	8,8	22	1,71	35	2,52	5,7	1,54	15,3	9,0
Nitrato	mg NO ₃ /L	7,8	1,77	-	-	17,7	1,53	8,2	2,93	9,0	0,0
Sulfato	mg SO ₄ /L	3,7	1,73	3,5	0,30	10,0	1,83	-	-	3,6	0,45
Fluoreto	mg F/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromato	µg BrO/L	-	-	3,5	0,71	9	5,7	-	-	-	-
Sódio	mg Na/L	18	13	27	1,3	171	147	32	52	17	10,7
Magnésio	mg Mg/L	1,66	0,72	2,00	0,52	0,15	0,03	0,94	0,07	1,71	0,53
Cálcio	mg Ca/L	2,49	1,07	1,68	0,12	4,18	0,39	4,17	0,55	2,98	1,63

Tabela 2 – Resultados obtidos (continuação)

		Marca K		Marca L		Marca M		Marca N		Marca O	
	Unidades	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
pH	(--- °C)	6,4	0,50	6,8	0,05	8,6	0,27	6,4	0,15	6,4	0,38
Sílica	mg SiO ₂ /L	35	26	46	19	13	0,0	18	0,87	37	25
Condutividade	µS/cm	112	58	158	1,00	428	1,50	58	2,99	116	948
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	15,3	3,0	14,8	2,50	14,8	2,50	16,0	2,16	19,3	4,3
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	31	21,99	49	3,70	181	13,77	19	2,87	44	16
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	79	53	145	4,9	295	2,7	47	6,0	91	53
Cloreto	mg Cl/L	14	8,8	22	1,71	35	2,52	5,7	1,54	15,3	9,0
Nitrato	mg NO ₃ /L	7,8	1,77	-	-	17,7	1,53	8,2	2,93	9,0	0,0
Sulfato	mg SO ₄ /L	3,7	1,73	3,5	0,30	10,0	1,83	-	-	3,6	0,45
Fluoreto	mg F/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromato	µg BrO/L	-	-	3,5	0,71	9	5,7	-	-	-	-
Sódio	mg Na/L	18	13	27	1,3	171	147	32	52	17	10,7
Magnésio	mg Mg/L	1,66	0,72	2,00	0,52	0,15	0,03	0,94	0,07	1,71	0,53
Cálcio	mg Ca/L	2,49	1,07	1,68	0,12	4,18	0,39	4,17	0,55	2,98	1,63

Tabela 2 – Resultados obtidos (continuação)

		Marca P		Marca Q		Marca R	
	Unidades	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.	Média	Desv. Pad.
pH	(--- °C)	6,1	0,17	6,0	0,10	6,3	0,10
Sílica	mg SiO ₂ /L	14	0,5	12	1,1	24	2,3
Condutividade	µS/cm	31	3,6	20	0,5	76	5,6
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	6,0	0,99	-	-	13	0,58
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	11	2,4	6	0,5	19	1,2
Resíduo Seco a 180°C	mg/L	37	4,2	25	5,9	65	6,8
Cloreto	mg Cl/L	4,0	1,4	2,7	0,45	3,9	0,95
Nitrato	mg NO ₃ /L	2,6	0,96	2,6	0,68	-	-
Sulfato	mg SO ₄ /L	2,5	-	-	-	5,2	1,3
Fluoreto	mg F/L	-	-	-	-	-	-
Bromato	µg BrO/L	-	-	-	-	-	-
Sódio	mg Na/L	4,0	0,33	2,8	0,25	-	-
Magnésio	mg Mg/L	0,38	0,10	0,23	0,02	1,67	0,13
Cálcio	mg Ca/L	1,34	0,24	0,58	0,03	-	-

Os valores obtidos foram comparados com a informação presente no rótulo de cada marca e com os valores limites descritos no Decreto-Lei n.º 152/2017. Para a maioria dos parâmetros físico-químicos analisados, verificou-se uma concordância entre os valores obtidos e a informação contante no rótulo. Através do desvio padrão é possível verificar em algumas amostras analisadas, a variabilidade existente em parâmetros como a sílica, os aniões sulfato e cloreto e os elementos cálcio e magnésio, entre lotes para algumas marcas de água. Esta variabilidade poderá estar relacionada com a própria natureza da água na captação.

Em algumas marcas identificaram-se discrepâncias significativas, em todos os parâmetros presentes no rótulo, podendo esta diferença verificar-se devido à informação contante do rótulo tratar-se de um valor médio de ensaios realizados anteriormente, em alguns casos com referência a datas de controlo com alguma antiguidade (2017), não refletindo a variabilidade que possa surgir, atualmente, devido às características da água.

Observaram-se ainda valores discrepantes relativamente ao rótulo com bastante relevância no que refere o impacto na saúde do consumidor. Assim, para as marcas A, B e C o parâmetro fluoreto ultrapassa o limite de 1,5 mg F/L definido no DL 152/2017.

Para o parâmetro Bromato, parâmetro este que não ocorre naturalmente nas águas sendo subproduto resultante de processos de desinfecção e cuja sua toxicidade é muito elevada, foram quantificados em diferentes marcas, valores de concentração entre os 2 e 9 µg/L e cujo limite máximo definido no DL 252/20217 é 10 µg/L.

5. Caso de Estudo

O caso de estudo deste trabalho incidiu sobre a Marca R, onde foram estudados 3 lotes: nº 20230148, nº 20230149 e nº 20230150. Assim, foram consideradas 3 amostras tendo em conta a tipologia da garrafa, vidro âmbar e plástico PET e R-PET e nos volumes 2L, 1,5L e 1L.

Foram analisados os parâmetros físico-químicos macros, constantes no rótulo e outros relativos à componente vestigiária (21 elementos) de modo a complementar a caracterização da amostra. Os resultados obtidos para os parâmetros macros, tabela 2 Marca R, foram comparados com os valores apresentados sendo que não se verificaram discrepâncias significativas. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a componente vestigiária analisada.

Tabela 3 – Resultados obtidos componente vestigiária para a Marca R

Parâmetro	Unidades	Concentrações			LQ
		20230148	20230149	20230150	µg/L
Potássio	µg/L	793	873	947	100
Lítio	µg/L	29,8	29,8	34,9	10
Cobre	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	10
Boro	µg/L	2,3	2,8	2,6	0,5
Crómio	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,1
Manganês	µg/L	13,1	12,3	13,3	0,1
Arsénio	µg/L	5,3	5,5	6,2	0,1
Selénio	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,2
Cádmio	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,1
Antimónio	µg/L	0,16	0,20	< LQ	0,1
Níquel	µg/L	0,29	0,37	0,38	0,1
Chumbo	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,1
Ferro	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	10
Alumínio	µg/L	13,0	9,6	6,3	2
Bário	µg/L	1,9	2,2	2,3	0,1
Berílio	µg/L	0,30	0,30	0,30	0,1
Cobalto	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,1
Molibdénio	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,2

Zinco	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	10
Estrôncio	µg/L	11,5	11,1	12,0	10
Vanádio	µg/L	< LQ	< LQ	< LQ	0,1

Nas amostras analisadas, a realçar que os valores dos metais pesados estão maioritariamente em níveis inferiores aos Limites de Quantificação do método (LQ) com a exceção do arsénio que apresenta valores de concentração na ordem dos 5,3 a 6,2 µg As/L, devendo-se estas concentrações à natureza da água na captação; outros elementos quantificam, contudo em valores inferiores aos Valores Paramétricos constantes no Decreto-Lei n.º 152/21017 de 07 de dezembro de 2017, documento que transpõe para ordem jurídica interna a Diretiva n.º 98/83/CE do Conselho, de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.

Para além do estudo destes 21 elementos, foi verificada a presença de compostos orgânicos que incluem microplásticos ou outros analitos de interesse na água. Assim, foram realizadas análises às águas afetadas ao caso estudo, através da Cromatografia Líquida acoplada à espetrometria de massa de alta resolução (HPLC-HRMSMS) e os dados foram analisados com recurso ao *software Compound Discoverer* da ThermoFischer Scientific.

A análise por HRMSMS dá-nos pistas quanto à presença inequívoca da substância identificada, dado que cruza duas características importantes das moléculas identificadas, que são a fragmentação da molécula e a massa exata da molécula (com aproximação à 5.ª casa decimal de massa atómica). Assim, é possível perceber a presença da substância identificada. Para verificação das concentrações (quantificação) ter-se-ia que cruzar contra padrão, estudo que não foi efetuado neste trabalho.

As Figura 1, Figura 2 e Figura 3, representam os espectros e cromatogramas obtidos através do *software Compound Discoverer*, onde é realizada uma comparação entre os picos cromatográficos, extraídos através do cromatograma, contra bibliotecas inseridas no *software*. Dessa comparação, resulta uma percentagem de *match*, indicando o quanto existem semelhanças entre picos dos diferentes compostos. Desta forma, realizou-se uma análise qualitativa, tendo em consideração a percentagem de *match*, desvio entre a massa do analito obtida e a massa registada na biblioteca do *software*, área do pico cromatográfico, fragmentação característica do possível composto e presença/ausência do analito em brancos e amostras, tendo sido descartados todos os resultados demonstrados simultaneamente nos brancos de processo e amostras, por se tratar de contaminações externas.

Os *match* foram definidos tendo por base a análise de todos os parâmetros referidos anteriormente em conjunto, tendo sido os mais relevantes o DEHP, o DDAC, a 4-Oxoproline, 6-Quinolinecarboxylic acid, 2-Aminobenzimidazole e ácido abiético.

Referindo-nos aos mais relevantes, destacam-se:

1. O ftalato de bis(2-etil-hexilo) (DEHP) - Figura 1, é amplamente usado como plastificante numa série de produtos, por tornar o plástico flexível. Na área alimentar é utilizado para embalar bebidas e alimentos. Devido ao uso excessivo, o DEHP pode ser encontrado no ar, água e solo. Por este motivo, facilmente ocorre uma contaminação de águas engarrafadas por este tipo de composto, uma vez que já pode encontrar-se presente na fonte de captação, na própria embalagem ou no ar durante a manipulação da água.

2. Cloreto de didecildimetilamónio (DDAC) - Figura 2, é um composto utilizado como desinfetante, devido às suas propriedades antimicrobianas, e por tanto facilmente se encontra em águas engarrafadas.

3. O 2-Aminobenzimidazole - Figura 3, são de inibidores e dispersores de biofilmes bacterianos utilizados para terem ação sobre bactérias como o MRSA, *Enterococcus faecium* resistente à vancomicina e *Staphylococcus epidermidis*. J. .

Figura 1 – Cromatograma e espetro de massa do composto DEHP

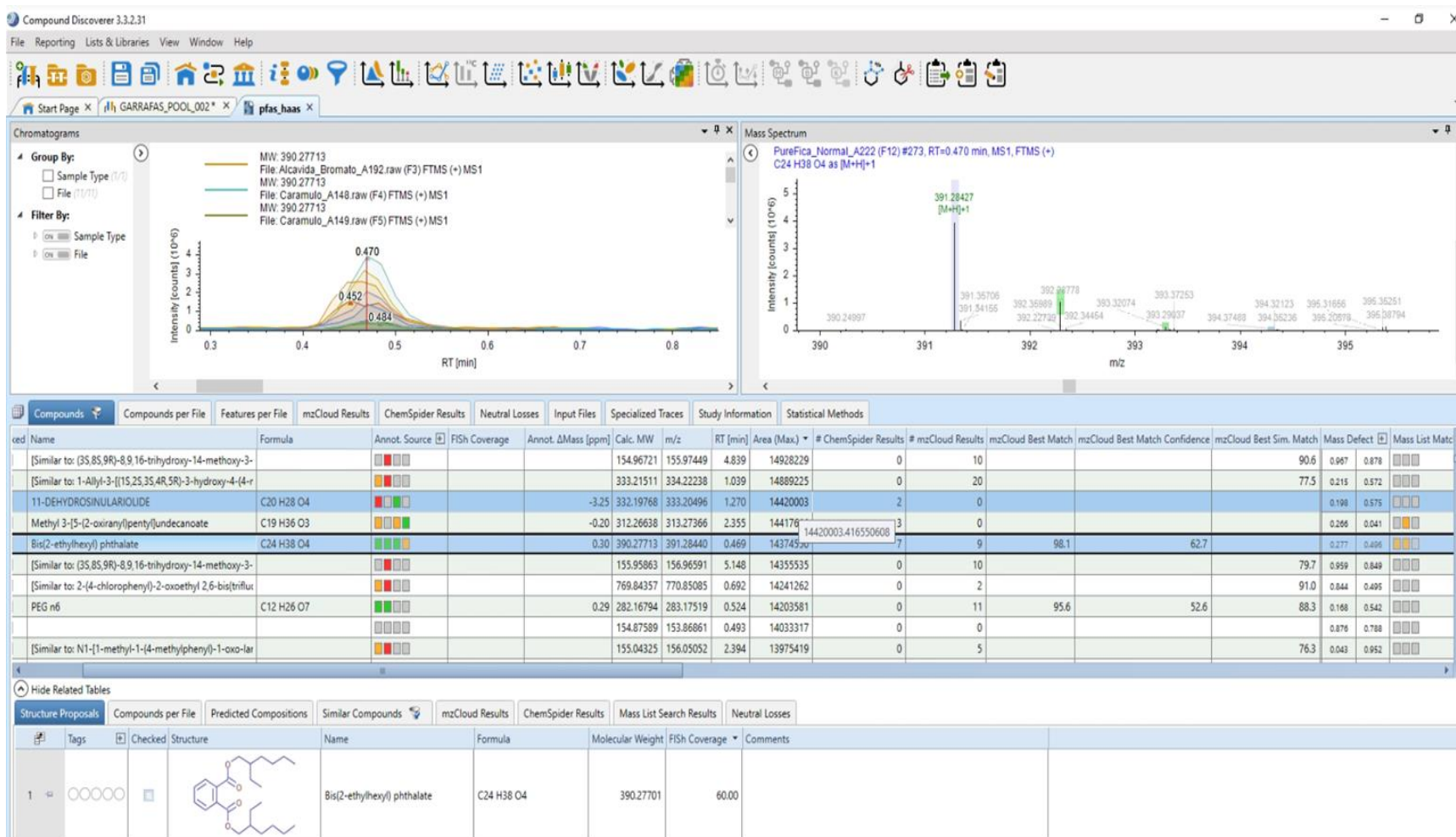


Figura 2 – Cromatograma e espetro de massa do composto DDAC

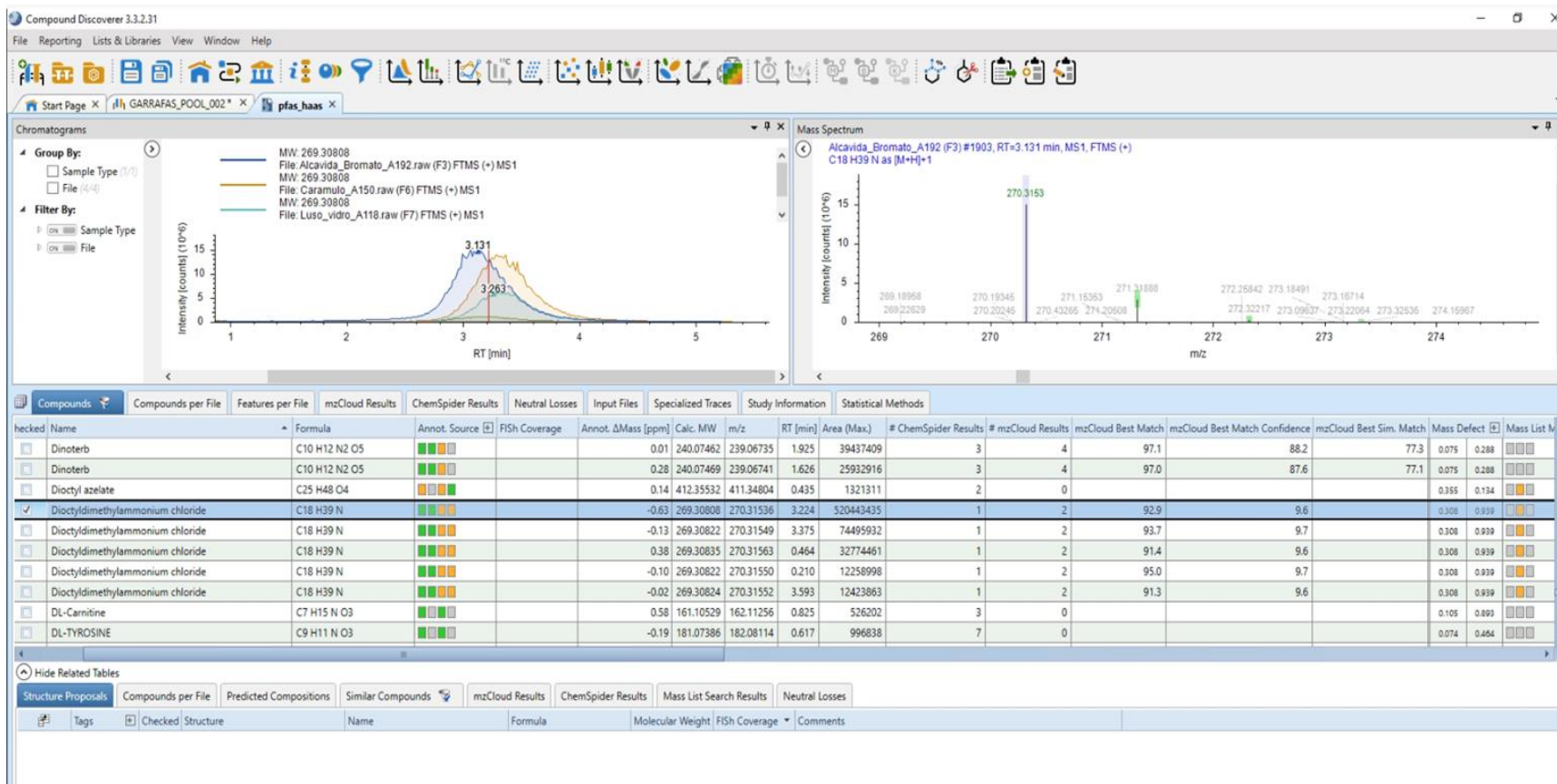
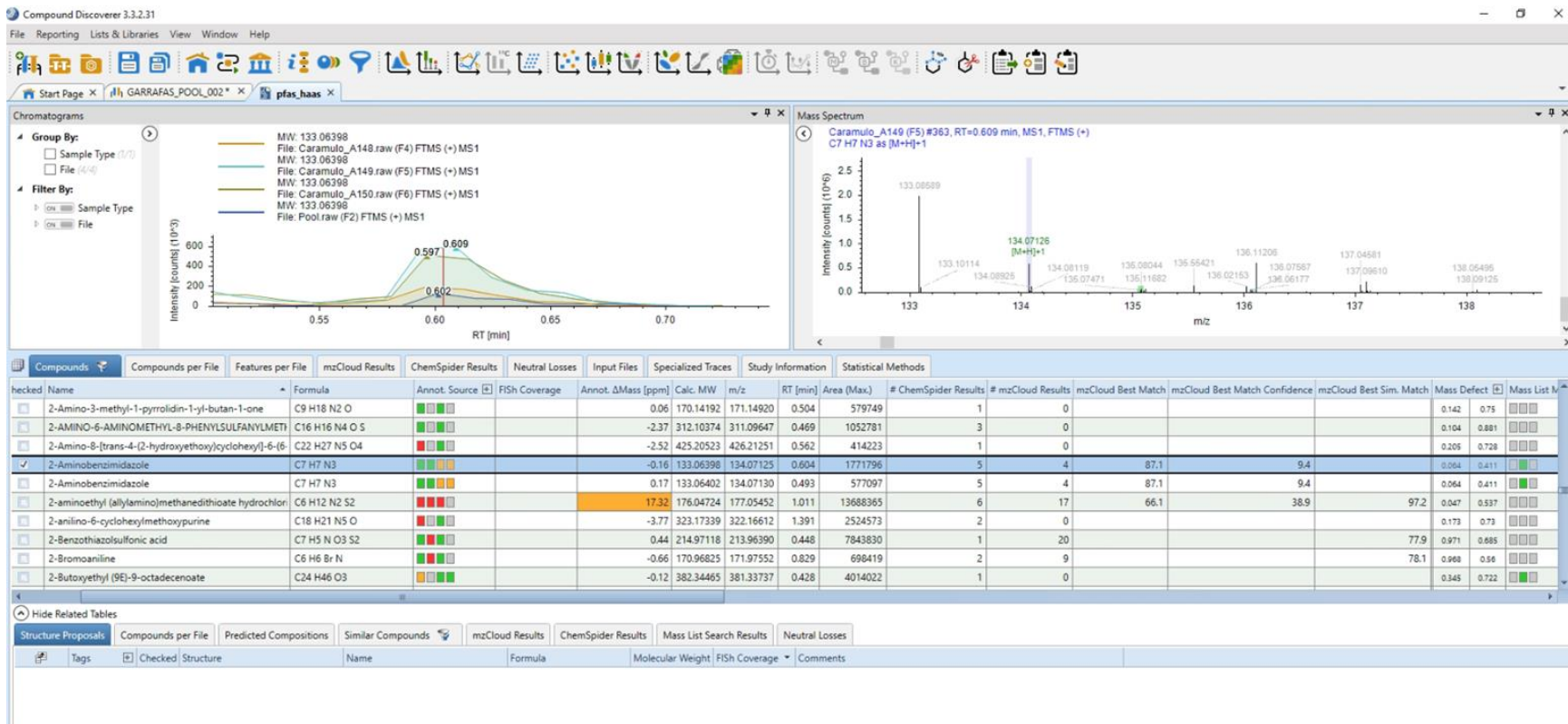


Figura 3 – Cromatograma e espectro de massa do composto 2-Aminobenzimidazole



6. Determinação de microplásticos em águas engarrafadas

A determinação de microplásticos foi realizada por Microscopia Acoplada a Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (MicroFTIR). Entre os métodos atuais, esta técnica é a abordagem analítica mais avançada para identificar microplásticos. É uma técnica não destrutiva que produz espectros de absorção de infravermelhos para materiais espessos e opacos. Geralmente, o pré-tratamento da amostra é necessário de forma a se obter uma identificação precisa. No entanto, estes métodos de preparação ainda não se encontram normalizados, pelo que a abordagem seguida teve por base uma filtração das amostras para que os microplásticos e outras partículas com potencial de interesse ficassem retidas na superfície do filtro. Assim, para as amostras alvo de estudo foram identificadas quantidades de partículas por 100 mL de amostra.

A análise dos microplásticos foi realizada por microscopia de FTIR, em modo transmissão, 0,8 segundos de aquisição, 4 scans por espectro; filtros de silício de 5 µm de poro e foram filtrados 100 ml de amostra.

A análise dos filtros com foi feita com o *software* Wizard, assim como a análise visual dos espectros. A confirmação da identificação de cada uma das partículas assinaladas pelo *software* Wizard como plásticos, foi realizada por re-análise a partir do ficheiro MAP. O match *software* Wizard foi superior a 70% e o match individual superior a 40%.

Todas as amostras mostraram a presença de partículas, maioritariamente silicatos e carbonatos. Contudo, foram também detetadas outras partículas como fibras de poliéster, gérmem de milho e alguns microplásticos. Relativamente à presença de microplásticos as quantidades foram muito pequenas e a tabela 4 descreve a distribuição de microplásticos por amostra.

Tabela 1 – Identificação dos diferentes tipos de microplásticos nas diferentes amostras

Amostra	Código interno ^{a)}	Número total de partículas identificadas ^{b)}	Descrição dos microplásticos identificados					
			PET	PE	PS	PTFE	PP	PE+PP
00135	1	-	-	-	-	-	-	-
00122	2	-	-	-	-	-	-	-
00133	3	-	-	-	-	-	-	-
00127	4	-	-	-	-	-	-	-
00132	5	-	-	-	-	-	-	-
00134	6	-	-	-	-	-	-	-

00137	7	-	-	-	-	-	-	-
00121	8	1	-	1	-	-	-	-
00148	9	-	-	-	-	-	-	-
00149	10	-	-	-	-	-	-	-
00150 ^{c)}	11	9	-	-	-	6	2	1
00124	12	-	-	-	-	-	-	-
00136	13	1	1	-	-	-	-	-
00120	14	-	-	-	-	-	-	-
00117	15	1	-	1	-	-	-	-
00143	16	1	1	-	-	-	-	-
00118 ^{c)}	17	9	-	9	-	-	-	-
00123	18	2	-	1	1	-	-	-
00142	19	-	-	-	-	-	-	-
00119	20	-	-	-	-	-	-	-
00224	21	-	-	-	-	-	-	-
00223	22	1	1	-	-	-	-	-
00222	23	1	-	1	-	-	-	-
00225	24	-	-	-	-	-	-	-
00221	25	2	1	-	1	-	-	-
00220	26	2	1	-	1	-	-	-
00226	27	2	1	1	-	-	-	-
00217	28	1	1	-	-	-	-	-
00219	29	2	1	-	1	-	-	-
00214	30	-	-	-	-	-	-	-
00218	31	6	6	-	-	-	-	-
00215	32	4	4	-	-	-	-	-
00227	33	-	-	-	-	-	-	-
00216	34	3	2	-	1	-	-	-
00228	35	-	-	-	-	-	-	-

00244	36	3	3	-	-	-	-	-
00212	37	-	-	-	-	-	-	-
00213	38 ^{c)}	5	-	4	-	1	-	-
00245	39	1	1	-	-	-	-	-
00253	40	-	-	-	-	-	-	-
00248	41	3	3	-	-	-	-	-
00247	42	1	1	-	-	-	-	-
00252	43	-	-	-	-	-	-	-
00246	44	2	2	-	-	-	-	-
00257	45	2	1	-	1	-	-	-
00255	46	2	2	-	-	-	-	-
00254	47	2	2	-	-	-	-	-
00251	48	2	1	1	-	-	-	-
00249	49	2	1	-	-	-	-	1
00243	50 ^{c)}	110 ^{d)}	-	78	-	-	-	32
00250	51	-	-	-	-	-	-	-
00256	52	-	-	-	-	-	-	-
00259	53	3	3	-	-	-	-	-
00195	54	2	2	-	-	-	-	-
00258	55	2	2	-	-	-	-	-
00193	56	4	4	-	-	-	-	-
00192	57	1	-	-	-	-	1	-
00196	58	2	2	-	-	-	-	-
00183	59	2	2	-	-	-	-	-
00194	60	2	2	-	-	-	-	-
00191	61	3	1	-	-	-	2	-
00189	62	2	1	-	-	-	1	-
00186	63	-	-	-	-	-	-	-
00185	64	3	3	-	-	-	-	-

00187	65	2	1	1	-	-	-	-
00188	66	3	2	-	-	-	1	-
00184	67	3	1	-	-	-	1	1
00180	68	1	1	-	-	-	-	-
00182	69	5	4	-	1	-	-	-
00190	70	1	-	1	-	-	-	-
00181	71 ^{c)}	5	-	5	-	-	-	-
00442 ^{e)}	72	159	-	159	-	-	-	-
00441 ^{e)}	73	6	-	6	-	-	-	-
00439 ^{e)}	74	2	-	2	-	-	-	-
00440 ^{e)}	75	80	-	80	-	-	-	-

Legenda: a) Código interno; b) Identificação confirmada individualmente; c) Garrafas de vidro; d) Elevado número de partículas. As confirmadas correspondem à sugestão do Wizard; e) Amostras extras, garrafa de vidro com tampa azul. Amostra 72 e 75 com partículas macroscopicamente visíveis.

Relativamente à embalagem das amostras, a tampa exterior da amostra 00150 e o material interno da amostra 00118 são de polietileno (PE). O material interior da tampa da amostra 00150 é de PTFE. Os materiais dos componentes das tampas correspondem às partículas encontradas nas amostras. A tampa do frasco de vidro da amostra 00440 é de polipropileno (PP).

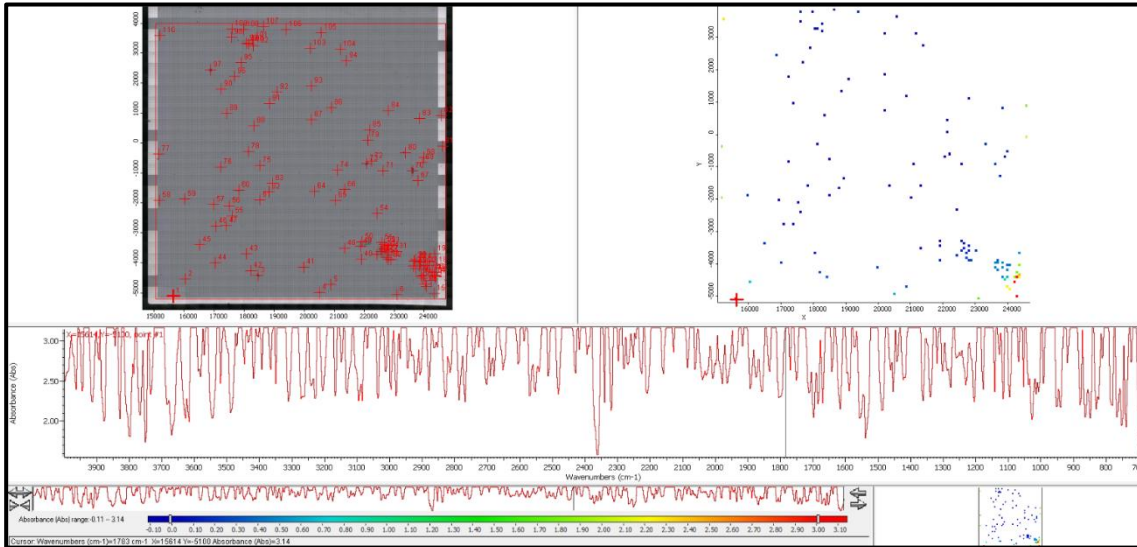
Os resultados obtidos através da análise do software e do equipamento, estão descritos abaixo das imagens. Este mapeamento permitiu a pesquisa de outras partículas, tendo-se adquirido enorme conhecimento, que cruza a apreciação visual com a apreciação espectrofotométrica, no que à quantidade e qualidade/tipologia das partículas por unidade de volume diz respeito. Desta forma a análise das amostras obedeceu ao seguinte workflow:

1. Mapeamento;
2. Histograma;
3. Mapa geral qualitativo das partículas;
4. Seleção, vista e traçado de espectro de partículas relevantes
5. Identificação de partículas selecionadas;
6. Identificação de possíveis múltiplos componentes das partículas analisadas.

Assim, abaixo, coloca-se como exemplo o workflow para o case study das amostras 20230148, 20230149 e 20230150 da Marca R.

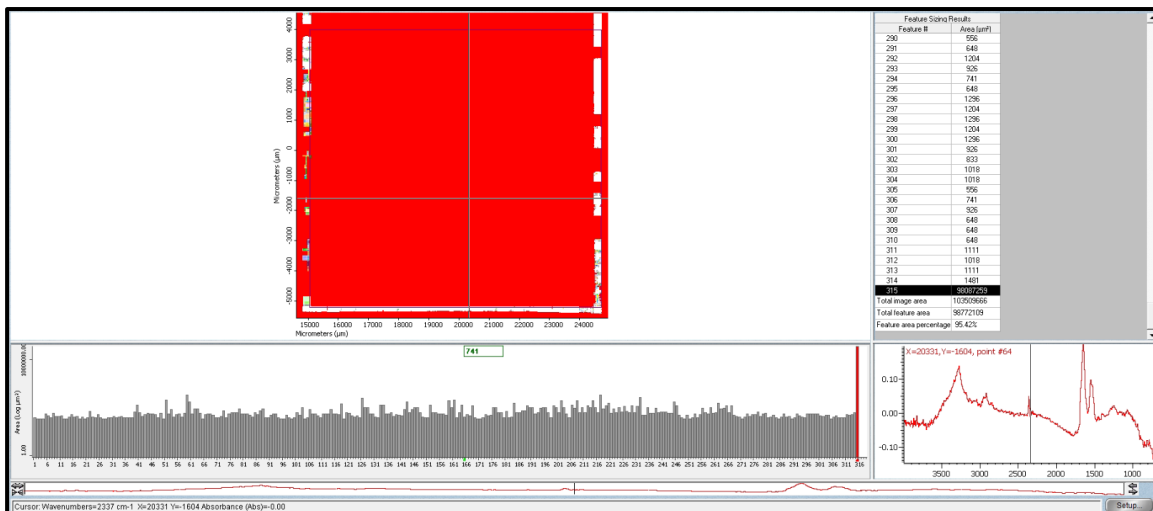
Como exemplo, apresenta-se o mapeamento das partículas para a amostra 20230148, 1,5L (Garrafa em PET com tampa em PP, Lote 1100332)

Figura 4 - Mapa geral do lote com a referência nº 20230148



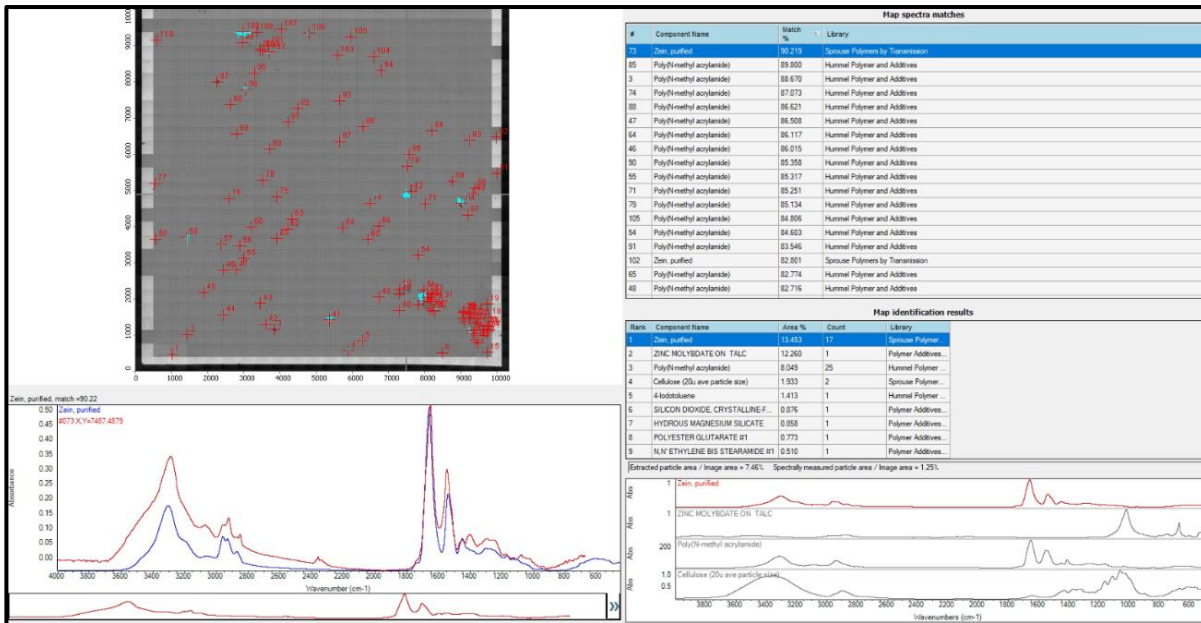
A figura acima corresponde ao mapeamento das partículas da amostra 20230148. Em cima à esquerda a cinzento, vemos a imagem do filtro (1cm²) de área e as partículas retidas com tamanho superior a 5µm.

Figura 5 - Histograma do lote com a referência nº 20230148



A figura acima corresponde ao histograma das partículas da amostra 20230148. Em cima à direita, temos a contagem das partículas e respetiva área (µm²). Nestas amostras foram identificadas 315 partículas. Em baixo temos a distribuição das partículas.

Figura 6 - Mapa geral de partículas presentes no lote com a referência nº 20230148 - destaque à partícula 73



A figura acima indica a contagem por tipologia de partículas e respetiva percentagem de acerto com biblioteca (match).

Em cima à direita podemos ver que a partícula n.º 73 está identificada como “Zein purified” com um match de 90%, na tabela à direita em baixo identificam-se a quantidade de partículas no mapeamento por tipologia, sendo que neste caso contam-se 17 partículas de “Zein purified” representando um total de aproximadamente 13% da superfície das partículas identificadas.

Em baixo à direita temos o espectro tipo da “Zein purified” e à esquerda em baixo, temos a comparação do espectro da biblioteca com o espectro da partícula.

