



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sensor de Microplásticos
para oceanos.

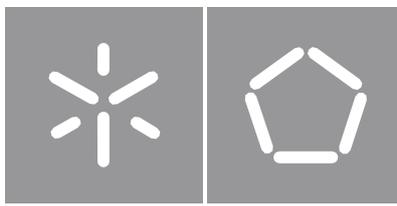
Clarisse Rodrigues Ribeiro

**Sensor de
Microplásticos para
oceanos.**

Clarisse Rodrigues Ribeiro

UMinho 2023

julho de 2023



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Clarisse Rodrigues Ribeiro

**Sensor de microplásticos
para oceanos**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Física
Ramo de Dispositivos,
Microssistemas e Nanotecnologias

Trabalho efetuado sob a
orientação do
Professor Doutor Luís Gonçalves

julho de 2023

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

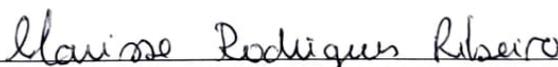
Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho

Braga, de julho de 2023



(Clarisse Rodrigues Ribeiro)

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, o professor doutor Luís Gonçalves, por ter aceitado orientar a minha dissertação de mestrado, pela orientação e disponibilidade ao longo deste percurso e partilha de conhecimentos. Deixo ainda um agradecimento à minha coorientadora professora Conceição Paiva pelo apoio prático e teórico que prestou.

Um especial e enorme obrigada à Camila Maria Penso pela grande ajuda, amizade, pelas palavras de incentivo e em especial por todas, e muitas, horas juntas de trabalho.

De seguida, agradeço também aos meus pais e à minha irmã pelo constante apoio, motivação, paciência e sacrifício que fizeram para me proporcionar tudo o que preciso. Sem a ajuda deles, não estaria onde estou hoje.

Aos meus colegas de curso Bárbara, Filipa, e Sara por todo o companheirismo, suporte e entreaajuda e em especial ao Artur Andrishak pelo constante apoio, momentos de amizade, trabalho e de muita diversão ao longo destes 5 anos de curso. À Diana Ferreira pela grande amizade, por sempre me incentivar e apoiar em tudo.

Agradeço de alma e coração às minhas amigas do grupo IGNIS e manas da ASM pela constante preocupação, pela motivação, interceção, suporte, lume, amizade, caminho e momentos únicos passados.

À Academia Minhota por me ter proporcionado um percurso académico único.

Este trabalho foi financiado por fundos nacionais através da FCT, projeto PlastiSensor, PTDC/EAM-OCE/6797/2020.

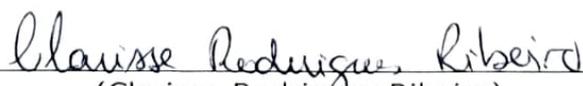
A todos, o meu muito obrigada do coração.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Braga, de julho de 2023



(Clárisse Rodrigues Ribeiro)

“O tempo é maior que o espaço”

Papa Francisco

Resumo

Nos últimos anos, a presença de plásticos e microplásticos (MPs) no ambiente marinho representa uma grande ameaça para todo o ecossistema, dado que o plástico constitui cerca de 80 a 85% do lixo marinho. A identificação de microplásticos é essencial para entender a extensão dos impactos da atividade humana no meio ambiente e tomar medidas adequadas para mitigar os seus impactos negativos. O objetivo desta dissertação é desenvolver e implementar um sistema *in situ* capaz de identificar polímeros através da quantidade de radiação no infravermelho próximo (NIR) que os mesmos absorvem. Para isso, foi desenvolvido um dispositivo de dimensões reduzidas (passível de ser integrado num chip), baixo consumo energético e baixo custo, baseado num arranjo de 4 fontes de luz (LEDs), 4 filtros óticos e um foto-detetor. O método de identificação adotado, consiste na avaliação dos valores máximos e mínimos obtidos através da racionalização dos valores lidos pelo sensor (resultado da absorção seletiva das amostras à radiação). Os resultados obtidos não foram os expectáveis, pois foram feitos testes em 2 plásticos, o polietileno de alta densidade (HDPE) e o tereftalato de polietileno (PET), e apenas o HDPE foi identificado na totalidade dos testes. A implementação de um sensor ótico de transmissão para a identificação de plásticos mostra-se promissora no entanto, nesta fase ainda existem muitos problemas técnicos a resolver.

Palavras-Chave: microplásticos, sensor ótico, medição da transmissão, NIR, HDPE

Abstract

In recent years, the presence of plastics and microplastics (MPs) in the marine environment poses a major threat to the entire ecosystem, given that plastic constitutes about 80 to 85 % of marine litter. The identification of microplastics is essential to understand the extent of the impacts of human activity on the environment and to take appropriate measures to mitigate their negative impacts. The aim of this dissertation is to develop and implement an in-situ system capable of identifying polymers based on the amount of near-infrared (NIR) radiation they absorb. To achieve this, a compact device (suitable for integration into a chip), with low energy consumption and low cost, was developed. It is based on an array of 4 light sources (LEDs), 4 optical filters, and a photodetector. The adopted identification method involves evaluating the maximum and minimum values obtained by rationalizing the readings from the sensor (resulting from the selective absorption of samples to radiation). The obtained results were not as expected, as tests were conducted on two plastics, high-density polyethylene (HDPE) and polyethylene terephthalate (PET), and only HDPE was identified in all of the tests. The implementation of an optical transmission sensor for the identification of plastics shows promise, however, at this stage there are still many technical problems to solve.

Keywords: microplastics, optical sensor, transmission measurement, NIR, HDPE

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	vi
Abstract	vii
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xii
Acrónimos	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização da Dissertação	4
2 Revisão da Literatura	5
2.1 Microplásticos	5
2.2 Métodos de Identificação de Microplásticos	7
2.2.1 Métodos Visuais	8
2.2.2 Métodos Espectrométricos	8
2.2.3 Métodos Termo Analíticos	18
2.2.4 Resumo e Comparação dos Métodos	21
3 Caracterização de Polímeros com Equipamentos Laboratoriais	23
3.1 Espectroscopia de Raman	23
3.2 FTIR-ATR	32
3.3 Espectrometria NIR	39
4 Projeto, Desenvolvimento e Implementação	46
4.1 Amostras	46
4.2 Set-up do Sistema	46
4.2.1 Eletrónica do Sistema	49
4.3 Discussão dos resultados	51
5 Conclusão e Trabalho Futuro	53

Bibliografia

53

Anexos

62

Lista de Figuras

1.1	Plástico primário produzido e desperdiçado (milhões de toneladas) [8].	2
2.2	Microplásticos primários e secundários [20] [21].	6
2.3	Abundância relativa de tipos de polímeros comuns em diferentes zonas de amostragem [26].	6
2.4	Esquema da definição e classificações de MPs [24].	7
2.5	Métodos mais comuns para a identificação microplásticos na água [28].	7
2.6	Instrumentação e tipos de processos de espalhamento que podem ocorrer quando a luz interage com uma molécula.	9
2.7	a. Diagrama <i>Jablonski</i> a representar o espalhamento de <i>Rayleigh</i> , <i>Stokes</i> e <i>Anti-Stokes</i> ; b. Representação espectral do espalhamento de <i>Rayleigh</i> , <i>Stokes</i> e <i>Anti-Stokes</i>	10
2.8	Instrumentação da Espectrometria IV e exemplo de espectro obtido com as diferentes ligações características representadas.	12
2.9	Representação esquemática de um sistema ATR-FTIR.	14
2.10	Onda evanescente resultante da reflexão total interna.	15
2.11	Representação esquemática de um sistema fotoacústico.	15
2.12	Esquemática da técnica SEM-EDS.	17
2.13	Exemplo de um SEM/EDS de partículas microplásticas no intestino de um peixe do Oceano Pacifico [66] e configuração de um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X [65].	18
2.14	Pirograma típico de 11 polímeros alvo [69].	19
2.15	Configuração de um sistema Pirólise-CG/EM [70].	20
2.16	Tabela resumo de metodologias para identificação de MPs [46] [71].	21
3.17	Fotografias de amostras dos detritos recolhido na praia para a análise em espectrografia Raman.	24
3.18	Resultados dos espectros Raman das <i>pellets</i> (continuação).	25
3.19	Resultados dos espectros Raman do “lixo” recolhido na praia (continuação).	26
3.20	Método escolhido para identificação dos MPs.	26
3.21	Espectros filtrados Raman obtidos das <i>pellets</i>	27
3.22	Espectros de Raman do “lixo” obtidos com os 3 comprimentos de onda selecionados.	29
3.23	Proposta de dispositivo para a técnica Raman.	30
3.24	Resultados FTIR-ATR obtidos.	32
3.25	Método proposto para identificação dos MPs	34
3.26	Análise dos resultados FTIR-ATR obtidos.	36
3.27	Proposta de dispositivo para a técnica de FTIR-ATR.	38
3.28	Resultados da espectrometria NIR obtidos.	39
3.29	Método proposto para identificação dos MPs.	41

3.30	Resultados da espectrometria com os comprimentos de onda escolhidos.	41
3.31	Fluxograma do algoritmo adotada para a identificação dos plásticos com os valores máximos e mínimos dos rácios.	43
3.32	Proposta de dispositivo para a técnica espectrometria NIR.	44
4.33	Amostras utilizadas para teste do sensor, onde o PET apresenta uma espessura de $50\mu\text{m}$ e o HDPE com uma espessura de $45\mu\text{m}$	46
4.34	Modo de funcionamento do sensor desenvolvido.	47
4.35	Estrutura do setup.	47
4.36	Partes do setup do sistema.	48
4.37	Encapsulamento do sistema.	48
4.38	Fotografia do setup utilizado.	49
4.39	Funcionamento da eletrónica do sistema.	50
4.40	Esquemático dos passos seguidos nos testes realizados, sendo que ligar o LED e ler valor REF é feito 4 vezes, uma para cada LED. Também Ligar o LED e registar valor VP é feito 4 vezes.	50
5.41	Fotografias das amostras usadas para a espectrometria NIR e ATR-FTIR.	62

Lista de Tabelas

1.1	Plásticos mais comuns no oceano, aplicação mais comum e o tempo de decomposição do plástico no oceano.	2
3.2	Intervalo de valores dos filtros escolhidos para distinção dos MPs.	27
3.3	Valores obtidos do integral de cada um dos 3 filtros para cada gráfico de plástico.	27
3.4	Nomenclatura dos Rácios para espectroscopia de Raman	28
3.5	Resultados e valores máximos e mínimos dos rácios para espectroscopia de Raman.	28
3.6	Rácios necessários para distinguir e/ou identificar cada polímero para espectroscopia de Raman.	29
3.7	Resultados e valores máximos dos rácios do "lixo".	29
3.8	Tipos de polímero que as amostras de "lixo" correspondem.	30
3.9	Proposta de orçamento para a proposta de dispositivo para a técnica de Raman.	31
3.10	Picos característicos em ATR-FTIR para vários tipos de MPs segundo [73]	34
3.11	Nomenclatura dos Rácios para FTIR-ATR.	36
3.12	Resultados e valores máximos dos rácios para FTIR-ATR.	37
3.13	Rácios necessários para identificar cada polímero.	37
3.14	Valores obtidos do integral de cada um dos 4 filtros para cada gráfico de plástico.	40
3.15	Nomenclatura dos rácios.	42
3.16	Valores obtidos de cada integral para cada gráfico na zona de cada filtro.	42
3.17	Resultados e valores máximos dos rácios.	42
3.18	Rácios necessários para identificar os plásticos.	43
3.19	Proposta de orçamento para a proposta de dispositivo para a técnica de Espectroscopia NIR.	44
4.20	Resultados da variável LEITURA, obtidos nos 3 testes para os plásticos HDPE e PET.	51
4.21	Valores dos rácios, máximos e mínimos obtidos para o HDPE e PET nos 3 testes.	51
5.22	Comparação dos espectros Raman das amostras de "lixo" obtidos com uma <i>database online</i> [74].	63

Acrónimos

ATR *Attenuated Total Reflectance.*

EM Eletromagnética.

FA Fotoacústica.

FTIR *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy.*

HDPE Polietileno de alta densidade.

IV Infravermelhos.

MP Microplástico.

MPs Microplásticos.

NIR Near Infrared.

PA6 Poliamida.

PAS Espectroscopia Fotoacústica.

PAS-IR Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho.

PET Tereftalato de polietileno.

Pirólise-GC/M Cromatografia Gasosa de Pirólise com Espectrometria de Massa.

PMMA Polimetilmetacrilato.

PP Polipropileno.

PS Poliestireno.

RC resistência-condensador.

SEM-EDS Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X.

UV Ultravioleta.

VIS Visível.

1 Introdução

A presença de plásticos e microplásticos (MPs) no ambiente marinho representa uma grande ameaça para todo o ecossistema, dado que o plástico constitui cerca de 80 a 85% do lixo marinho [1][2]. Nos últimos anos, tem recebido muita atenção, pois a sua presença tem provocado um forte impacto nos oceanos, lagos, mares, rios, áreas litorais e até mesmo nas regiões polares. De acordo com uma estimativa recente, existem atualmente aproximadamente 50-75 mil milhões de peças de plástico e microplásticos no oceano e, cerca de 269 mil toneladas de poluição plástica flutuam na superfície do oceano [3]. Grande parte dos objetos que usamos no dia-a-dia são feitos de plásticos ou apresentam partes destes materiais na sua constituição. As propriedades gerais dos plásticos, aliadas ao baixo custo, são a razão que os tornam tão interessantes, visto serem:

- baratos, comparativamente com outros materiais;
- duráveis e resistentes, quer física quer quimicamente;
- leves (pouco densos);
- flexíveis ou rígidos, conforme o material e as condições de fabrico;
- facilmente coloridos e moldáveis;
- bons isoladores térmicos e elétricos;
- permitem variados *designs*, e respeitam condições de higiene e segurança.

As características acima referidas justificam a vastíssima aplicação dos plásticos na sociedade atual. Todos os plásticos são feitos de polímeros, porém nem todos os polímeros são plásticos. A palavra polímeros provem do grego *poly*, que significa “muitos”, e *meros*, que quer dizer “partes”. Uma molécula de polímero é uma macromolécula composta de muitas subunidades repetidas (>3 monómeros) ligadas por covalência através de reações de polimerização. O tipo, o número e a disposição dos monómeros num polímero representa uma grande influência na aparência e nas características de cada plástico. A viscosidade, a elasticidade ou a dureza, a resistência ao calor, a humidade e a abrasão são alguns exemplos dessas características. Os plásticos mais comuns nos oceanos, por ordem crescente, são apresentados na Tabela 1.1. Os plásticos mais comuns na costa do mediterrâneo são o PE (54,5%), PP (16,5%) e PET (9,7%) [4].

Tabela 1.1: Plásticos mais comuns no oceano, aplicação mais comum e o tempo de decomposição do plástico no oceano.

Tipo de plástico	Abreviatura	Densidade (g/cm ³) [5]	Usos mais comuns usado [5]	Tempo de decomposição do plástico no oceano (em anos) [6]
Poliétileno de alta densidade	HDPE	0.94 – 0.98	Garrafas de detergentes e produtos de limpeza doméstica, pacotes de leite, sacos de supermercado, boias, etc.	10 - 500
Polipropileno	PP	0.85 – 0.92	Peças automóveis, recipientes para alimentos, louças, tampas de garrafas, palhinhas, etc.	10 - 500
Poliamida (nylon)	PA	1.13 – 1.16	Cerdas de escova de dentes, linha e redes de pesca, cordas, etc.	500 - 600
Tereftalato de polietileno (poliéster)	PET	1,38 – 1,41	Têxteis, garrafas de refrigerantes e garrafas de água, etc.	450 - 1000
Polimetilmetacrilato (acrílico)	PMMA	1,16 – 1,20	Lentes óticas, tintas, etc.	20 - 200
Poliestireno	PS	1,04 – 1,08	Pratos, talheres, estojos para discos óticos, brinquedos	50 - 500

As tendências de produção de plásticos, os dados demográficos e os padrões de uso do consumidor apontam para um novo aumento do uso de este material no futuro. Apenas 5% do material plástico foi recuperado e isso levou à sua acumulação no ambiente marinho [7].

A maior parte do plástico produzido é desperdiçado, tal como representado na Figura 1.1, onde é possível verificar, por exemplo, que 78% do HDPE produzido é desperdiçado.

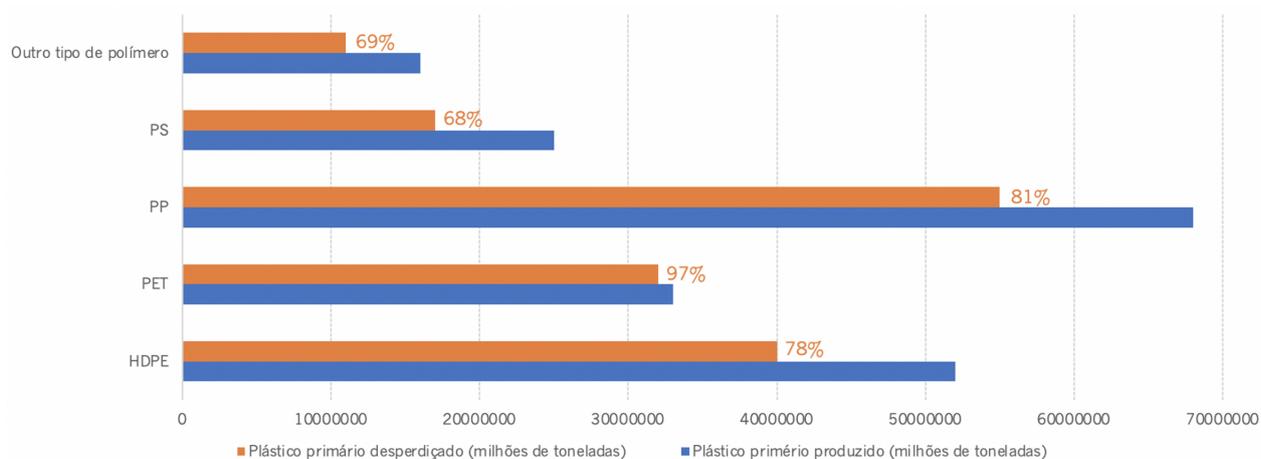


Figura 1.1: Plástico primário produzido e desperdiçado (milhões de toneladas) [8].

Embora os plásticos sejam duráveis e resistentes, as suas superfícies ficam desgastadas, produzindo numerosos fragmentos com dimensão que vão de micro a nanómetros [9][10][11]. A resistividade à degradação do plástico difere caso se encontre no mar ou em terra. No primeiro caso esta é mais elevada visto que o mar apresenta baixas temperaturas e níveis de oxigénio baixos, o que irá diminuir a degradação oxidativa induzida pela luz. No mar existe também, a possibilidade de formação de biofilme, o que resulta num processo de degradação mais lento [9]. Outros fatores que contribuem para a velocidade de degradação do plástico são o tipo de polímero, a idade, os aditivos que o mesmo apresenta e as condições ambientais (luz solar, temperatura, chuva, humidade, pH são apenas alguns exemplos [12][13]).

Diversos estudos relatam que os organismos marinhos podem absorver MPs, representando grandes consequências, pois podem acumular-se nos tecidos, servir como veículos para a disseminação de patologias e adsorver e acumular poluentes tóxicos [14]. Os MPs têm o potencial de causar vários efeitos nefastos em animais e humanos como diminuição da atividade reprodutiva, diminuição da resposta imunitária, malformação genéticas e cancro [14]. Para além disso, também reduzem o valor recreativo, estético e patrimonial de um meio ambiente. Relatórios afirmam que até o ano de 2050 haverá mais massa relativa de MPs do que de peixes nos nossos oceanos [15]. Existe uma preocupação crescente na identificação dos MPs existentes nos oceanos, pelo que, foram já desenvolvidos vários métodos de identificação que permitem conhecer a sua origem.

1.1 Motivação

As características apelativas dos plásticos acima referidas justificam o vasto uso e aplicação destes na sociedade atual. Basta pensar nos objetos que se utilizam no dia-a-dia, e na mudança da matéria prima utilizada na sua fabricação ao longo dos anos, por exemplo nos brinquedos que de madeira passou para plástico; da roupa que passou de lã, seda, linho algodão para nylon, fibra acrílica ou elastano -Lycra®e dos sacos de pano para sacos de plástico. A ONU divulgou que há 51 biliões de partículas microplásticas nos mares, 500 vezes mais do que estrelas na nossa galáxia. A dimensão do problema demonstra a importância desta temática na atualidade, a pertinência da sua investigação e a motivação pessoal e profissional para o seu estudo. Esta dissertação visa desenvolver um sistema de dimensões reduzidas, baixo consumo energético e baixo custo.

1.2 Objetivos

O objetivo desta dissertação é desenvolver e implementar um sistema *in situ* capaz de distinguir e identificar polímeros através da quantidade de radiação que os mesmos absorvem. Para isso, primeiramente, foi estudado o espectro de absorção de vários polímeros para assim se escolher os comprimentos de onda específicos das amostras. Seguidamente, foi desenhado um sistema e proposto um dispositivo passível de ser implementado num chip. Por fim, foram realizados testes com o dispositivo proposto.

1.3 Organização da Dissertação

Este trabalho é constituído por 5 capítulos:

No primeiro capítulo, *Introdução*, é apresentado o tema em estudo, os seus objetivos.

No capítulo 2, *Revisão da literatura*, é apresentado uma caracterização de MPs e feita a alusão ao estado da arte relativo à metodologia para a identificação dos mesmos.

No capítulo 3, *Caracterização de polímeros com equipamentos laboratoriais*, são apresentados e analisados testes aos espectros dos MPs testados com diferentes metodologias.

No quarto capítulo, *Projeto, Desenvolvimento e Implementação*, são analisados os diferentes elementos da tecnologia, é apresentado a descrição da metodologia de investigação adotada e são analisados os resultados evidenciados.

No quinto e último capítulo, *Conclusão e Trabalho Futuro* é elaborada uma síntese e reflexão com os pontos mais importantes e das principais limitações e é feita uma retrospectiva do trabalho, de forma a explorar possíveis melhorias no trabalho futuro.

Por fim, são apresentados diversos *Anexos* que complementam o corpo da dissertação.

2 Revisão da Literatura

2.1 Microplásticos

O plástico é catalogado na indústria plástica como um dos cinco grupos de polímeros sintéticos que também incluem fibras, revestimentos, adesivos e elastómeros (polímeros que apresentam propriedades "elásticas", ou seja, suportam grandes deformações antes da rutura) [16]. Os MPs, tal como o nome indica, são partículas de plástico (palavra de origem grega que significa "adequado à moldagem"), de tamanho reduzido. O termo "plástico" em "microplástico" refere-se não apenas à matéria sólida, mas também a quaisquer polímeros orgânicos sintéticos que não sejam derivados naturalmente. Para definir MPs são consideradas as seguintes propriedades principais:

1. Composição química - constituem materiais sintéticos com alto teor de polímeros (pois resultam da união de átomos de carbono e hidrogénio em cadeias de polímeros);
2. Estado físico - são partículas sólidas [17];
3. Tamanho da partícula - Variam de 1 μm a 5 mm de tamanho [7];
4. Solubilidade em água - insolúvel em água;
5. Degradabilidade - não são degradáveis, pois os plásticos são considerados materiais persistentes. A persistência constitui uma característica que representa a resistência contra a degradação. Apesar da sua natureza persistente, ocorre sempre algum grau de degradação embora que lentamente [18];
6. Condutividade - isolante térmico e elétrico.

No oceano os MPs diferem em tamanho, em densidade específica, na composição química, na forma e no estado de degradação [7]. Podemos encontrar partículas microplásticas em produtos de uso diário como por exemplo, esfoliantes faciais, tintas, e filamentos de roupa sintética (denominados microplásticos primários, que representam cerca de 19 a 31% dos MPs no oceano, como representado na Figura 2.2), ou a partir da quebra de fragmentos de macropolásticos sob determinadas condições ambientais (denominados microplásticos secundários, que representam cerca de 69 a 81% dos MPs no oceano, como representado na Figura 2.2) [9] [19].

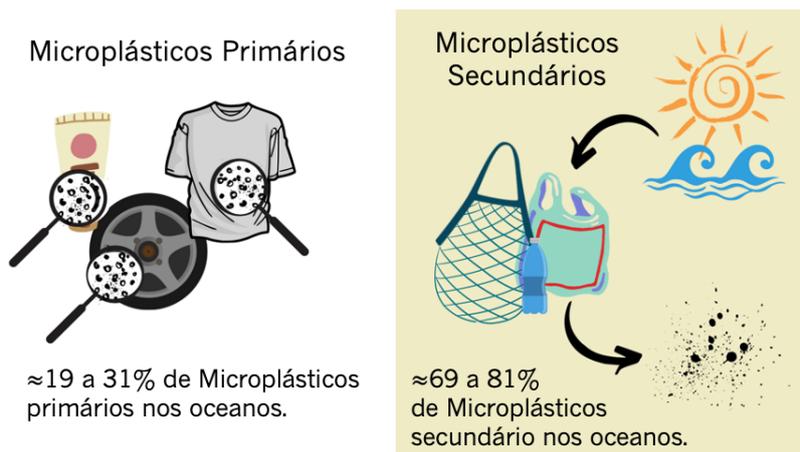


Figura 2.2: Microplásticos primários e secundários [20] [21].

As principais fontes de microplásticos de origem primária são têxteis sintéticos, pneus, poeiras derivadas de combustão de combustíveis fósseis, construção de estradas, revestimentos de embarcações, produtos de uso pessoal e pellets plásticas [22]. Segundo [23], [24], [25] e [26] os MPs mais comuns nos oceanos, por ordem decrescente, são o PE (23%), o PA (20%), o PP (13%), o Policloreto de vinila (PCV), o PS (4%) e por fim o PET. Os polímeros de PE, PP e PA são os polímeros mais abundantes nas águas superficiais. O PE, o PP, o PS e o PET são os principais tipos de polímeros nas praias e em sedimentos subtidais, como pode ser observado na Figura 2.3.

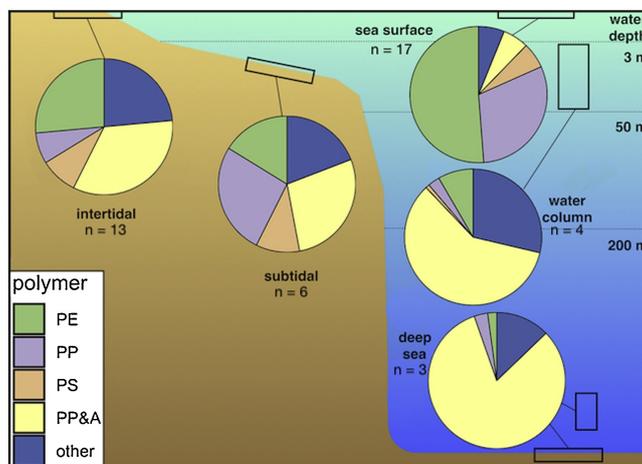


Figura 2.3: Abundância relativa de tipos de polímeros comuns em diferentes zonas de amostragem [26].

A predominância de cada tipo de polímero em cada ambiente marinho ocorre devido às suas diferentes densidades. Polímeros menos densos, como o PE, o PP e o PS são dominantes nas águas superficiais e nas praias, enquanto polímeros mais pesados como PA e PET são dominantes na coluna de água e no fundo do mar.

Assim sendo, os MP são caracterizados maioritariamente por tamanho, forma (fibras, fragmentos, filmes, esferas ou pellets), cor, tipo (composição polimérica) e origem (primário ou secundário), tanto por técnicas que averiguam se o material é um plástico, quanto pelas que identificam o polímero maioritário [27] (Figura 2.4).

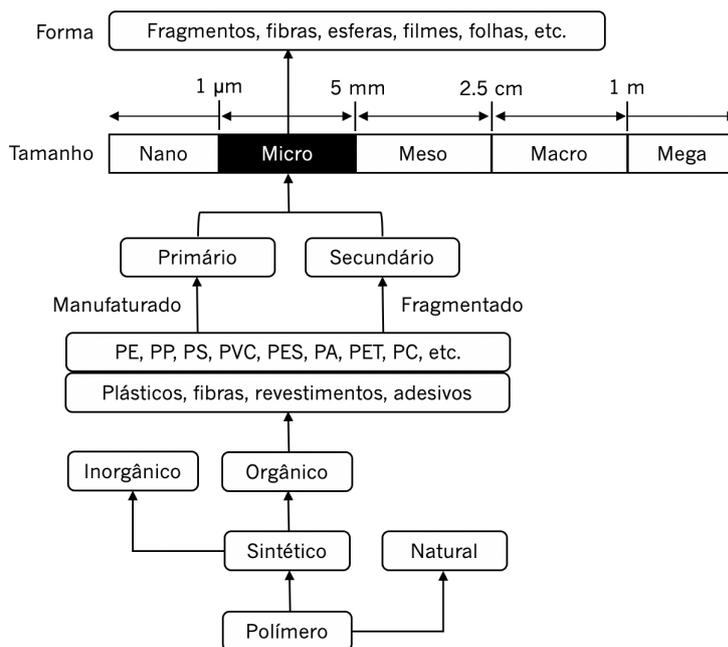


Figura 2.4: Esquema da definição e classificações de MPs [24].

2.2 Métodos de Identificação de Microplásticos

A identificação de MPs constitui uma tarefa complexa pois estes podem ter várias cores, formas, tamanhos e composições, pelo que é comum usar várias técnicas de caracterização, bem como combinar técnicas para aumentar a probabilidade da identificação correta do polímero. Na figura seguinte, são apresentados os métodos de caracterização mais comuns e a percentagem de aplicabilidade, segundo a literatura.

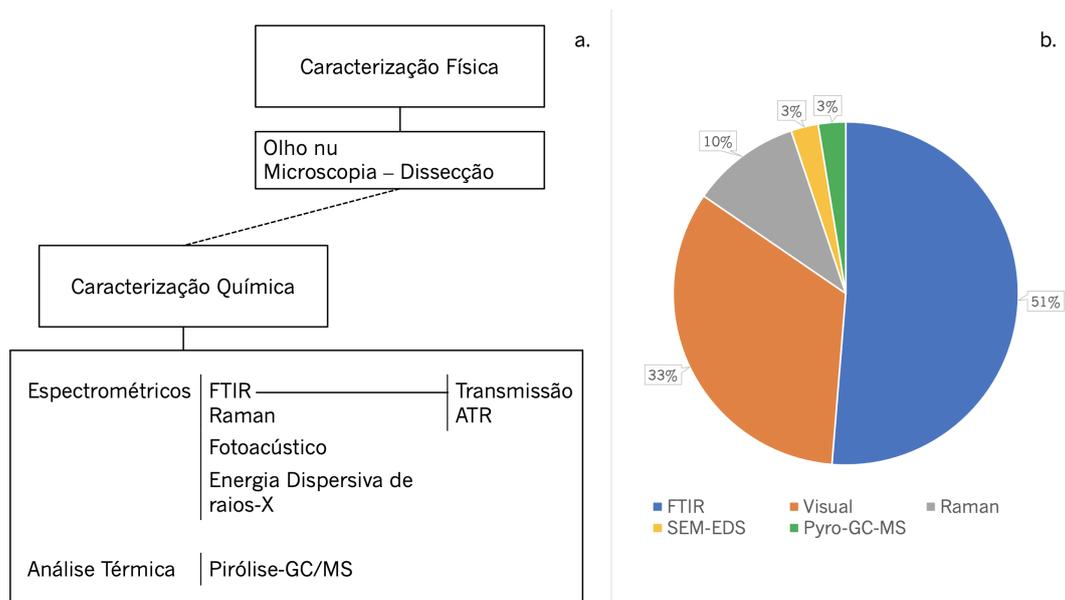


Figura 2.5: Métodos mais comuns para a identificação microplásticos na água [28].

Geralmente, a análise de MPs consiste em 2 etapas: caracterização física (ou visual) de potenciais plásticos (utilizando por exemplo, microscopia) seguida da caracterização química (com por exemplo, espectroscopia). Os métodos de identificação mais comumente encontrados na literatura são os métodos visuais que usam microscópios óticos e, os métodos químicos como a Espectroscopia de Raman, a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a Cromatografia Gasosa de Pirólise com Espectrometria de Massa (Pirólise-GC/MS), a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (SEM-EDS) e a Espectroscopia Fotoacústica. Em seguida, são abordadas as características de cada um destes métodos.

2.2.1 Métodos Visuais

De acordo com [29] a classificação visual é uma etapa obrigatória para separar e identificar MPs de outros materiais orgânicos ou inorgânicos nos resíduos das amostras. Os aspetos gerais que são usados para descrever partículas de plásticos classificados visualmente são: fonte, tipo, forma, estágio de degradação e cor das partículas [29]. Se as partículas forem de grande porte, é possível fazer-se uma inspeção visual [30]. No entanto, caso as mesmas sejam de menor porte, devem ser classificadas com um microscópio binocular de dissecação [31] (microscópio com baixo poder de ampliação e resolução que é usado para analisar pequenos objetos). É altamente recomendável analisar posteriormente as partículas classificadas visualmente por técnicas que facilitem uma identificação exata de plásticos [29][32] visto que, a qualidade dos dados produzidos pela classificação visual depende fortemente de (1) a pessoa que faz a contagem, (2) a qualidade e a ampliação do microscópio e (3) a matriz da amostra (por exemplo presença de plânton, sedimento, conteúdo intestinal). Outra desvantagem fundamental da classificação visual é a limitação de tamanho, isto é, as partículas abaixo de 500 μm não podem ser diferenciadas visualmente ou classificadas porque são difíceis de distinguir devido à sua pequena dimensão. Além disso, a classificação visual é extremamente demorada.

Em suma, mesmo uma pessoa experiente não pode distinguir inequivocamente todas as partículas plásticas de potenciais de grãos de areia, fragmentos de quitina, fragmentos de frústula de diatomácea, etc. Segundo [33] e [29] a taxa de erro de classificação visual varia de 20% a 70% e aumenta com a diminuição do tamanho da partícula.

2.2.2 Métodos Espectrométricos

A composição molecular de MPs é semelhante a uma impressão digital pois permite uma atribuição única de uma amostra a uma determinada origem de polímero.

O método espectrométrico é um método químico que se refere à interação entre a radiação eletromagnética e a matéria em função da sua frequência ou comprimento de onda. Dependendo da técnica espectroscópica e do espectro de radiação eletromagnética usado, pode ocorrer absorção, difração, espalhamento inelástico, emissão ou impedância pelos átomos da substância material. A interação da radiação com a matéria aumenta as transições de

energia interna dos átomos. Dependendo do tipo de radiação incidente, são produzidas diferentes tipos de radiação. No caso da radiação de micro-ondas os átomos giram; vibram com infravermelho (IV); ocorre excitação de um eletrão no caso da luz visível; ou sofrem ionização com radiação ultra-violeta (UV) e raio-x. Através da espectrometria é possível fazer medições quantitativas e qualitativas e definir um material em termos de concentrações da amostra, estrutura, composições químicas entre outros.

A seguir, são abordados os métodos mais comuns aplicados para a identificação de MPs.

a) Espectrometria de Raman

A espectroscopia de Raman constitui uma técnica simples de análise química não destrutiva, de superfície, de alta resolução espacial (tipicamente na faixa de 1 a 10 μm) e com capacidade de realizar medições *in situ*. É baseada no efeito Raman, identificado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Fornece informações detalhadas sobre a estrutura química, a fase e a polimorfia, a cristalinidade e as interações moleculares da amostra. O efeito Raman é fundamentado no espalhamento da luz (representado na Figura 2.6):

- Espalhamento elástico (ou espalhamento *Rayleigh*) mantém o mesmo comprimento de onda que a luz incidente e, por isso, não fornece informações úteis.
- Espalhamento inelástico (também conhecido por espalhamento de Raman) em diferentes comprimentos de onda, devido a vibrações moleculares da amostra, que dependem da sua estrutura química.

O espalhamento de Raman é cerca de um milhão de vezes menos intenso do que o espalhamento *Rayleigh* [34].

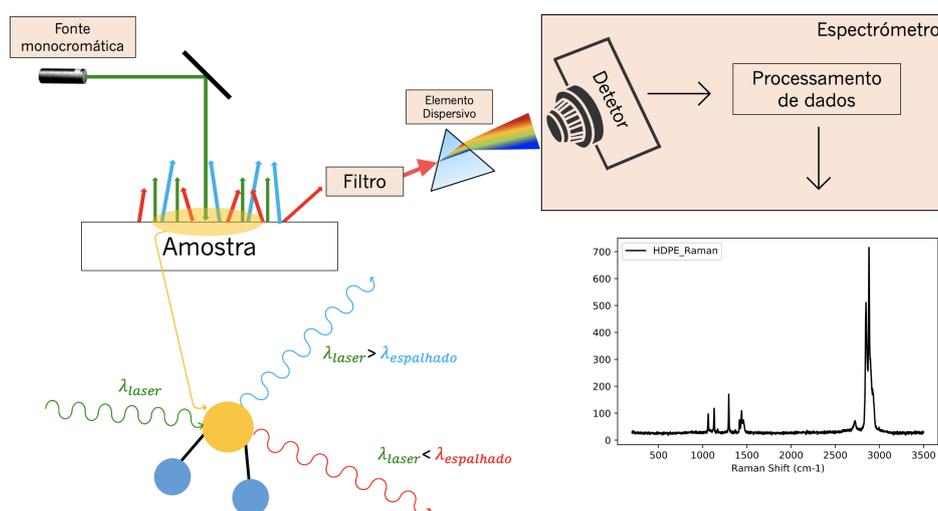


Figura 2.6: Instrumentação e tipos de processos de espalhamento que podem ocorrer quando a luz interage com uma molécula.

A interação da luz do laser monocromático de alta intensidade com as moléculas e átomos da amostra (vibracional, rotacional e outras interações de baixa frequência [35]) resulta numa diferença na frequência da luz retro espalhada em comparação com a frequência do laser incidente. Essas diferenças nas frequências (denominadas deslocamento de Raman) podem ser detetadas formando assim espectros de Raman específicos da substância.

Os fótons deslocados de Raman podem ser de energia mais alta ou mais baixa, dependendo do estado vibracional da molécula em estudo. Como representado na Figura 2.7, a radiação *Stokes* ocorre com energia mais baixa (comprimento de onda maior) do que a radiação *Rayleigh* e, a radiação anti-*Stokes* tem maior energia (comprimento de onda mais curto) no entanto, são radiações mais fracas (muitas vezes não detetáveis). O aumento ou diminuição de energia está relacionado com os níveis de energia vibracional no estado eletrônico fundamental da molécula e, como tal, a mudança Raman observada nas características de *Stokes* e anti-*Stokes* são uma medida direta das energias vibracionais da molécula.

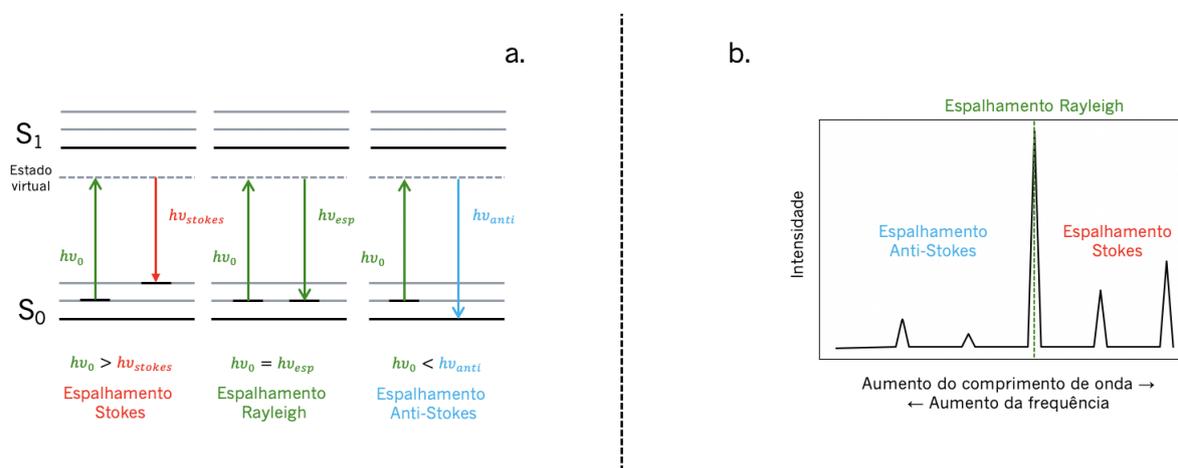


Figura 2.7: a. Diagrama *Jablonski* a representar o espalhamento de *Rayleigh*, *Stokes* e Anti-*Stokes*; b. Representação espectral do espalhamento de *Rayleigh*, *Stokes* e Anti-*Stokes*.

Geralmente, são usados para análise os picos de espalhamento *Stokes* de maior intensidade, embora, também possam ser usados os picos anti-*Stokes*.

Normalmente, um espectro Raman (onde o eixo vertical representa a intensidade da luz espalhada e o eixo horizontal o número de onda do deslocamento Raman (cm^{-1}), mais conhecido como *Shift de Raman*) é uma impressão digital química distinta para uma molécula ou material específico e, pode ser usado para identificar rapidamente o material ou para distingui-lo de outros. Como os polímeros possuem espectros de Raman característicos, a técnica pode ser aplicada para identificar polímeros em minutos, por comparação com espectros de referência. A intensidade dos picos do espectro é diretamente proporcional à sua concentração [36].

A desvantagem da espectroscopia Raman está na possibilidade de ocorrer fluorescência caso os MPs contenham resíduos biológicos, pois irão criar fluorescência, o que implica ruído, e conseqüentemente dificuldade

na análise do espectro. A fluorescência pode ser minimizada usando lasers com comprimentos de onda maiores ($\lambda > 1000$ nm). No entanto, tendo comprimentos de onda mais elevados, será obtido uma energia mais baixa do laser (segundo a equação $E = \lambda \cdot f$), o que resulta num sinal mais baixo da amostra de polímero. Por norma, é recomendado uma etapa de purificação de amostras para evitar fluorescência e, assim, se obter uma identificação clara do tipo de polímero das partículas MPs com espectroscopia Raman.

Instrumentação: A instrumentação da espectrometria de Raman consiste nestes 4 elementos, tal como é possível observar na Figura 2.6 [37]:

- Fonte de excitação: os lasers são o tipo de fonte de excitação mais comumente usada, pois são altamente monocromáticos, fornecem radiação de alta intensidade necessária para produzir espalhamento Raman de intensidade suficiente para ser medido com uma relação sinal-ruído razoável e, podem ser focalizados de forma eficiente devido à sua alta coerência. O comprimento de onda da fonte de excitação afetará a intensidade Raman, a resolução espacial, a fluorescência de fundo e danos potenciais à amostra [38];
- Filtro: é usado um filtro *notch* para eliminar o espalhamento *Rayleigh* e *anti-Stokes* [39];
- Elemento dispersivo: o elemento dispersivo para onde irá passar a restante radiação *Stokes* é usado para separar a luz policromática nos seus comprimentos de onda constituintes, por outras palavras, dispersa a luz de diferentes comprimentos de onda para obter, para qualquer comprimento de onda, uma faixa estreita, permitindo assim obter uma espectroscopia precisa [40];
- Espectrómetro: onde estão inserido os detetores e onde irá ser processada a informação, que posteriormente irá passar para o software obtendo-se, assim, o espectro de Raman.

b) Espectrometria IV

Tal como a espectroscopia Raman, a espectroscopia de IV ou infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) oferece a possibilidade de identificação precisa de MPs de acordo com seus espectros de IV característicos [41] [42] [43] [44] [45].

FTIR é a técnica mais utilizada na identificação da composição polimérica de microplásticos [28].

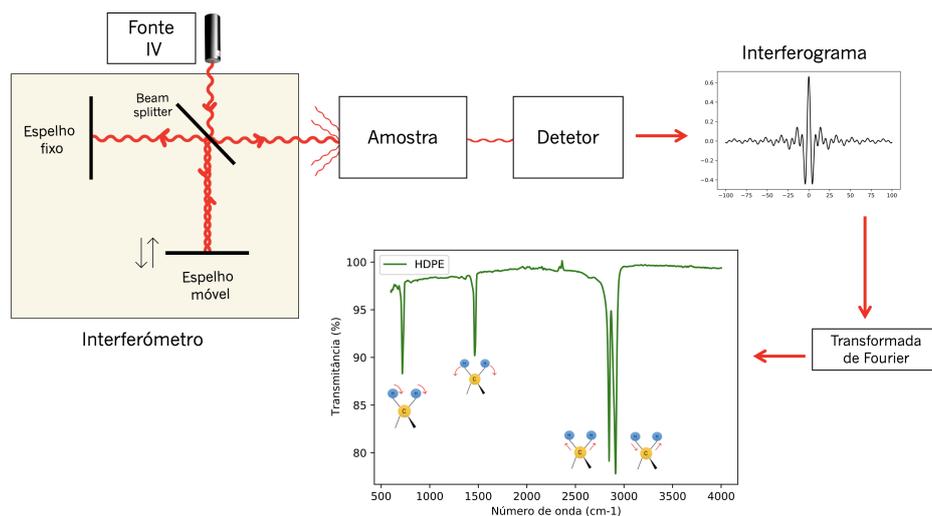


Figura 2.8: Instrumentação da Espectrometria IV e exemplo de espectro obtido com as diferentes ligações características representadas.

A espectroscopia de IV aproveita o facto da radiação IV excitar vibrações moleculares ao interagir com a amostra. As vibrações excitáveis dependem da composição da estrutura molecular de uma substância e são específicas do comprimento de onda. A energia da radiação IV que excita uma vibração específica será absorvida até uma certa quantidade, o que permite a medição de espectros IV característicos. Os polímeros possuem espectros de IV altamente específicos com padrões de banda distintos, tornando a FTIR a técnica ideal para a identificação de MPs [29].

Amostras diferentes apresentam composições diferentes, resultando em pegadas espectrais diferentes. Ao comparar o espectro das partículas alvo com os de materiais conhecidos em bibliotecas é possível identificar diretamente o tipo de polímero que compõe os microplásticos [46].

A frequência IV é geralmente expressa em unidades de número de onda (cm^{-1}), definido como o número de ondas por centímetro.

A diferença entre espectroscopia IV e FTIR reside no facto de, na primeira o interferograma (um sinal bruto) representar a intensidade da luz não como uma função do comprimento de onda mas, como uma função da posição do espelho móvel dentro do interferómetro. Como resultado, o sinal deve primeiro ser transformado em Fourier (FT) para produzir a representação mais familiar do IV de intensidade em função do número de onda. Além disso, esses espectros mostram uma relação sinal-ruído significativamente maior e, uma vez que, a escala de comprimento de onda é calibrada com um laser muito preciso, apresentam uma precisão de comprimento de onda muito maior [47].

Para a caracterização de partículas de pequeno tamanho utiliza-se microscopia FTIR. Neste contexto, é viável o uso dos seguintes modos de medição:

- O modo de **transmitância**: a radiação IV atravessa uma amostra e a radiação transmitida é medida. Neste

modo, temos a vantagem de serem produzidos espectros de elevada qualidade, no entanto, essa qualidade está muito dependente da espessura da amostra (quando menos espessa, melhor a qualidade do espectro) [40].

- O modo de **refletância**: a luz IV atravessa um cristal de um determinado material, incide na amostra e reflete, sendo medida a radiação refletida na amostra. Um exemplo muito usado é o ATR (reflexão total atenuada) que será caracterizado no ponto seguinte. Este modo tem a grande vantagem de não depender da espessura da amostra, no entanto, caso a amostra apresente mau contacto com o cristal do equipamento ou apresente um formato irregular, isso irá resultar em espectros não interpretáveis devido ao erro de refração [41].

A resolução lateral da espectroscopia FTIR é limitada pela difração. A resolução lateral refere-se à capacidade de distinguir pequenas diferenças na composição ou distribuição de materiais numa amostra na direção perpendicular à superfície da amostra. Ou seja, capacidade do instrumento de mapear ou analisar detalhes espaciais numa amostra (quanto menor o valor da resolução, melhor será o espectro [48]). Contrariamente com a espectroscopia Raman, as amostras devem ser secas pois a água absorve fortemente a radiação IV. É também difícil a medição de partículas pretas devido à alta absorção de IV.

Instrumentação A instrumentação de FTIR de modo transmitância, como é possível confirmar na Figura 2.8, consiste em 4 elementos principais:

- Fonte de excitação IV;
- Interferómetro de Michelson. Tipicamente interferómetro de Michelson consiste em dois espelhos perpendiculares (um espelho fixo e outro móvel) e um divisor de feixe (usado para transmitir, neste caso, metade da radiação e refletir a outra metade). O interferómetro de Michelson é usado para dividir um feixe de luz em dois, de modo que os caminhos dos dois feixes sejam diferentes. Em seguida, os dois feixes são recombinados no divisor de feixes e conduzidos para a amostra.
- Detetor IV;
- Bloco de processamento de dados onde é feita a Transformada de Fourier.

c) FTIR-ATR

FTIR-ATR é um método para sensores *in-situ*, com tecnologia de baixa potência, tamanho pequeno e longa vida útil. ATR significa reflexão total atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*) e tornou-se a técnica padrão para a medição de espectros FTIR com alta precisão em menos de um minuto.

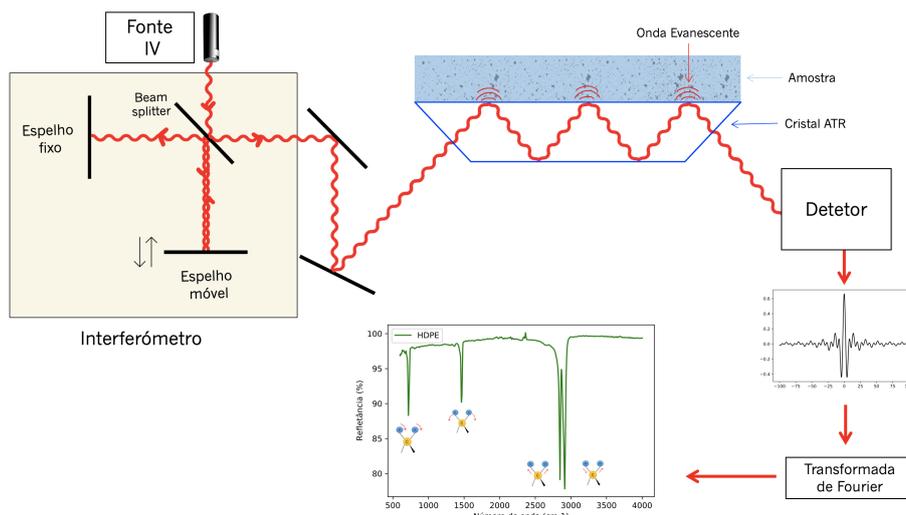


Figura 2.9: Representação esquemática de um sistema ATR-FTIR.

Ao contrário do modo de transmissão, o modo de refletância ATR não requer a etapa de preparação da amostra para MPs espessos e opacos. Neste método são detetáveis MPs tão pequenos quanto o diâmetro da abertura do feixe do laser IV (por exemplo, $10 \mu\text{m}$) [49].

Esta técnica utiliza a propriedade de reflexão interna total de um cristal de alto índice de refração que, quando atravessado por um feixe IV, resulta numa onda evanescente. Os materiais cristalinos mais comuns são o germânio (Ge), silício (Si) e sulfeto de zinco (ZnS). O índice de refração tem de ser superior ao da amostra, pois como é possível confirmar pela equação 2.1, se o índice do cristal fosse maior que o da amostra seria matematicamente impossível, pois a solução de $\arcsin(n)$, $n > 1$ não seria um número real mas complexo [50] [51].

$$n_{amostra} = n_{cristal} \cdot \sin(\alpha_{critico}) \iff \alpha_{critico} = \arcsin\left(\frac{n_{amostra}}{n_{cristal}}\right) \quad (2.1)$$

A reflexão total do feixe IV no elemento de reflexão interna ocorre graças à inclinação da luz incidente que está acima do ângulo crítico (que corresponde ao valor mínimo para que ocorra reflexão total da luz) e, depende do índice de refração do material, tal como é possível confirmar pela equação 2.1. A amostra é colocada diretamente sobre a superfície do cristal (sob boas condições de contacto) para que possa absorver a onda evanescente que penetra nele entre $0,5$ e $2 \mu\text{m}$ [52].

A onda evanescente é uma pequena fração de luz que se estende para a amostra, resultado da interação desta com a luz incidente. Quando uma onda não se pode propagar regularmente na amostra, esta concentra-se nas proximidades do ponto de reflexão total e começa a decair exponencialmente. Em áreas onde a amostra está em contacto com a onda evanescente são absorvidas partes específicas do feixe IV com base na composição da amostra. A luz IV totalmente refletida não possui as partes absorvidas e, portanto, é atenuada, o que justifica o nome “refletância total atenuada” (ATR) [52].

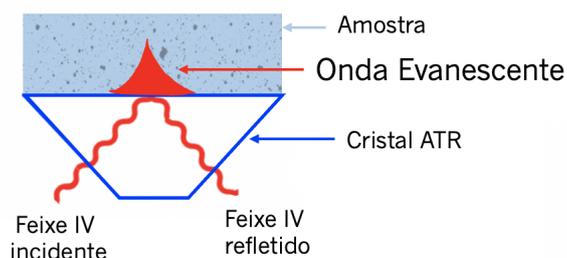


Figura 2.10: Onda evanescente resultante da reflexão total interna.

Instrumentação: A instrumentação do sistema ATR é semelhante ao de FTIR por transmissão, diferindo apenas no cristal de ATR e na posição do detetor. Enquanto que no modo transmitância o detetor se encontra por baixo da amostra (para ser medida a radiação que é transmitida), no modo refletância, o detetor encontra-se posicionado com um ângulo (igual ao ângulo crítico) na parte da frente da amostra, tal como apresentado na Figura 2.9.

d) Espectrometria Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é baseada no efeito fotoacústico e, apresentou um grande avanço nos últimos anos, como uma técnica de análise de materiais e sistemas. Constitui um método possível de analisar a matéria nos 3 estados (sólido, líquido ou gasoso) [53]. O efeito fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880, mas sua aplicação à espectroscopia fotoacústica (PAS) no infravermelho (PAS-IR) só foi desenvolvida a partir de 1980. Bell observou que um som audível é produzido quando a luz do sol incide de forma intermitente sobre materiais com absorção ótica. Este efeito consiste, fundamentalmente, na conversão de energia luminosa em som (ou seja, a capacidade de um material gerar ondas acústicas após a absorção de radiação eletromagnética).

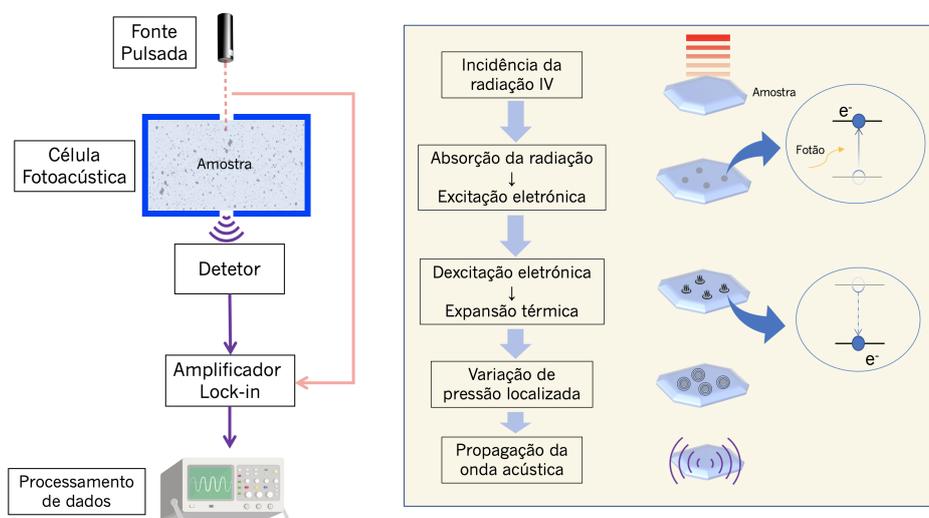


Figura 2.11: Representação esquemática de um sistema fotoacústico.

Esta conversão, tal como ilustrado na Figura 2.11, ocorre da seguinte forma: um feixe de radiação eletromagnética não estacionária (modulado ou pulsado) [54], incide e penetra na amostra e é absorvido seletivamente, dependendo do valor do coeficiente de absorção ótica da amostra [55]. Os fótons presentes no pulso eletromagnético irão excitar eletrónica e vibracionalmente os eletrões da amostra. Seguidamente, no espaço de tempo de nano segundos, irá ocorrer a desexcitação, dando-se a libertação de energia em forma de calor. Esse calor irá causar uma expansão termoelástica e emitir ondas de pressão mecânica em frequências ultrassónicas (variam entre 20k Hz até vários GHz), que se sobrepõem, formando, assim, pulsos acústicos [56] [57]. As ondas sonoras periódicas podem ser detetadas por transdutores de pressão (microfones) próximos à amostra. [58] [59]. O microfone converte a onda sonora em sinal elétrico, que é amplificado e conectado ao circuito eletrónico do sensor.

Uma geração de ondas fotoacústica eficiente depende de fatores como:

- O coeficiente de absorção ótica a amostra, em que quanto mais alto (mais próximo de 1) melhor, pois quanto mais a amostra absorve, maior será o sinal acústico de saída;
- O coeficiente de absorção térmica, quanto mais alto mais forte será a pressão acústica gerada na amostra;
- Espessura da amostra;
- Condutividade térmica;

A espectroscopia fotoacústica pode ser utilizada desde a região UV até a do IV longínquo, mas a região do IV médio (MIR - do inglês *Mid-infrared*) tem sido a mais utilizada, devido ao aperfeiçoamento na instrumentação. O PAS-IR deteta o espectro vibracional de absorção da molécula de modo indireto. Para aplicação em polímeros, constitui uma técnica poderosa pelas suas características: não-destrutiva, não-contacto e pouco sensível à morfologia da amostra [60].

A espectroscopia fotoacústica no IV tem várias vantagens no estudo de substâncias sólidas. As mais importantes são as seguintes:

- Ser necessária uma preparação mínima da amostra;
- Ser uma técnica não-destrutiva;
- Os materiais opacos são facilmente analisados.

No entanto a grande limitação, prende-se no facto dos espectros fotoacústicos serem frequentemente mais fracos do que aqueles adquiridos usando um detetor ótico em pelo menos uma ordem de magnitude (relação sinal/ruído é baixa, e de pouca sensibilidade comparado aos demais métodos) [61].

Instrumentação: Como ilustrado na Figura 2.11 um sistema de espectroscopia fotoacústica é constituído por 4 blocos:

- O sistema de excitação e o seu sistema de modulação para se obter uma fonte pulsada;
- A célula fotoacústica: uma célula acústica simples consiste numa cavidade regular bem definida, idealmente fechada, mas com uma ou mais aberturas para o detetor e fonte de excitação. A geometria da célula, as posições das janelas e do microfone e a qualidade da superfície da célula influenciam a eficiência da célula fotoacústica;
- O detetor;
- O sistema de processamento de sinal.

e) Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X Acoplado com Microscopia Eletrónica de Varredura

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é um instrumento comum usado na identificação de MPs [62]. É gerado um feixe de eletrões de alta intensidade que varre a superfície da amostra e produz imagens de alta resolução (<0,5 nm de resolução) devida à interação entre o feixe de eletrões e a amostra [63]. Podem ser identificados MPs a partir de partículas de amostra comparando as suas características de superfície [64]. Os padrões de degradação mecânica dos MPs podem ser obtidos examinando a textura da superfície, como fissuras, depressões, fraturas e flocos nos MP usando SEM. A combinação de SEM e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) pode fornecer informações sobre a composição elementar das partículas [62].

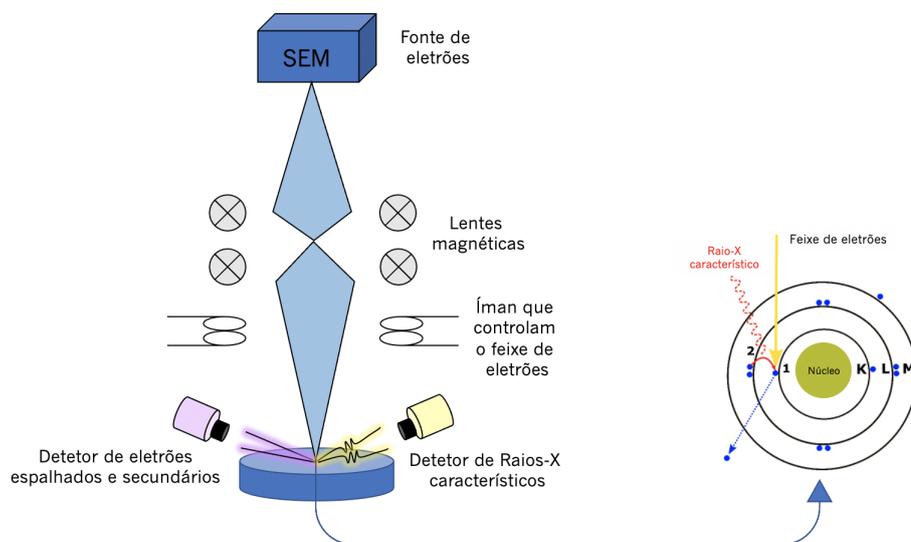


Figura 2.12: Esquemática da técnica SEM-EDS.

Nesta técnica, como ilustrado na Figura 2.12, uma fonte de elétrons de alta energia (fornecida pelo SEM) é focada na amostra, o feixe incidente pode excitar um elétron numa das camadas internas de um átomo dentro da amostra. Este elétron é ejetado do átomo, formando uma lacuna. Em seguida, um elétron das camadas externas preenche essa lacuna e liberta a diferença de energia entre a camada de energia mais alta e a camada de energia mais baixa na forma de um raio-X. Na técnica EDS são medidas a intensidade e a energia dos raios-X emitidos neste processo. Como a energia desses raios-X depende da diferença entre duas camadas atômicas e cada elemento atômico possui uma estrutura energética única, é possível determinar a composição química do material analisado [65]. A análise quantitativa de elementos em qualquer amostra requer as medições das intensidades de pico. Embora a SEM tenha sido usado com sucesso para identificação de MPs, é um método demorado na pré-preparação e observação de amostras, o que o torna inadequado para a identificação de um grande número de MPs.

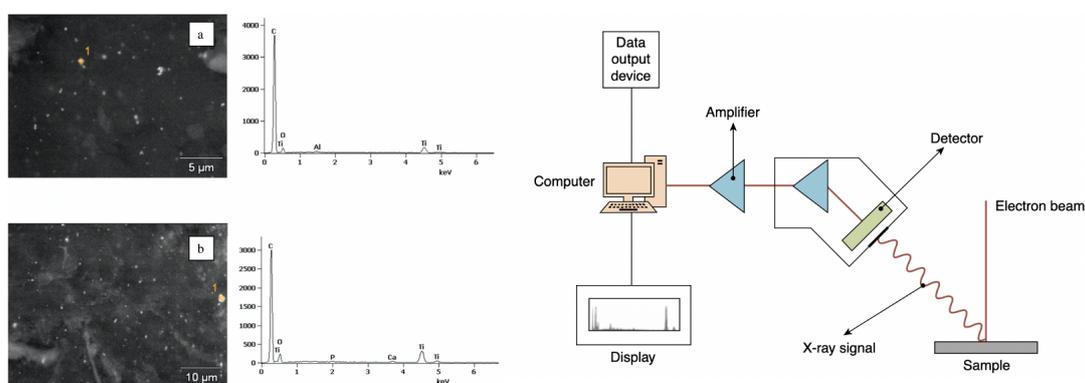


Figura 2.13: Exemplo de um SEM/EDS de partículas microplásticas no intestino de um peixe do Oceano Pacífico [66] e configuração de um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X [65].

2.2.3 Métodos Termo Analíticos

*

a) Pirólise Associada à Cromatografia Gasoso com Espectrometria de Massa

A Pirólise associada à Cromatografia Gasosa em combinação com Espectrometria de Massa (pirólise-CG/EM) pode ser usada para avaliar a composição química de MPs através da análise dos seus produtos de degradação térmica [67]. Esta abordagem analítica já é usada após a extração e classificação visual de MPs de sedimentos. A pirólise de polímeros resulta em pirogramas característicos, que facilitam a identificação do tipo de polímero (Figura 2.14). A composição dos MPs é, então, identificada comparando os seus produtos de combustão característicos com pirogramas de referência de amostras de polímeros virgens conhecidas [68] [67]. Se uma etapa de dessorção

térmica precede a pirólise final, os aditivos plásticos orgânicos podem ser analisados simultaneamente durante as execuções de pirólise-CG/EM [67]. Embora este método permita uma boa identificação do tipo de polímero, tem a desvantagem das partículas precisarem de ser colocadas manualmente no tubo de pirólise. Como apenas as partículas com certo tamanho podem ser manipuladas manualmente, isso resulta numa limitação do tamanho das partículas analisadas. Além disso, a técnica permite apenas a análise de uma partícula individualmente por análise e, portanto, não é adequada para processar grandes quantidades de amostras. Acresce como desvantagem o facto de se tratar de um método destrutivo.

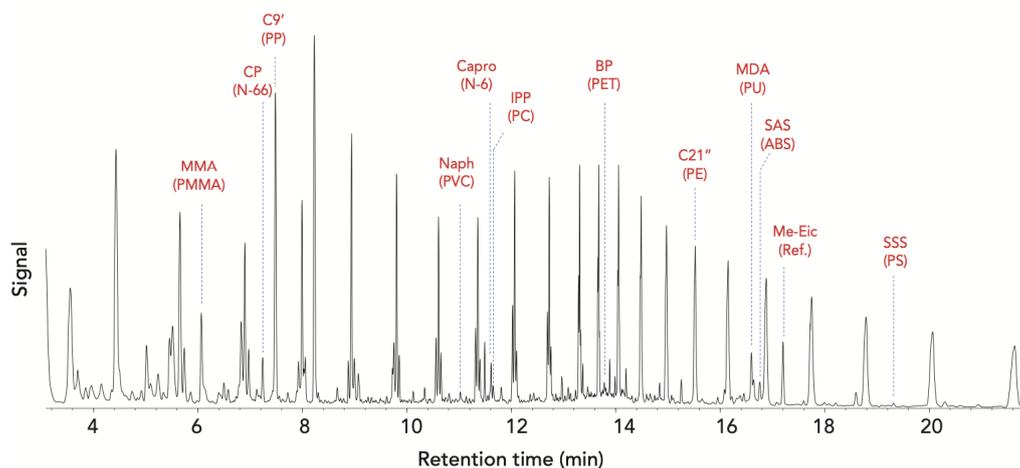


Figura 2.14: Pirograma típico de 11 polímeros alvo [69].

Instrumentação: Como ilustrado na Figura 2.15 a pirólise-CG/EM funciona através da combinação de 3 técnicas:

1. Pirólise: é a quebra de ligações químicas usando energia térmica, produzindo então componentes menores. Este processo requer temperaturas elevadas e uma atmosfera inerte;
2. Cromatografia gasosa: técnica que separa os componentes através de um gás;
3. Espectrometria de massa: técnica usada para detetar as moléculas específicas.

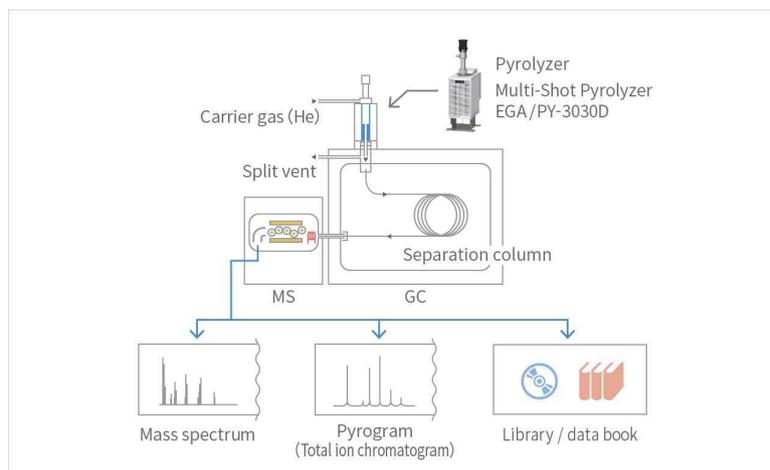


Figura 2.15: Configuração de um sistema Pirólise-CG/EM [70].

2.2.4 Resumo e Comparação dos Métodos

Para concluir, na Tabela 2.16, resumem-se as principais características dos vários métodos apresentados.

Figura 2.16: Tabela resumo de metodologias para identificação de MPs [46] [71].

Método	Princípio	Vantagens	Desvantagens
Método visual	As amostras preparadas são identificadas diretamente com microscópios óticos	+ Análise rápida, fácil e económica; + Identifica forma, tamanho e cor.	- Possível deteção de falsos positivos; - Insuficiente informação sobre a composição do plástico; - Limitação de tamanho superior a 500 μm ;
FTIR	Mede a absorção de radiação infravermelha pelos materiais, resultante das mudanças nos momentos de dipolo das moléculas.	+ Identifica a composição do polímero e aditivos orgânicos; + Método não destrutivo; + Deteta pequenas partículas de plástico ($\sim 20 \mu\text{m}$); + Alta sensibilidade para deteção de baixas concentrações de substâncias. + Menor interferência de luz dispersa ou reflexa.	- Método dispendioso; - A radiação de comprimento de onda pode ser um fator de deteção limitante; - Contaminações e aditivos podem-se sobrepor às bandas de polímero. - A água pode ser uma fonte significativa de interferência em algumas análises. - Pode haver problemas com amostras muito espessas ou opacas, pois a penetração da luz infravermelha pode ser limitada.
Espectrometria de Raman	Mede a dispersão da luz inelástica (comprimento de onda alterado) causada por mudanças na vibração molecular.	+ Identificação da composição do polímero, cargas orgânicas e inorgânicas, pigmentos ou corantes; + Deteção de pequenos MPs ($1\mu\text{m}$) e nanopartículas ($< 1\mu\text{m}$); + Método não destrutivo; + Não é limitado pela espessura ou forma da amostra analisada. + Baixa interferência da água, o que é útil em amostras aquosas.	- Método demorado; - Instrumentação dispendiosa; - Interferência com pigmentos e contaminantes, aditivos, cor e contaminantes associados; - Exige a pré-preparação da amostra; - Algumas amostras podem ser danificadas ou aquecidas durante a análise devido à absorção da radiação; - Em materiais fluorescentes, o sinal Raman pode ser mascarado pelo efeito da fluorescência.
Foto Acústico	Descreve a formação de ondas acústicas após a absorção de pulsos de luz.	+ Maior resolução espacial de até $5 \mu\text{m}$; + Método de análise em gás, líquidos, géis, etc.; + Método não destrutivo;	- Necessita de um meio de acoplamento, como água e gel de ultrassom, entre a superfície do tecido e o transdutor de ultrassom; - Interferência de fundo
FTIR-ATR	Mede a variação da luz refletida em uma interface de amostra causada pela interação da luz com a amostra.	+ Preparação simples da amostra, não requer tratamento especial; + Método não destrutivo	- Profundidade de penetração limitada, análise de camadas superficiais; - Variação da intensidade do sinal dependendo da amostra e do cristal de ATR.

Das principais técnicas no quadro apresentadas, as técnicas óticas são as mais vantajosas a nível de sinal obtido. Por essa razão, foram testadas laboratorialmente as técnicas Espectroscopia de Raman, FTIR-ATR e Espectroscopia NIR (apresentado no capítulo 3) a fim de se poder escolher a técnica mais promissora para a realização de um sensor.

3 Caracterização de Polímeros com Equipamentos Laboratoriais

Para testar os conceitos Raman, ATR e a espectrometria NIR, foram realizadas experiências laboratoriais com o fim de provar estes conceitos físicos na identificação de MPs e concluir acerca da técnica mais viável para a implementação de um sensor de identificação de MPs *in situ*.

3.1 Espectroscopia de Raman

Para se obter os espectros de Raman foram utilizado um espectrómetro de Raman da *Horiba LabRAM HR Evolution*, e o *software LabSpec 6*. O *LabSpec 6 Spectroscopy Suite* da *HORIBA Scientific* fornece uma plataforma de software intuitiva e poderosa para imagens e espectroscopia por Raman, bem como outras técnicas. Oferece funcionalidade completa e versátil para a aquisição, o processamento, a análise e exibição de dados, além de soluções flexíveis de automação. Para a aquisição dos dados foi utilizado um laser de 532 nm (verde) e uma objetiva de x100.

Procedimento

Foram colocadas as amostras de MPs sobrepostas num pedaço de fita cola preta na platina do microscópio. Foi escolhida a cor preta pois esta absorve a luz, não formando luminescência, e por isso, não interferindo com os resultados. Seguidamente, com o auxílio da câmara do microscópio *Horiba LabRAM HR Evolution* foram detetado os plásticos, procurando sempre encontrar a parte mais elevada e plana destes, dado que quanto mais plana a superfície da amostra for, menor será a dispersão da luz, e conseqüentemente, melhores resultados obtidos. Após isso, com *LabSpec 6*, foram analisados os espectros dos MPs.

Amostras

Foram realizados testes em *pellets* de PP, PS, PET e HDPE e em “lixo” recolhido na praia de Esposende. Foram testados polímeros virgens (*pellets*) para que fosse possível comparar os espectros de “lixo” recolhido com os espectros “puros” e, assim, retirar conclusões sobre a sua composição. O “lixo” é composto por amostras plásticas desconhecidas e deterioradas. Na Figura 3.17 encontram-se fotografias das amostras, onde a Amostra 1 é um plástico duro de origem desconhecida; a Amostra 2 é um pedaço de uma boia plástica, usualmente usada para limitar a zona de banhos; a Amostra 3 é um pedaço de uma mola de roupa; as Amostras 4 e 5 são pedaços de redes de pesca com diferentes tonalidades. As amostras recolhidas na praia não tiveram nenhum tipo de tratamento ou limpeza após a sua recolha, pois a intenção é que fossem o mais realistas possíveis.

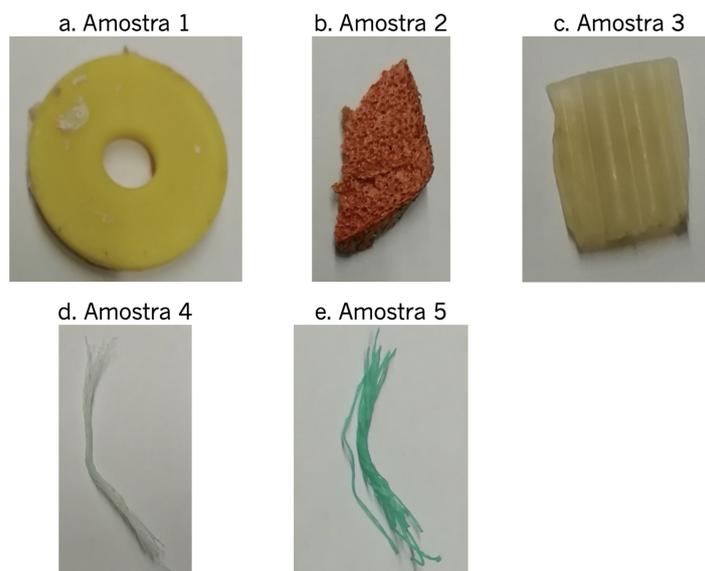


Figura 3.17: Fotografias de amostras dos detritos recolhido na praia para a análise em espectrografia Raman.

Resultados

Os resultados Raman apresentam-se em “Raman Shift” ou deslocamento Raman cuja unidade de medida é número de onda (cm^{-1}). Para transformar em comprimento de onda utiliza-se a seguinte equação:

$$\lambda[nm] = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{excitação}[nm]} - \frac{Raman\ shift[cm^{-1}]}{10^7}} \quad (3.2)$$

Onde $\lambda_{excitação}$ (nm) se refere ao comprimento de onda de excitação (neste caso, 532 nm) e *Raman shift* (cm^{-1}) ao valor do número de onda que se pretende transformar em comprimento de onda.

Abaixo estão graficamente apresentados os resultados obtidos das *pellets*.

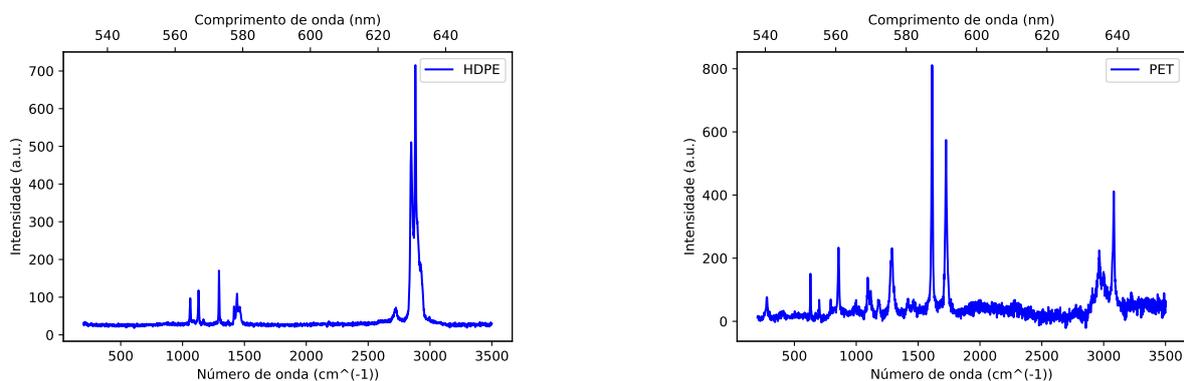


Figura 3.17: Resultados dos espectros Raman das *pellets*.

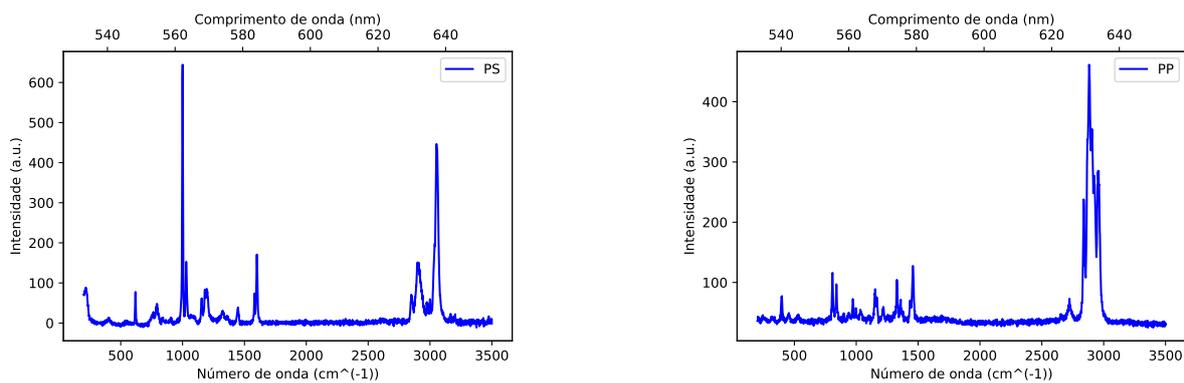


Figura 3.18: Resultados dos espectros Raman das *pellets* (continuação).

Em seguida são apresentados os resultados dos espectros Raman do “lixo” recolhido na praia.

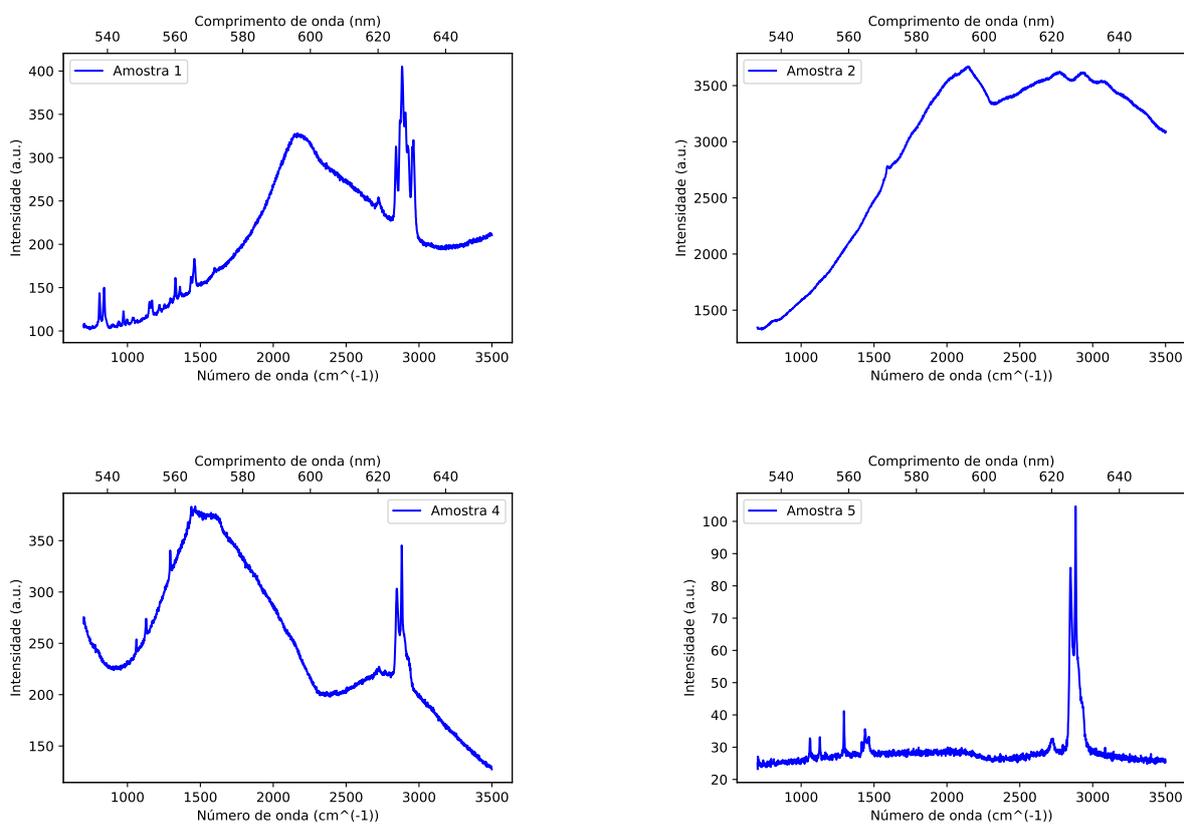


Figura 3.18: Resultados dos espectros Raman do “lixo” recolhido na praia.

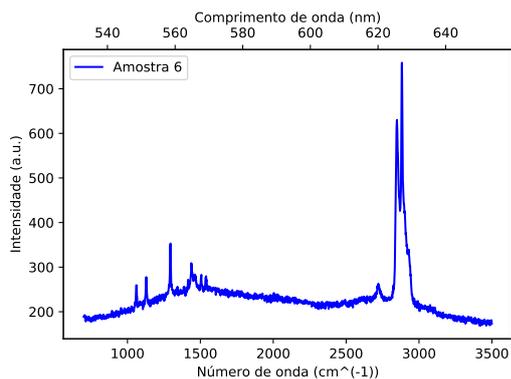


Figura 3.19: Resultados dos espectros Raman do “lixo” recolhido na praia (continuação).

Discussão dos Resultados e Conclusão

Pretende-se avaliar a viabilidade de um dispositivo de deteção que utilize apenas foto detetores e filtros óticos passa-banda, passível de ser implementado num chip. Para a distinção e possível identificação dos plásticos, tal como ilustrado na Figura 3.20, começou-se por multiplicar o espectro obtido das amostras com os filtros passa-banda, obtendo-se assim as zonas do espectro de interesse. As zonas dos espectros selecionadas foram escolhidas de acordo com os filtros encontrados no mercado para, posteriormente, se elaborar uma proposta de dispositivo. Após isso, foi calculado o integral de cada zona do espectro (emulando a resposta do foto-detetor), seguido-se o cálculo dos rácios e posterior identificação dos MPs.

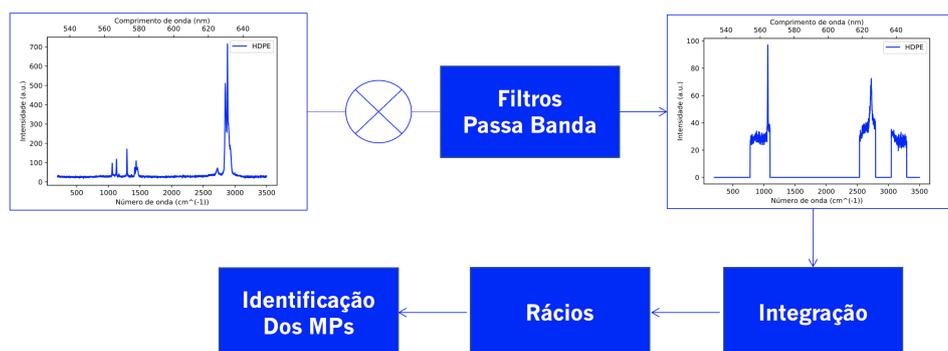


Figura 3.20: Método escolhido para identificação dos MPs.

A implementação de um dispositivo para medição de MPs pretende-se simples e de baixo custo. Para tal, identificaram-se apenas 3 zonas do espectro com largura de acordo com o *Full Width-Half Max* (FWHM) dos filtros óticos comerciais, que poderão ser medidos por foto-díodos, evitando assim a utilização de espectrofotómetro e difratómetro. Os espectros obtidos das *pellets* com os filtros passa-banda escolhidos (com comprimentos de onda de 560, 610 e 640nm com larguras a meia altura de 10 nm, como indicado na Tabela 3.2), estão representados

na Figura 3.21.

Tabela 3.2: Intervalo de valores dos filtros escolhidos para distinção dos MPs.

Filtro	CWL (nm)	FWHM (nm)
Filtro 1	560	10
Filtro 2	620	10
Filtro 3	640	10

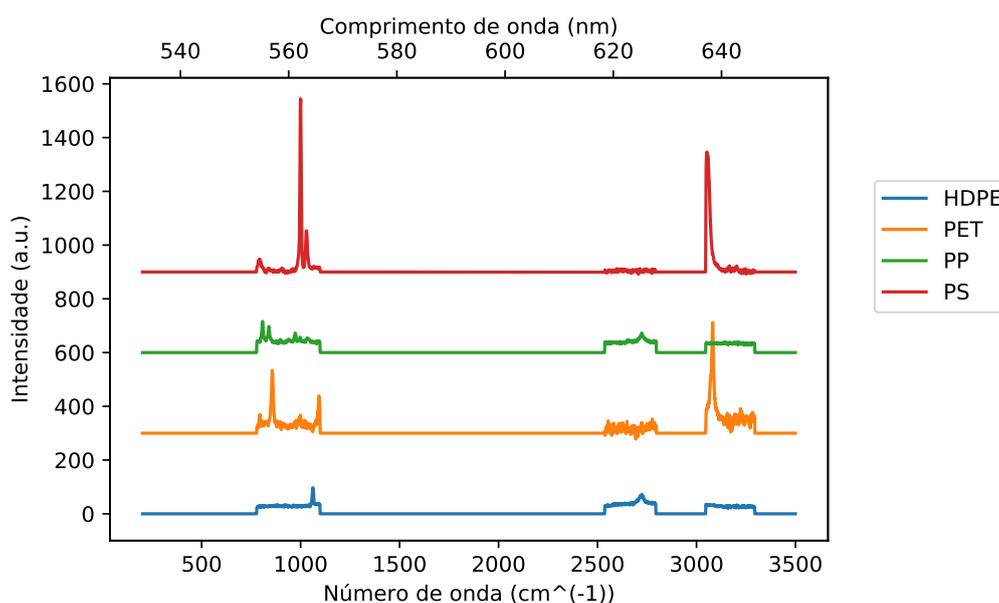


Figura 3.21: Espectros filtrados Raman obtidos das *pellets*.

Na Tabela 3.3 encontram-se os valores do integral de cada gráfico na zona de cada filtro. A distinção destes quatro MPs (HDPE, PET, PP e PS) pode ser conseguida através da elaboração de rácios entre os valores do espectro dos comprimentos de onda.

Tabela 3.3: Valores obtidos do integral de cada um dos 3 filtros para cada gráfico de plástico.

Filtro	PP	PET	HDPE	PS
Filtro 1	9900,91	13809,51	15047,26	10517,45
Filtro 2	10728,94	24149,67	13357,56	3742,21
Filtro 3	39631,69	15510,50	42687,55	11227,38

A razão da escolha da utilização de rácios reside no facto de com estes ser possível criar uma relação entre duas zonas do espectro específicos do espectro de cada MP. Assim, pode considerar-se que o rácio é uma característica própria de cada plástico. A utilização de rácios entre dois comprimentos de onda permite atenuar o efeito de

atenuação do sinal, pois espera-se que ocorra de igual forma em todos os comprimentos de onda.

A nomenclatura dos rácios é apresentada na Tabela 3.4, onde os valores da coluna e linha representam os filtros com os comprimentos de onda seleccionados. Os resultados obtidos para cada rácio em cada MP estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Nomenclatura dos Rácios para espectroscopia de Raman

Nomenclatura dos Rácios			
Denominador	Numerador		
	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3
Filtro 1		R1	R2
Filtro 2	R3		R4
Filtro 3	R5	R6	

Tabela 3.5: Resultados e valores máximos e mínimos dos rácios para espectroscopia de Raman.

Resina	R1	R2	R3	R4	R5	R6	MÁXIMO	MÍNIMO	RÁCIO
PP	1,50	1,41	0,67	0,95	0,71	1,06	1,50	0,67	R1
HDPE	0,23	0,72	4,31	3,08	1,40	0,32	4,31	0,23	R2
PET	1,29	1,78	0,77	1,37	0,56	0,73	1,78	0,56	$[R3-R1]<8$
PS	0,08	0,85	12,04	10,25	1,17	0,10	12,04	0,08	$[R3-R1]>8$
MÁXIMO	1,50	1,78	12,04	10,25	1,40	1,06			
MP	HDPE	PP	PS	PS	PET	HDPE			

Assim sendo, através da análise da Tabela 3.5, é possível constatar que através do valor máximo de cada rácio para todos os MPs é possível distingui-los. Por exemplo, obtendo os valores dos rácios R1 e identificando o valor máximo dos 4 valores obtidos, é considerado que maior valor corresponde ao HDPE, podendo assim distingui-lo dos outros 3 MPs. Para a identificação dos MPs é utilizado os valores máximos e mínimos de cada rácio para cada MP. Tal como apresentado na Tabela 3.5, depois de calculado todos os valores dos rácios, e se o valor máximo dos rácios for R1, então o MP é o HDPE, caso seja o R2, então é o PET. Na possibilidade do valor do rácio máximo ser o rácio R3, e como o rácio R3 é máximo para os MPs PP e PS, é feita a subtração entre o valor do rácio máximo e o valor do rácio mínimo (que para os MPs PP e PS correspondem ao R1). Desta forma, se o valor da subtração entre R3 e R1 for maior que 8, então o MP identificado é o PP, caso seja menor que o corresponde ao MP PS.

A Tabela 3.6 apresenta os rácios que distinguem e identificam os MPs.

Tabela 3.6: Rácios necessários para distinguir e/ou identificar cada polímero para espectroscopia de Raman.

Resina	Distinguir	Identificar
PP	R1, R6	R1
HDPE	R2	R2
PS	R3, R4	$[R3-R1]>8$
PET	R5	$[R3-R1]<8$

Esta estratégia foi testada nos espectros das amostras de “lixo”, onde, na Figura 3.22 estão representados os espectros dos detritos após a aplicação dos filtros, com o objetivo de classificar se são um destes 4 MPs ou não.

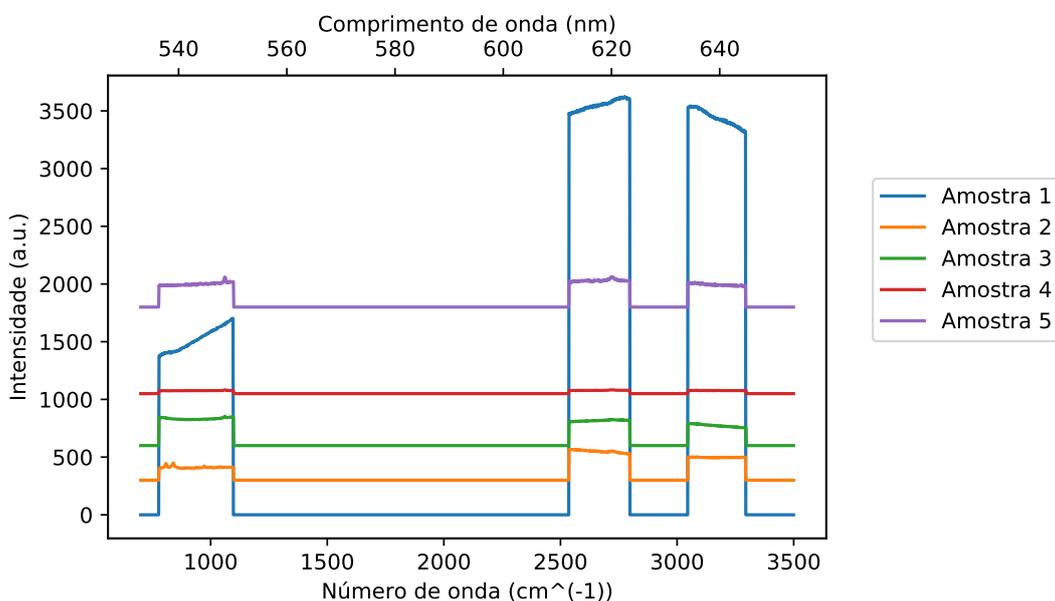


Figura 3.22: Espectros de Raman do “lixo” obtidos com os 3 comprimentos de onda selecionados.

Tal como nos espectros obtidos das *pellets*, foram também realizados os rácios das zonas do espectro analisadas das amostras de “lixo”, como ilustrado na Tabela 3.7. Foram apenas analisados os rácios R1, R2 e R3 visto que bastam esses 3 para identificar o tipo de MP.

Tabela 3.7: Resultados e valores máximos dos rácios do “lixo”.

Amostra	R1	R2	R3	MÁXIMO	MP
Amostra 1	1,33	1,05	0,75	R1	PP
Amostra 2	1,09	0,82	0,92	R1	PP
Amostra 3	1,32	2,51	0,76	R2	HDPE
Amostra 4	1,12	1,78	0,90	R2	HDPE
Amostra 5	1,25	1,92	0,80	R2	HDPE

Após o tratamento e análise dos dados, foi possível a identificação do "lixo", comparando os resultados dos valores máximo obtidos com os valores obtidos da *pellets*. Obtendo-se que a amostra 1 e 2 são PP (visto terem como valor de máximo o R1, e as amostras 3, 4 e 5 são HDPE, visto terem valor de máximo o R2, tal como apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.8: Tipos de polímero que as amostras de "lixo" correspondem.

Amostra 1	PP
Amostra 2	PP
Amostra 3	HDPE
Amostra 4	HDPE
Amostra 5	HDPE

Para comprovar que foi possível identificar os plásticos através da técnica dos rácios foi usado uma *database online* para comparar os espectros obtidos das amostras de "lixo" recolhido com os existentes nessa *database*. Após a inserção dos espectros das amostras na *database* foi possível concluir que as amostras de "lixo" correspondem aos tipos de plástico identificados, como consta no Anexo II.

Assim, através da observação dos resultados podemos concluir que é possível identificar diferentes tipos de plástico através do método de Raman.

Proposta de Dispositivo

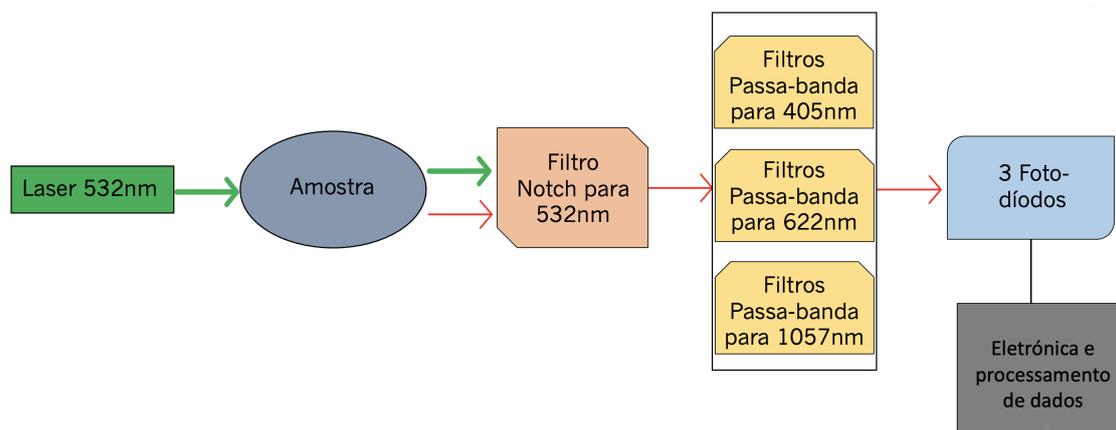


Figura 3.23: Proposta de dispositivo para a técnica Raman.

Como já exposto na secção 2.1.2.a), a instrumentação é normalmente composta pela fonte de excitação com os respetivos filtros e elementos dispersivos necessários e o espectrómetro. Neste caso, é proposto um dispositivo sem espectrómetro, e substituir-lo com filtros óticos, foto-díodos e a caixa eletrónica de controlo e cálculo (Figura 3.23). A fonte de excitação seria um diodo laser com comprimento de onda nos 532 nm. Implementar-se-ia um

filtro ótico de *notch* para eliminar o espalhamento *Rayleigh* nos 532 nm pois, caso contrário, não seria possível obter sinal, visto que a intensidade deste é muito superior ao espalhamento Raman. Existem comercialmente filtros *notch* com comprimento de onda central em 532 nm, que são os ideais, pois não filtram os comprimentos de onda do espalhamento de Raman que se pretende detetar. Para a deteção usar-se-ia um foto-díodo com uma largura de banda que compreendessem os espalhamentos Raman de interesse. Dado que os valores dos comprimentos de onda do espalhamento de Raman são muito próximos e os foto-díodos têm largas larguras de banda, para se obter uma resposta acurada por cada comprimento de onda de interesse propõe-se acrescentar um filtro ótico passa-banda. Comercialmente existem filtros óticos com um comprimento de onda central de 560 nm; 610 nm e 640 nm. Por ultimo, seria também acrescentada a caixa eletrónica de controlo e cálculo.

Em termos de custo, um espectroscópio de bancada tem um custo que varia de 10 000 - 36 000 €. Existem já no mercado espectroscópios de Raman portáteis cujo preço varia entre 12 500 - 25 000 € [72]. Já o modelo proposto (apresentado na Tabela 3.9) teria um custo de 934,75 €. Conclui-se por fim que o modelo proposto é economicamente o mais vantajoso e possível de ser implementado *in-situ*.

Tabela 3.9: Proposta de orçamento para a proposta de dispositivo para a técnica de Raman.

Componente (referência)	Comprimento de onda central (nm)	Potência (mW)	Preço (€)	Fornecedor
Diode Laser (DJ532-40)	532	40	189,50	Thorlabs
Componente	Comprimento de onda central (nm)	Full Width-Half Max - FWHM (nm)	Preço (€)	Fornecedor
Filtro notch (Techspec OD6)	532	17	479	Edmund Optics
Filtro passa banda (560nm CWL, 10nm FWHM, 12.5mm Mounted Diameter)	560	10	85	Edmund Optics
Filtro passa banda (610nm CWL, 10nm FWHM, 12.5mm Mounted Diameter)	610	10	85	Edmund Optics
Filtro passa banda (640nm CWL, 10nm FWHM, 12.5mm Mounted Diameter)	640	10	85	Edmund Optics
Componente	Comprimento de onda central (nm)	Largura de Banda	Preço (€)	Fornecedor
Foto-díodo (BPW 21)	550	350 -820	11,25	Mouser
Total			934,75 €	

Este dispositivo poderia ainda ser implementado num *chip*, para identificação de MPs, dados os filtros óticos poderem ser fabricados em filmes finos, permitindo a miniaturização do dispositivo para as dimensões necessários num *chip*.

3.2 FTIR-ATR

Para obtermos os espectros de ATR foi utilizado um espectrômetro da *Jasco* com um *range* de 600 a 4000 cm^{-1} (2500 a 16666.67 nm), que correspondem ao IV médio (MID- do inglês *mid-infrared*).

Procedimento

As amostras foram colocadas diretamente no cristal do espectrômetro. O *software* do espectrômetro fornece diretamente o espectro da amostra.

Amostras

As amostras utilizadas foram *pellets* de HDPE, PA6, PET, PMMA, PP e PS. No Anexo I encontram-se fotografias das amostras.

Resultados

Os resultados obtidos, apresentados em número de onda (cm^{-1}), estão representados na Figura 3.24. Para transformar em comprimentos de onda (nm) é necessário fazer o inverso e multiplicar por 10^6 , como demonstrado na equação 3.3:

$$\lambda[nm] = \frac{10^7}{\tilde{\nu}[cm^{-1}]} \quad (3.3)$$

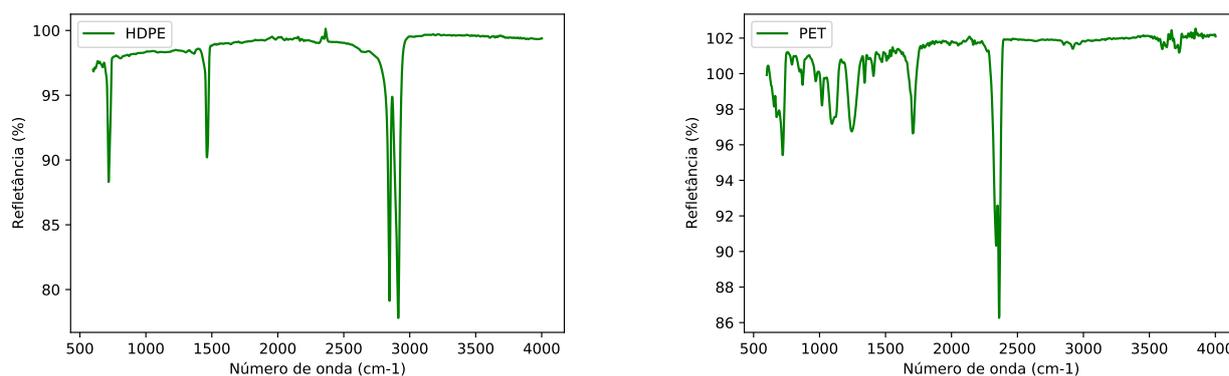


Figura 3.24: Resultados FTIR-ATR obtidos.

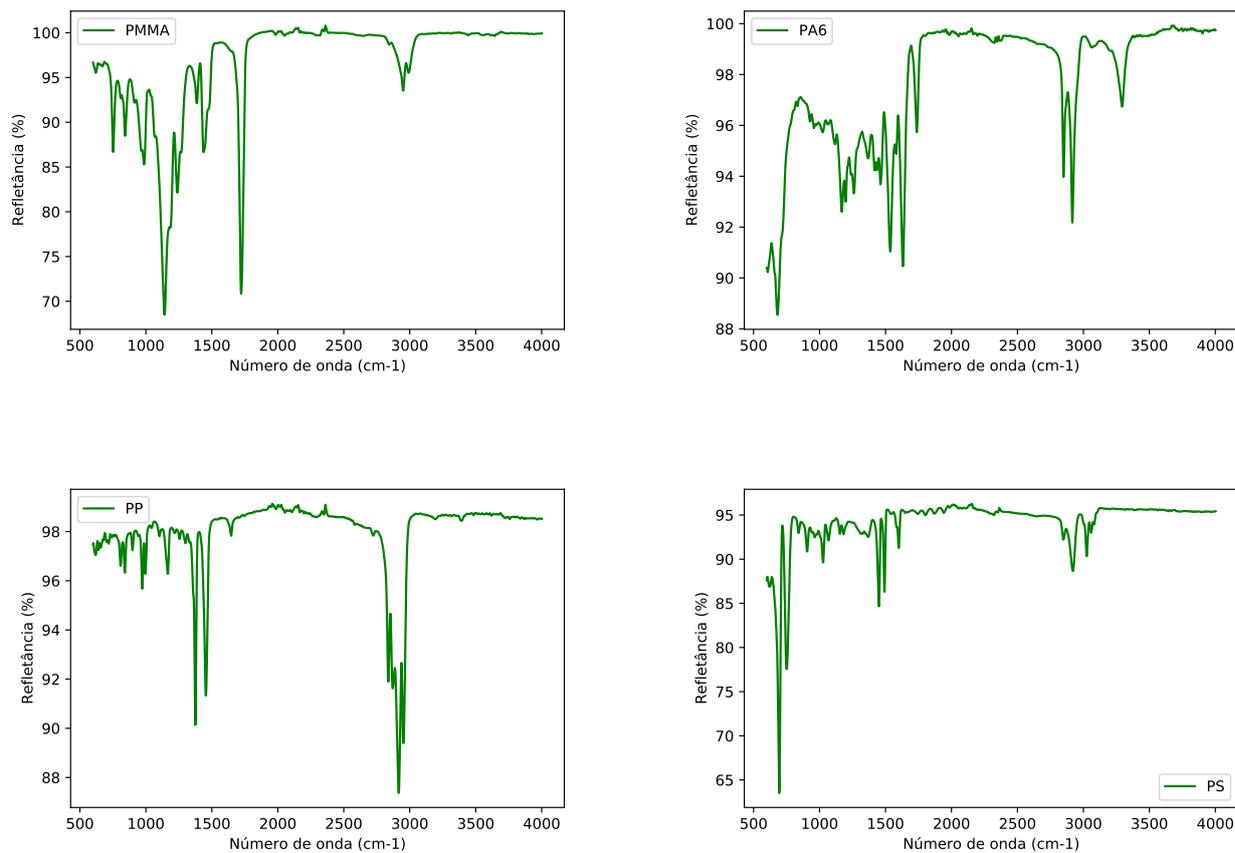


Figura 3.24: Resultados FTIR-ATR obtidos (continuação).

Discussão de Resultados e conclusão

O método escolhido para a distinção e possível identificação dos MPs, tal como ilustrado na Figura 3.25, foi a seleção de 4 comprimentos de onda que correspondam a 4 picos característicos dos polímeros, tendo em conta a sua estrutura molecular. Seguidamente, tal como na técnica de Raman, foram calculados os rácios entre os valores das intensidades dos picos.

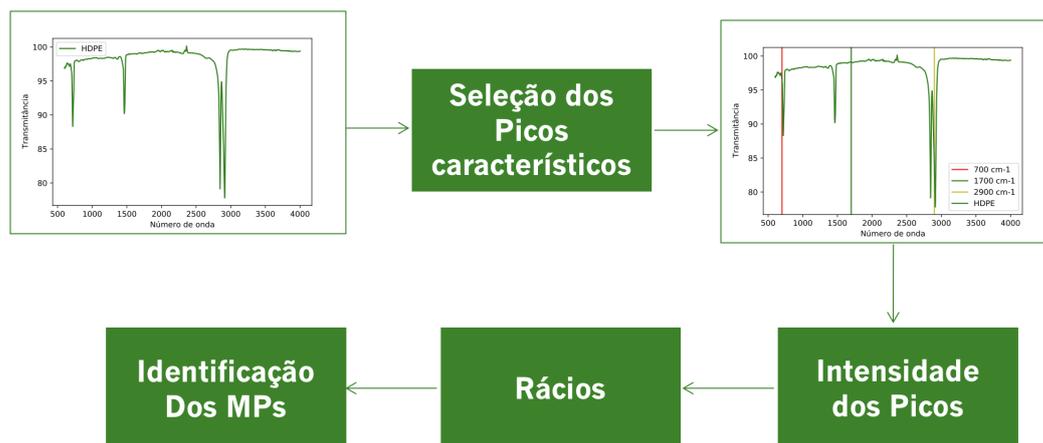


Figura 3.25: Método proposto para identificação dos MPs

Segundo [73], os picos característicos de cada MP estão representados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Picos característicos em ATR-FTIR para vários tipos de MPs segundo [73]

HDPE		PET	
$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	Vibração	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	Vibração
2915	Alongamento C–H	1713	Alongamento C=O
2845	Alongamento C–H	1241	Alongamento C–O
1472	Flexão CH ₂	1094	Alongamento C–O
1462	Flexão CH ₂	720	Flexão fora do plano do aromático CH
730	Balanço da ligação CH ₂	PA6	
717	Balanço da ligação CH ₂		
PP		3298	Alongamento N–H
$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	Vibração	2932	Alongamento CH
2950	Alongamento C–H	2858	Alongamento CH
2915	Alongamento C–H	1634	Alongamento C=O
2838	Alongamento C–H	1538	Flexão NH, Alongamento C–N
1455	Flexão CH ₂	1464	Flexão CH ₂
1377	Flexão CH ₃	1370	Flexão CH ₂

Tabela 3.10: Picos característicos em ATR-FTIR para vários tipos de MPs segundo [73] (continuação).

1160	Flexão CH, Balanço da ligação CH ₃ , Alongamento C–C	1274	Flexão NH, Alongamento C–N
997	Balanço da ligação CH ₃ , Flexão CH ₃ , Flexão CH	1199	Flexão CH ₂
972	Balanço da ligação CH ₃ , Alongamento C–C	687	Flexão NH, Flexão C=O
840	Balanço da ligação CH ₂ , Alongamento C–CH ₃	PMMA	
808	Balanço da ligação CH ₂ , Alongamento C–C, Alongamento C–CH	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	Vibração
PS		2992	Alongamento C–H
$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	Vibração	2949	Alongamento C–H
3024	Alongamento aromático C–H	1721	Alongamento C=O
2847	Alongamento C–H	1433	Flexão CH ₂
1601	Alongamento do anel aromático	1386	Flexão CH ₃
1492	Alongamento do anel aromático	1238	Alongamento C–O
1451	Flexão CH ₂	1189	Balanço da ligação CH ₃
1027	Flexão do aromático CH	1141	Alongamento C–O
694	Flexão fora do plano do aromático C–H	985	Balanço da ligação CH ₃
537	Flexão fora do plano do aromático	964	Flexão C–H
		750	Balanço da ligação CH ₂ , Flexão C=O

Com base na tabela apresentada foram escolhidos os seguintes 4 comprimentos de onda para a distinção dos MPs:

- O 694.25 cm^{-1} (14409.22 nm) que representa a flexão fora do plano do CH aromático presente na amostra de PS (representado pela linha vertical verde do gráfico da Figura 3.26) [73];
- O 1725.98 cm^{-1} (5793.81 nm), representado pela linha vertical amarela do gráfico da Figura 3.26, que é característica da ligação de alongamento do C=O existentes no PMMA [73];
- O 2911.98 cm^{-1} (3434.09 nm), pois corresponde à ligação de alongamento do C–H existentes no HDPE (representado pela linha vertical vermelha do gráfico da Figura 3.26) [73];

- O 3297.68 cm^{-1} (3032.44 nm), pois representa a ligação de alongamento N–H no PA6 [73]. Este comprimento de onda, representado pela linha vertical azul, foi escolhido para se conseguir distinguir o PA6 do HDPE.

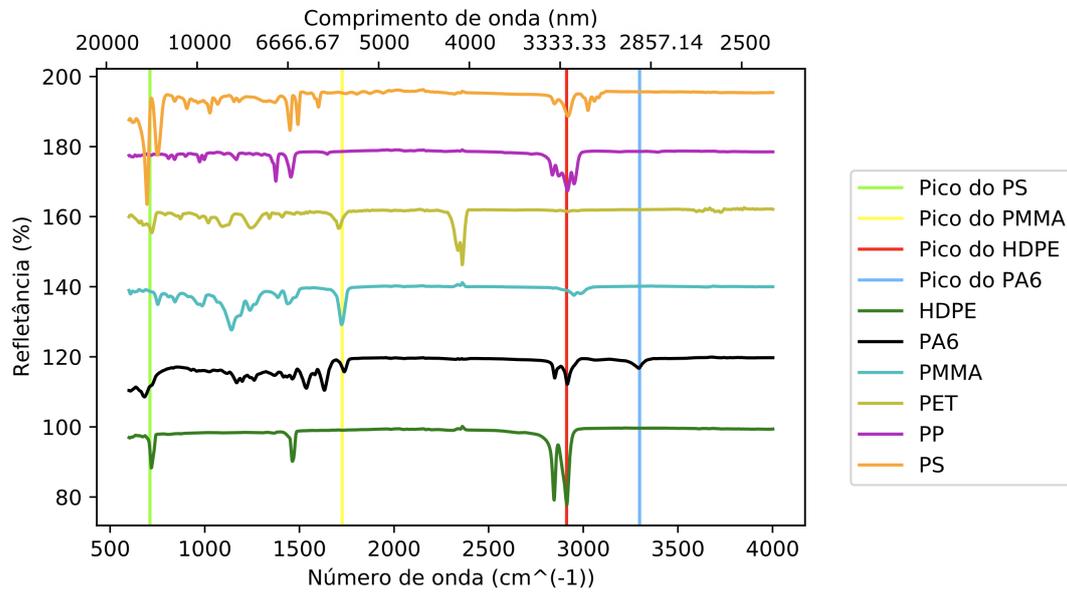


Figura 3.26: Análise dos resultados FTIR-ATR obtidos.

Após a escolha dos comprimentos de onda característicos, foi definido a nomenclatura dos rácios (Tabela 3.11) e o cálculo dos mesmos. Os valores obtidos de cada rácio para cada MP está representados na Tabela 3.12.

Tabela 3.11: Nomenclatura dos Rácios para FTIR-ATR.

Nomenclatura dos Rácios				
Denominador (cm^{-1})	Numerador (cm^{-1})			
	694	1725	2911	3297
694		R1	R2	R3
1725	R4		R5	R6
2911	R7	R8		R9
3297	R10	R11	R12	

Tabela 3.12: Resultados e valores máximos dos rácios para FTIR-ATR.

Resina	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
HDPE	1,02	0,80	1,03	0,98	0,79	1,01	1,25	1,27	1,28	0,97	0,99	0,78
PA6	1,08	1,04	1,08	0,92	0,96	1,00	0,97	1,05	1,04	0,93	1,00	0,96
PET	1,03	1,26	1,29	0,97	1,23	1,26	0,79	0,81	1,02	0,77	0,79	0,98
PMMA	0,74	1,00	1,04	1,35	1,36	1,40	1,00	0,74	1,03	0,97	0,72	0,97
PS	1,50	1,40	1,51	0,67	0,94	1,00	0,71	1,07	1,07	0,66	1,00	0,93
PP	1,01	0,90	1,01	0,99	0,89	1,00	1,11	1,12	1,12	0,99	1,00	0,89
MÁXIMO	1,50	1,40	1,51	1,35	1,36	1,40	1,25	1,27	1,28	0,99	1,00	0,98
	PS	PS	PS	PMMA	PMMA	PMMA	HDPE	HDPE	HDPE	PP	PA6	PET

Para a distinção dos MPs foi calculado o valor máximo de cada rácio para todos os MPs. Na Tabela 3.12 são apresentados resultados dos valores dos rácios máximos. Assim sendo, se por exemplo, obtendo 6 possíveis os valores dos rácios R4 e identificando o valor máximo obtido, é possível inferir que o MP é o PMMA.

Tabela 3.13: Rácios necessários para identificar cada polímero.

Polímero	Rácios
HDPE	R7, R8, R9
PA6	R11
PET	R12
PMMA	R4, R5, R6
PS	R1, R2, R3
PP	R10

Posto isto é possível concluir que é possível distinguir os MPs através da técnica de FTIR-ATR.

Proposta de Dispositivo

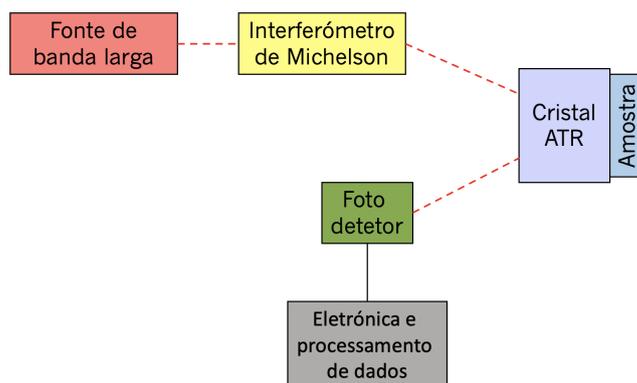


Figura 3.27: Proposta de dispositivo para a técnica de FTIR-ATR.

Como já referido na secção 2.1.2.c), a instrumentação de um dispositivo FTIR-ATR consiste num interferómetro de Michelson, no cristal de ATR, no detetor e no bloco de processamento de dados onde é feita a Transformada de Fourier. A implementação proposta consiste na utilização de lasers, fotodíodos e a respetiva eletrónica. Para esta proposta seria necessário um ou mais lasers e filtros óticos com comprimentos de onda no MIR, o que torna o dispositivo proposto mais dispendioso. No mercado não existem díodos laser com esta gama de comprimentos de onda, sendo necessário fazer por encomenda, o que se torna muito dispendioso. Tal como a fonte de excitação, também os detetores são igualmente dispendiosos, o que constitui uma limitação a este tipo de implementação. Portanto, seria monetariamente preferível utilizar um espectrómetro.

3.3 Espectrometria NIR

Para testar a espectrometria IV próximo (NIR- do inglês *Near-infrared*) onde se mediu a absorvância dos materiais foi utilizado um espectrômetro UV-2401/2501 PC com uma gama de 250-2500 nm.

Amostras

Foram utilizadas amostras de filmes finos de *pellets* feitos com uma prensa de aquecimento industrial (*George E Moore & Son Press*). No Anexo I encontram-se fotografias das amostras e o equipamento utilizado para a obtenção dos filmes finos.

Resultados

Os resultados obtidos rondaram os 2% de absorção (variando entre um mínimo de 2.04% e um máximo de 2.08%), o que não permite concluir com grande certeza sobre os espectros obtidos. Por essa razão foi realizada uma normalização dos resultados para assim ser possível concluir quais os comprimentos de onda onde há maior absorção, pois só dessa maneira é possível distinguir os polímeros. Para a normalização foi usada a Equação 3.4, onde z_i é o valor normalizado (representado nos gráficos da figura seguinte com Absorvância), x_i o valor não normalizado, min corresponde ao valor mínimo e max ao valor máximo dos resultados obtidos:

$$z_i = \frac{x_i - min}{max - min} \quad (3.4)$$

Na Figura 3.28 estão representados os resultados normalizados obtidos.

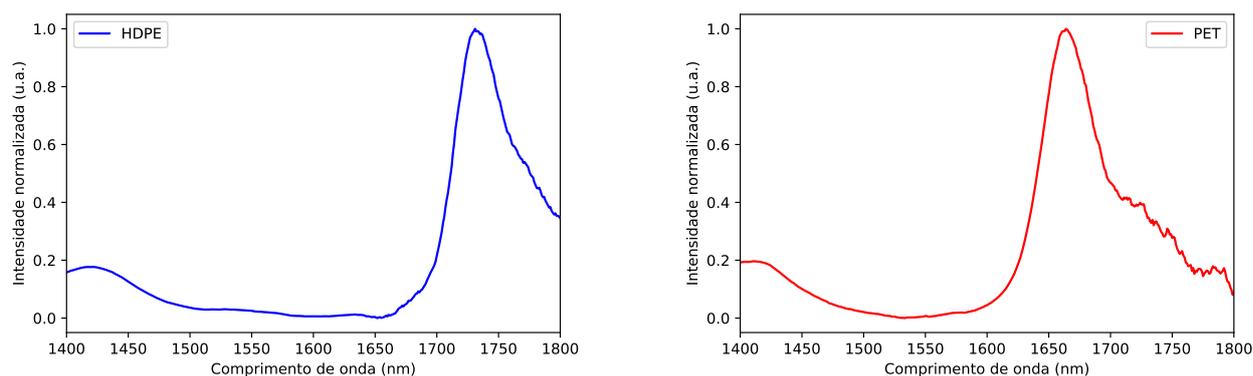


Figura 3.28: Resultados da espectrometria NIR obtidos.

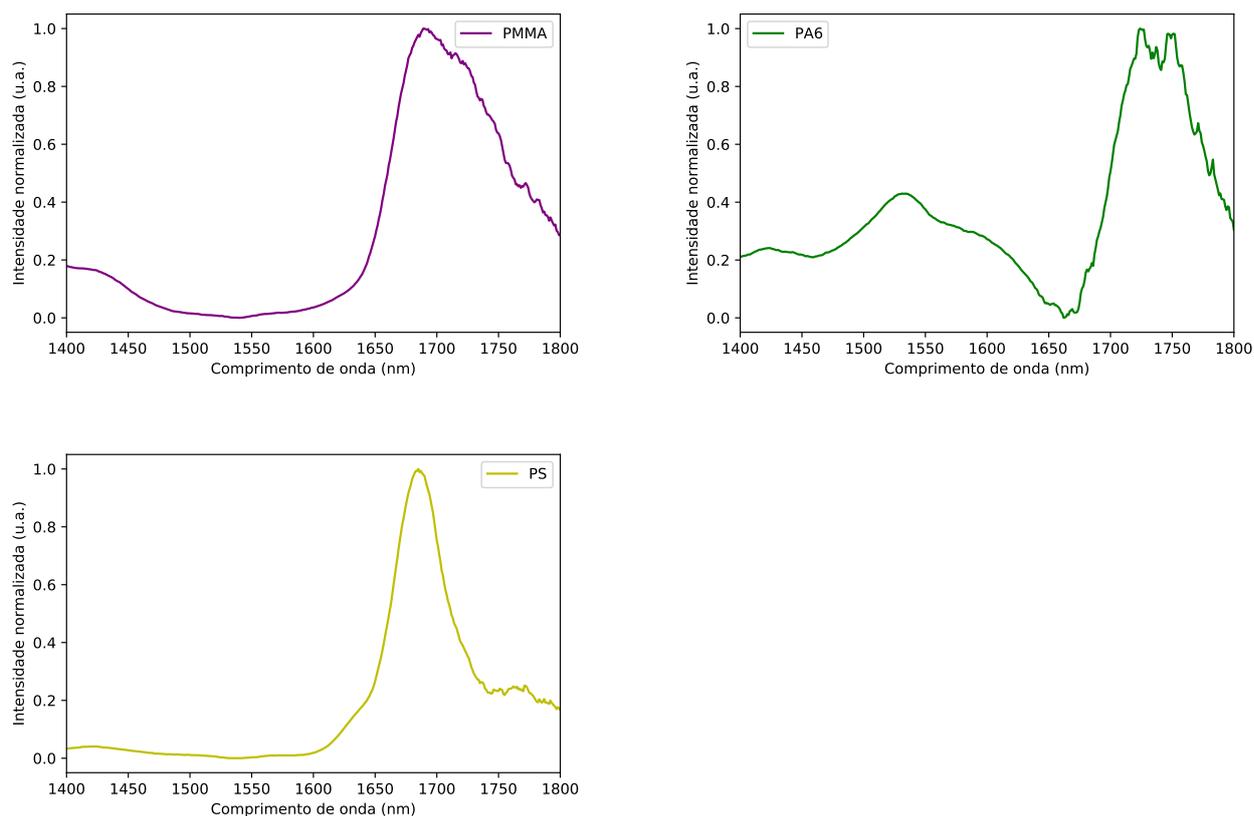


Figura 3.28: Resultados da espectrometria NIR obtidos (continuação).

Discussão de Resultados

Tal como nas técnicas anteriores, foram escolhidos 4 comprimentos de onda específicos com o objetivo de com a elaboração de rácios fosse possível distinguir os MPs. As zonas dos espectros seleccionadas foram escolhidas, primeiramente, de acordo com os filtros passa-banda encontrados no mercado e, também, tendo em conta as diferenças entre os espectros para, posteriormente, ser possível elaborar uma proposta de dispositivo (na Tabela 3.14 encontram-se os valores dos comprimentos de onda central de cada filtro seleccionado). Após isso, foi calculado o integral de cada zona do espectro (Tabela 3.16), seguido do cálculo dos rácios (Tabela 3.17) e posterior identificação dos MPs (Tabela 3.18).

Tabela 3.14: Valores obtidos do integral de cada um dos 4 filtros para cada gráfico de plástico.

Filtro	CWL (nm)	FWHM (nm)
Filtro 1	1450	12
Filtro 2	1550	14
Filtro 3	1660	14
Filtro 4	1720	25

A Figura 3.29, mostra o método adotado para a identificação dos MPs.

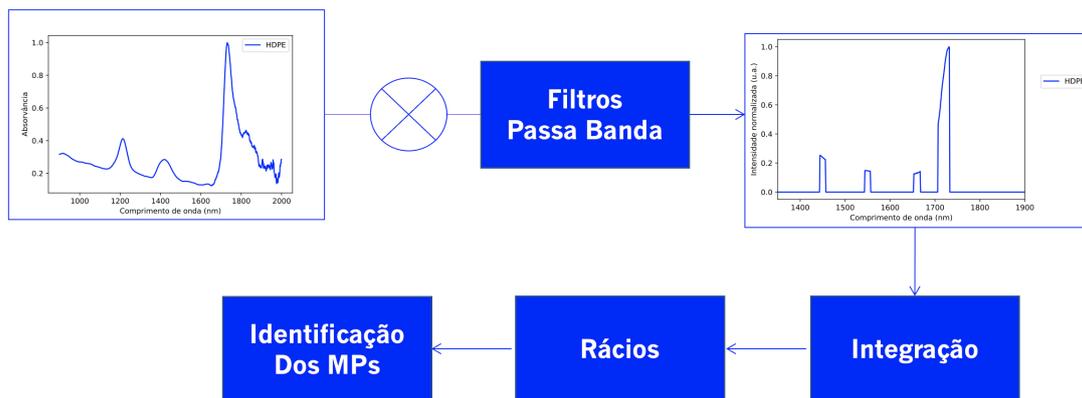


Figura 3.29: Método proposto para identificação dos MPs.

Os espectros obtidos com os filtros passa-banda estão representados na Figura 3.30.

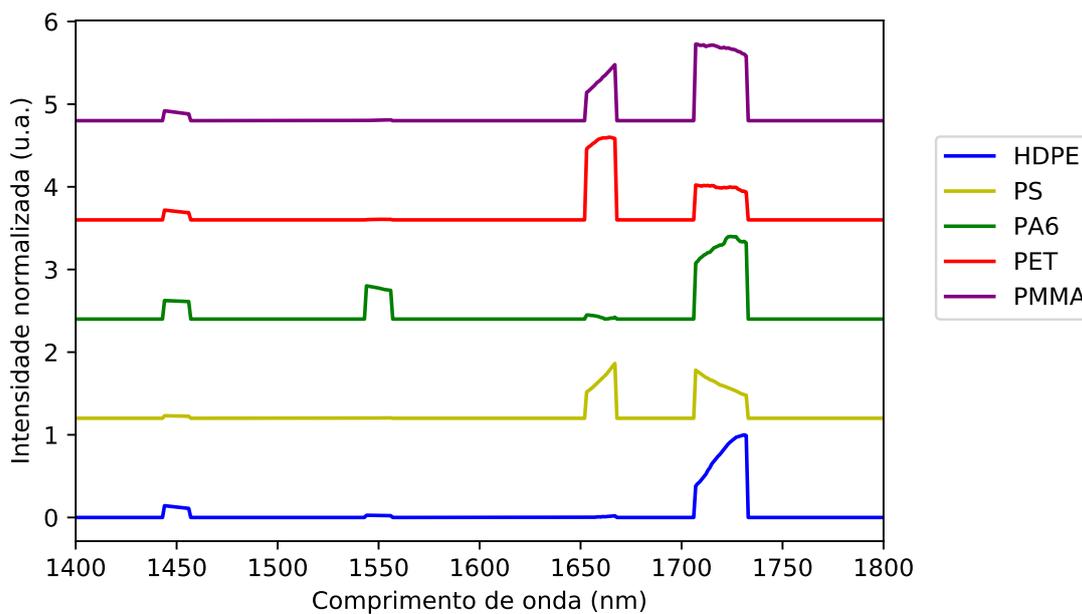


Figura 3.30: Resultados da espectrometria com os comprimentos de onda escolhidos.

A nomenclatura dos rácios estão representados na Tabela 3.15 e os resultados obtidos para cada rácio em cada MP são apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.15: Nomenclatura dos rácios.

Nomenclatura dos Rácios				
Denominador	Numerador			
	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Filtro 4
Filtro 1		R1	R2	R3
Filtro 2	R4		R5	R6
Filtro 3	R7	R8		R9
Filtro 4	R10	R11	R12	

Tabela 3.16: Valores obtidos de cada integral para cada gráfico na zona de cada filtro.

	HDPE	PA6	PET	PMMA	PS
Filtro 1	1,57	2,72	1,26	1,24	0,34
Filtro 2	0,31	4,67	0,07	0,08	0,04
Filtro 3	0,12	0,35	13,93	7,37	6,96
Filtro 4	19,28	22,50	10,00	22,39	10,46

Tabela 3.17: Resultados e valores máximos dos rácios.

Resina	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	Máximo	Mínimo
HDPE	0,20	0,08	12,30	5,13	0,40	63,07	12,79	2,49	157,30	0,08	0,02	157,30	0,02
PA6	1,72	0,13	8,29	0,58	0,08	4,82	7,68	13,20	63,63	0,12	0,21	63,63	0,08
PET	0,05	11,06	7,94	18,64	206,17	147,94	11,06	0,0048	0,72	0,13	0,01	206,17	0,0048
PMMA	0,06	5,96	18,10	15,80	94,12	285,98	5,96	0,01	3,04	0,06	0,0035	285,98	0,0035
PS	0,10	20,29	30,51	9,58	194,46	292,35	20,29	0,01	1,50	0,03	0,03	292,35	0,01

Uma vez que a maior quantidade de radiação absorvida identifica o MP, foi escolhido o valor máximo e o valor mínimo de cada rácio. Na Tabela 3.18 são apresentados os valores máximos e mínimos dos rácios utilizados para a identificação dos MPs.

Tabela 3.18: Rácios necessários para identificar os plásticos.

	Máximo	Mínimo
HDPE	R9	R11
PA6	R9	R5
PET	R5	R8
PMMA	R6	R11
PS	R6	R9

O algoritmo utilizado para a identificação dos MPs está representado no fluxograma da Figura 3.31.

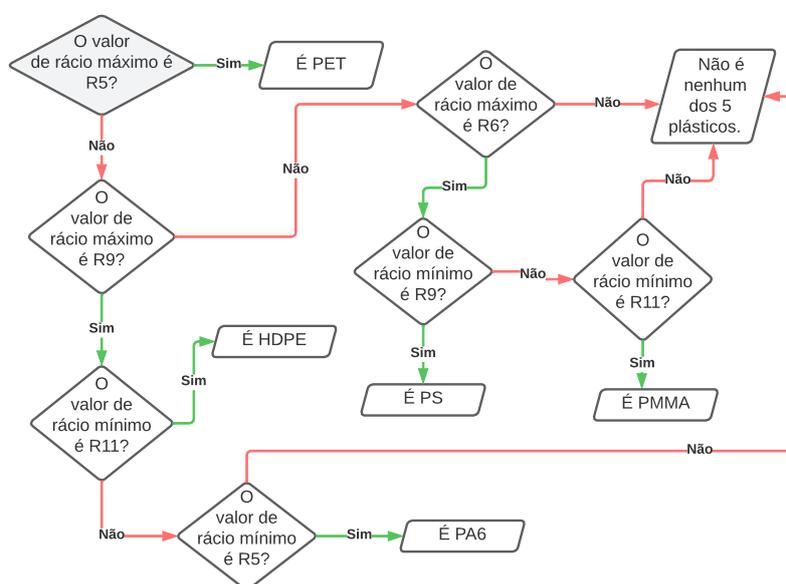


Figura 3.31: Fluxograma do algoritmo adotada para a identificação dos plásticos com os valores máximos e mínimos dos rácios.

De acordo com o fluxograma, se o valor do rácio máximo do plástico for R5 então é PET. Caso não seja, e o valor do rácio máximo for R9 e o valor do rácio mínimo R11, então é HDPE. Se o valor do rácio máximo corresponder a R9 e mínimo a R5 então é PA6. Se o rácio máximo for R6 e o mínimo for R9, então é o plástico PS. Caso o máximo seja R6 e o mínimo R11 então é PMMA. Caso não corresponda a nenhuma destes critérios, então é porque não corresponde a nenhum dos 5 plásticos.

Assim, com apenas 4 comprimentos de onda diferentes e 12 rácios, é possível, através de espectrometria NIR, fazer a identificação dos 5 MPs.

Proposta de Dispositivo

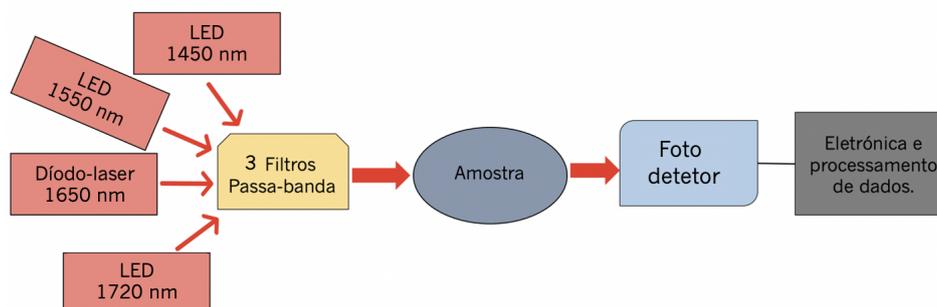


Figura 3.32: Proposta de dispositivo para a técnica espectrometria NIR.

O modelo proposto para a técnica de espectrometria NIR seria composto por várias fontes de excitação, filtros óticos, detetores e respetiva caixa eletrónica de controlo e cálculo. Existem disponíveis no mercado laser díodos, filtros óticos e foto-díodos na gama de valores de comprimentos de onda de interesse, cujo orçamento é apresentado na Tabela 3.19, neste caso só se utiliza 3 filtros passa-banda pois o diodo laser tem uma largura de banda estreita, não sendo por isso necessário acrescentar um filtro ótico.

Tabela 3.19: Proposta de orçamento para a proposta de dispositivo para a técnica de Espectroscopia NIR.

Componente	Comprimento de onda central (nm)	Spectral Line Half Width (nm)	Potência (mW)	Preço (€)	Fornecedor
LED (MTE6114N5-ND)	1450	100	4-7	11,94	digikey
LED (EOLD-1550-525)	1550	130	0.9-3.3	14,19	farnell
Laser-diodo (209-SCW1737-225R-ND)	1650	12	225	133,08	digikey
LED (MTE2017-015-IR)	1720	130	1	41,45	digikey
Componente	Comprimento de onda central (nm)	Full Width-Half Max - FWHM (nm)	Preço (€)	Fornecedor	
Filtro passa-banda	1450	12	85	Edmund Optics 1450 bandpass interference filter	
Filtro passa-banda	1550	14	85	Edmund Optics 1550 bandpass interference filter	
Filtro passa-banda	1720	25	190,5	Edmund Optics (1720DIB25)	
Componente	Comprimento de onda central (nm)	Largura de Banda	Preço (€)	Fornecedor	
Fotodetetor (MTPD2600-100)	1830	880 - 2600	76,53	mouser	
			Total	596,24 €	

O custo total da proposta de dispositivo rondaria os 596,24 €, enquanto que, se se usar um espectrómetro de bancada em vez dos díodos laser o valor ficaria entre os 8 000 - 16 000 €. Existe disponível no mercado um dispositivo portátil que ronda os 25 000 - 65 000 € [72]. A escolha do espectrómetro seria no mínimo cerca de 13 vezes o valor do dispositivo proposto, portanto, considera-se esta proposta economicamente mais vantajosa.

Conclusão

Da análise das técnicas para a distinção de MPs, é possível concluir que o método mais viável para a implementação de um sensor é o método de transmissão (espectrometria NIR) pois, o sinal da espectroscopia Raman (espalhamento Raman) seria muito pequeno e implicaria uma dificuldade na sua deteção e a técnica FTIR-ATR iria carecer de ser um dispositivo *in situ*. Posto isto, conclui-se que o melhor método para a realização de um dispositivo *in situ* seria o método de transmissão. No capítulo que se segue é apresentado o projeto de implementação do sensor.

4 Projeto, Desenvolvimento e Implementação do Sensor

Neste capítulo são desenvolvidas as temáticas associadas ao desenho do sensor por transmissão assim como os procedimentos adotados. É feita uma análise dos principais componentes necessários à montagem de um sistema de teste, cujo setup tem como objetivo ser compacto, robusto, low-cost e de simples utilização. Por fim, é realizada uma análise dos resultados obtidos.

4.1 Amostras

Foram utilizadas filmes feitos numa prensa com pellets do polímeros HDPE e PET cujos fabricantes são *Eraclene versalis* e *Selenis* respetivamente (Figura 4.33).



Figura 4.33: Amostras utilizadas para teste do sensor, onde o PET apresenta uma espessura de $50\mu\text{m}$ e o HDPE com uma espessura de $45\mu\text{m}$.

Como é visível pela Figura 4.33, as amostras são irregulares e não homogéneas, o que pode trazer limitações na leitura. A falta de homogeneidade é explicado pelo facto de as pellets não terem sido pré-secadas antes de serem colocadas na prensa. A irregularidade deve-se à quantidade de pellets não ter sido igual para todas as amostras.

4.2 Set-up do Sistema

Tal como referido no capítulo 3, o método que irá ser utilizado como modo de funcionamento do sensor é de transmissão, como ilustrado no esquema da Figura 4.34.

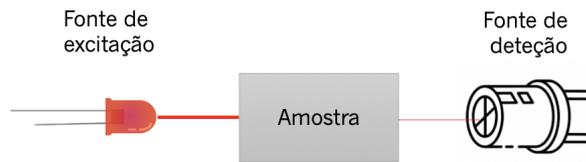


Figura 4.34: Modo de funcionamento do sensor desenvolvido.

O sistema consiste em 3 LEDs, 1 diodo laser, 1 foto-detector, 3 filtros óticos (selecionados na proposta de dispositivo do subcapítulo 3.3), da eletrônica de excitação e leitura e da estrutura.

Tal como ilustrado na Figura 4.35, o setup em si consiste em 3 parcelas. A zona verde onde estão os LEDs/diodos lasers e filtros, a zona amarela e cinzenta onde se colocam as amostras e a zona vermelha onde coloca o foto-detector. O setup foi desenhado através do *Fusion 360*.

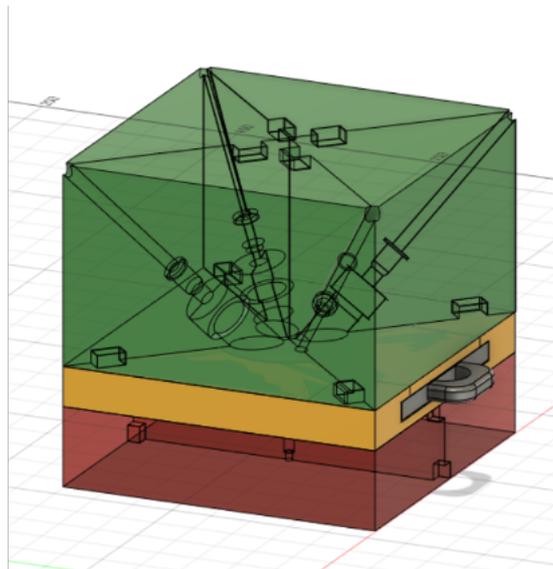


Figura 4.35: Estrutura do setup.

A parte dos LED's (verde) consiste em 4 peças para que possam ser colocados os LED's e respetivos filtros. O foco dos LED's é feito entre a amostra e o foto detector, tal como está ilustrado na imagem do meio da Figura 4.36. A gaveta cinzenta na zona amarela é onde são colocadas as amostras. Por fim, a parcela onde é colocado o foto detector (vermelha), é também constituída por duas peças para permitir colocar o componente.

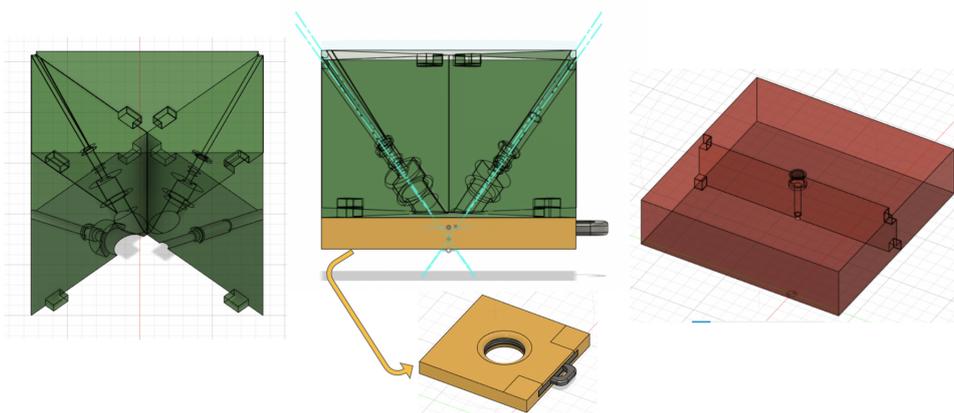


Figura 4.36: Partes do setup do sistema.

Apesar de algumas peças terem encaixes o objetivo é estes servirem apenas para alinhamento. O encaixe final é facultado por um encapsulamento (representado a preto na Figura 4.37). Por fim, para evitar contaminação por radiação externa é utilizado uma tampa, como é possível observar pela imagem da direita da Figura 4.37.

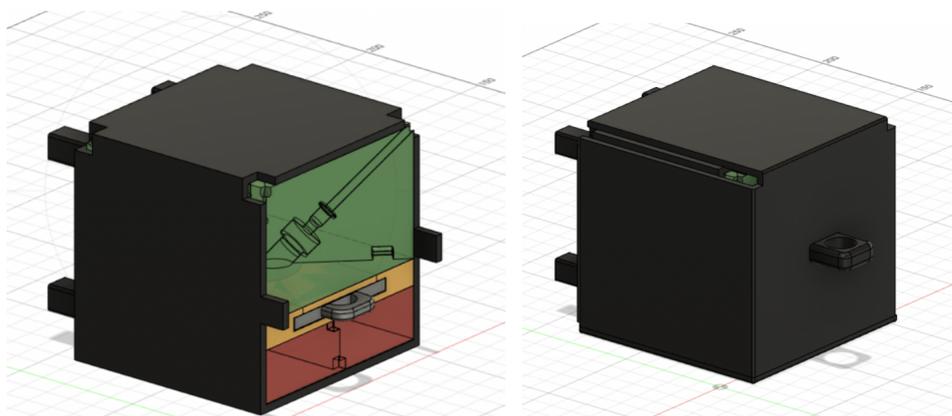


Figura 4.37: Encapsulamento do sistema.

Na Figura 4.38 encontra-se uma fotografia do setup ao contrário.

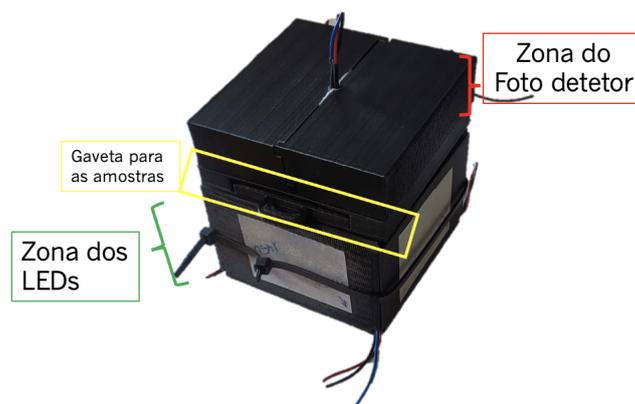


Figura 4.38: Fotografia do setup utilizado.

4.2.1 Eletrônica do Sistema

A miniaturização de equipamentos para sensores é extremamente relevante para o desenvolvimento de análise *in-situ*, pelo que os LEDs e lasers de diodo são as melhores opções e para além de que é associado a um menor custo. Outro parâmetro relevante no desenvolvimento de sensores *in-situ* é o consumo associado à eletrônica do sensor, dessa forma o consumo da fonte de luz é também um parâmetro importante no desenho do sensor.

O modo de funcionamento do sistema, representado na Figura 4.39, consiste num microcontrolador *Arduino Uno* que liga o LED. Foi implementado um circuito transistor bipolar para controlar a corrente fornecida pelo microcontrolador para cada um dos 4 LEDs. O LED incide sobre a amostra, a amostra absorve uma quantidade (especifica da mesma) e é medido a quantidade de luz que é transmitido da amostra com o foto-detetor. A corrente lida pelo foto-díodo entra no amplificador de trans-impedância (TIA), segue para o estágio amplificador adicional e por fim para o conversor analógico-digital (ADC). O TIA traduz a saída de corrente de sensores como sinais de foto-díodo para tensão, uma vez que muitos circuitos e instrumentos só podem aceitar entrada de tensão. Por último, o *Arduino Uno* analisa os dados que vêm do ADC.

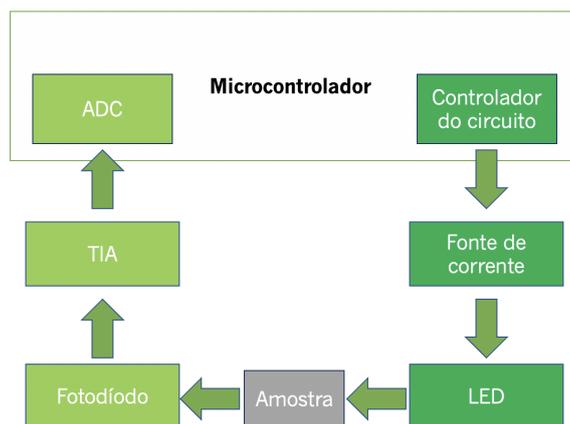


Figura 4.39: Funcionamento da eletrônica do sistema.

No microcontrolador, o software salva os *dark values* (o *dark value* é o valor da eletrônica sem o LED, ou seja, o *offset*). Após isso, é feita a medição do valor de referência: o software liga o LED e salva os valores referência (com LED e sem plástico) de cada comprimento de onda individualmente. Por fim, insere-se o plástico na cavidade (gaveta), e é feita a medição dos valores com os plásticos. O software liga o LED (individualmente), salva os valores de cada comprimento de onda e calcula o valor das proporções:

$$LEITURA = \frac{VP-offset}{REF-offset} \quad (4.5)$$

Onde o LEITURA se refere ao valor real (ou seja, o que irá ser considerado para a identificação do plástico), o *offset* é o valor obtido sem LED e sem amostra, o REF é o valor obtido com LED e sem amostra e o VP corresponde ao valor lido com o plástico.

Na Figura 4.40 encontra-se em forma de resumo, o esquemático dos passos seguidos para a obtenção dos valores LEITURA para cada LED de cada plástico.

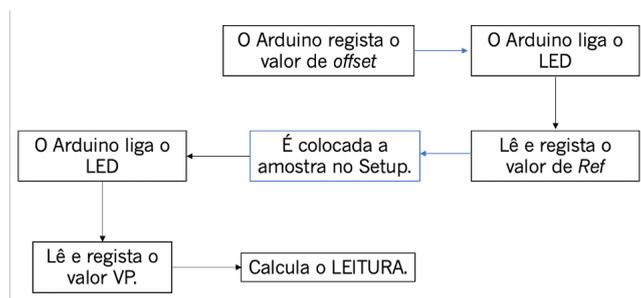


Figura 4.40: Esquemático dos passos seguidos nos testes realizados, sendo que ligar o LED e ler valor REF é feito 4 vezes, uma para cada LED. Também ligar o LED e registar valor VP é feito 4 vezes.

4.3 Discussão dos resultados

Foram realizados 3 testes com 2 plásticos, o HDPE e o PET. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.20 e representam os valores LEITURA de cada filtro para cada plástico.

Tabela 4.20: Resultados da variável LEITURA, obtidos nos 3 testes para os plásticos HDPE e PET.

	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	HDPE	PET	HDPE	PET	HDPE	PET
Filtro 1	0,89493201	0,97086247	0,84703633	0,78135048	0,93767705	0,72239748
Filtro 2	0,81670644	0,88852764	0,82520786	0,88769303	0,9270073	0,81078524
Filtro 3	0,72108014	0,98634502	0,80733358	0,78987458	0,92993764	1
Filtro 4	0,968	0,91026469	0,85314685	0,96946565	0,97452229	0,96621622

Foram apenas realizados 3 testes em 2 plásticos diferentes porque cada teste é moroso pois o LED 1650nm aquecia após a medição, sendo necessário voltar à temperatura ambiente, limitando assim a quantidade de testes.

Com os valores da Tabela 4.20, foram calculados os rácios dos plásticos. Com os rácios calculados, seguindo o raciocínio adotado identificaram-se os seus valores máximos e mínimos para assim se concluir sobre identificação das amostras.

Tabela 4.21: Valores dos rácios, máximos e mínimos obtidos para o HDPE e PET nos 3 testes.

Resina	Teste	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	Máximo	Mínimo
HDPE	Teste 1	0,88	1,19	1,24	1,13	1,34	0,92	0,84	R9	R11
	Teste 2	0,98	1,03	1,05	1,02	1,06	0,99	0,97	R9	R11
	Teste 3	1,00	1,05	1,01	1,00	1,05	0,96	0,95	R9	R11
PET	Teste 1	1,11	1,02	1,02	0,90	0,92	1,07	0,98	R5	R8
	Teste 2	0,89	1,09	1,01	1,12	1,23	0,81	0,92	R9	R10
	Teste 3	1,23	1,19	1,38	0,81	0,97	0,75	0,84	R7	R10

Como se pode concluir através da análise da Tabela 4.21, apenas o plástico HDPE se conseguiu identificar nos 3 testes, e o PET apenas no teste 1. Isto aconteceu pois o sistema teve as seguintes limitações:

- Irregularidade das amostras - impede a luz de ser absorvida de igual forma pela amostra fazendo com que parte da luz ser transmitida, afetando assim a qualidade do valor lido;

- Não homogeneidade das amostras - interfere na quantidade de luz absorvida e refletida, fazendo com que a luz que chega ao foto-díodo não seja a esperada, o que resulta em erros de medição, ou seja, em resultados não fidedignos;
- Ruídos - não só elétricos como também ruído da luz que se infiltrou no setup, interferindo com a luz recebida pelo foto-díodo;
- Colocação das amostras na gaveta - mais uma vez provocada pela forma irregular das amostras, que ao serem colocadas na gaveta do setup, nunca ficaram colocadas da mesma maneira, resultando em erros na medição;
- Alinhamentos do setup - os alinhamentos não coincidiam completamente, fazendo com que houvesse algumas aberturas, o que provocou a entrada e mesmo saída de luz, influenciando assim as medições;
- Material do setup - constituído por poliláctico - PLA - que é um polímero e isso poderá ter afetado a medição, pois o PLA pode ter absorvido radiação, fazendo com que menos luz seja incidida na amostra, e consequentemente menos luz recebida pelo foto-detector.

Apesar da variabilidade dos resultados, os valores medidos no HDPE apresentam diferenças significativas que podem ser observadas sistematicamente para a identificação do polímero, isto é, nos 3 testes realizados foi possível identificar que os valores máximos dos rácios do HDPE foram sempre o R9 e o valor mínimo foi sempre o R11, como seria de esperar pelo método de identificação estipulado na Tabela 3.18 do capítulo 3.

5 Conclusão e Trabalho Futuro

A identificação de microplásticos é essencial para entender a extensão dos impactos da atividade humana no meio ambiente e tomar medidas adequadas para mitigar os impactos negativos no solo, vias fluviais e oceanos. Neste sentido, foi desenvolvido um sistema para identificar os polímeros mais comuns da atividade humana. Entre as várias técnicas identificadas, a técnica que provou ser a mais adequada para a este fim foi a transmissão de luz na gama do IV. Assim sendo, foi desenvolvido um dispositivo compacto e de baixo custo, baseado num arranjo de 4 fontes de luz (LEDs), 4 filtros óticos e um foto-detetor.

As amostras de plástico foram expostas aos diferentes comprimentos de onda, e a transmissão através da amostra foi medida e registada para cada uma das amostras analisadas. Com estes valores foram calculados os rácios entre a luz transmitida em cada comprimento de onda, com o intuito de identificar os plásticos. O método consiste na identificação do valor máximo e mínimo dos rácios previamente calculados para as amostras. Para validar o sensor foram realizados 3 testes em 2 dos plásticos considerados para o desenvolvimento do método, o HDPE e o PET. Os resultados obtidos não foram os expectáveis, pois apenas num dos testes foi possível identificar os 2 plásticos, mas nos restantes testes apenas o HDPE foi identificado conclusivamente. Justificação para isso poderá estar ligado à irregularidade e heterogeneidade das amostras e com a posição com que as mesmas foram colocadas na gaveta do equipamento.

Pontos de melhoria para o futuro seriam aumentar o número de amostragens a realizar; colocar cabos blindados tanto nos fios de alimentação dos LEDs, como no foto-díodo de forma a reduzirem interferências, particularmente o cabo do detetor, onde as correntes do sinal são muito baixas e por isso ser mais sensível a interferências externas; utilizar amostras homogéneas e uniformes; alterar o desenho do equipamento, diminuindo problemas de alinhamento de peças ou infiltração de luz externa.

Em suma, a implementação de um sensor ótico de transmissão para a identificação de plásticos mostra-se promissora no entanto, nesta fase ainda existem muitos problemas técnicos a resolver.

Bibliografia

- [1] *Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment*. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>.
- [2] H. Auta, C. Emenike e S. Fauziah, "Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions," *Environment International*, vol. 102, pp. 165–176, 2017, ISSN: 0160-4120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041201631011X>.
- [3] M. Eriksen, L. C. M. Lebreton, H. S. Carson et al., "Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea," *PLOS ONE*, vol. 9, pp. 1–15, dez. de 2014. DOI: [10.1371/journal.pone.0111913](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913). URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- [4] W. P. de Haan, A. Sanchez-Vidal e M. Canals, "Floating microplastics and aggregate formation in the Western Mediterranean Sea," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 140, pp. 523–535, 2019, ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.053>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X19300748>.
- [5] A. G. Driedger, H. H. Dürr, K. Mitchell e P. Van Cappellen, "Plastic debris in the Laurentian Great Lakes: A review," *Journal of Great Lakes Research*, vol. 41, n.º 1, pp. 9–19, 2015, ISSN: 0380-1330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.12.020>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0380133015000064>.
- [6] A. Booth, S. Kubowicz, C. Beegle-Krause et al., *M-918|2017-Unrestricted Report Microplastic in global and Norwegian marine environments: Distributions, degradation mechanisms and transport Author(s)*, dez. de 2017.
- [7] K. Duis e A. Coors, "Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects," *Environmental Sciences Europe*, vol. 28, jan. de 2016. DOI: [10.1186/s12302-015-0069-y](https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y).
- [8] H. Ritchie e M. Roser, "Plastic Pollution," *Our World in Data*, 2018, <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>.
- [9] A. L. Andrady, "Microplastics in the marine environment," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, n.º 8, pp. 1596–1605, 2011, ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11003055>.

- [10] A. Koelmans, E. Besseling e W. Shim, "Nanoplastics in the aquatic environment," English, em *Marine Anthropogene Litter*, M. Bergmann, L. Gutow e M. Klages, eds. Springer, 2015, pp. 325–340, ISBN: 9783319165103. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_12.
- [11] Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, S. W. Jung e W. J. Shim, "Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type," *Environmental Science & Technology*, vol. 51, n.º 8, pp. 4368–4376, 2017, PMID: 28249388. DOI: 10.1021/acs.est.6b06155. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>.
- [12] A. ter Halle, L. Ladirat, X. Gendre et al., "Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris," *Environmental Science & Technology*, vol. 50, n.º 11, pp. 5668–5675, mai. de 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b00594. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00594>.
- [13] *Marine Anthropogenic Litter*, 2015ª ed. Springer, jun. de 2015. URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-16510-3.pdf>.
- [14] Y. Li, Y. Sun, J. Li, R. Tang, Y. Miu e X. Ma, "Research on the Influence of Microplastics on Marine Life," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 631, n.º 1, p. 012006, jan. de 2021. DOI: 10.1088/1755-1315/631/1/012006. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/631/1/012006>.
- [15] W. E. Forum. (2016), URL: <https://emf.thirdlight.com/link/u3k3oq221d37-h2ohow/@/preview/1?o>.
- [16] C. E. C. J. Carraher Jr., *Introduction to Polymer Chemistry*, 3rd. CRC Press, 2013. DOI: 10.1201/b13684.
- [17] A. Verschoor, "owards a definition of microplastics Considerations for the specification of physico-chemical properties," 2015. URL: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2015-0116.pdf>.
- [18] S. A. Novais, *Plásticos biodegradáveis: tipos, vantagens, resumo*. URL: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/plasticos-biodegradaveis.htm>.
- [19] M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz et al., "Microplastics in freshwater ecosystems: What we know and what we need to know," *Environmental Sciences Europe*, vol. 26, p. 12, jul. de 2014. DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7.
- [20] J. Wang, X. Liu, Y. Li et al., "Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review," *Science of The Total Environment*, vol. 691, pp. 848–857, nov. de 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.209. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.209>.
- [21] "European Commission: Directorate-General for environment. New rules proposed to curb microplastics," 2019.

- [22] J. Boucher e D. Friot, *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*. IUCN International Union for Conservation of Nature, fev. de 2017.
- [23] B. Sá, J. Pais, J. Antunes, J. Pequeno, A. Pires e P. Sobral, "Seasonal Abundance and Distribution Patterns of Microplastics in the Lis River, Portugal," *Sustainability*, vol. 14, n.º 4, 2022, ISSN: 2071-1050. DOI: 10.3390/su14042255. URL: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/4/2255>.
- [24] W. J. Shim, S. H. Hong e S. Eo, "Chapter 1 - Marine Microplastics: Abundance, Distribution, and Composition," em *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, E. Y. Zeng, ed., Elsevier, 2018, pp. 1–26, ISBN: 978-0-12-813747-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00001-1>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137475000011>.
- [25] P. Europe, *Plastics—the Facts 2014/15. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. Plastic Europe; Brussels*, 2013.
- [26] G. Erni-Cassola, V. Zadjelovic, M. I. Gibson e J. A. Christie-Oleza, "Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 369, pp. 691–698, 2019, ISSN: 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.067>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419301979>.
- [27] C. Montagner, M. Dias, E. Paiva e C. Vidal, "MICROPLÁSTICOS: OCORRÊNCIA AMBIENTAL E DESAFIOS ANALÍTICOS," *Química Nova*, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170791. URL: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170791>.
- [28] J. C. Prata, J. P. da Costa, A. C. Duarte e T. Rocha-Santos, "Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 110, pp. 150–159, 2019, ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.029>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618305247>.
- [29] V. Hidalgo-Ruz e M. Thiel, "Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project," *Marine Environmental Research*, vol. 87-88, pp. 12–18, 2013, ISSN: 0141-1136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.015>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113613000445>.
- [30] S. Morét-Ferguson, K. L. Law, G. Proskurowski, E. K. Murphy, E. E. Peacock e C. M. Reddy, "The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean," *Marine pollution bulletin*, vol. 60, n.º 10, pp. 1873–1878, out. de 2010, ISSN: 0025-326X. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.07.020. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.020>.

- [31] M. J. Doyle, W. Watson, N. M. Bowlin e S. B. Sheavly, "Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean," *Marine Environmental Research*, vol. 71, n.º 1, pp. 41–52, 2011, ISSN: 0141-1136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.10.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113610001650>.
- [32] J. Dekiff, D. Remy, J. Klasmeier e E. Fries, "Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney," *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, vol. 186C, pp. 248–256, jan. de 2014. DOI: [10.1016/j.envpol.2013.11.019](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019).
- [33] M. Eriksen, S. Mason, S. Wilson et al., "Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 77, n.º 1, pp. 177–182, 2013, ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X13006097>.
- [34] R. E. S. Holze e G. Dent, "Modern Raman spectroscopy—a practical approach," *Wiley, Chichester, United Kingdom*, 2005.
- [35] *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition by Norman B. Colthup (1990-09-11)*. Academic Press, jan. de 2023.
- [36] HORIBA. (), URL: <https://www.horiba.com/int/raman-imaging-and-spectroscopy/1>.
- [37] H. Kim, "Endoscopic Raman Spectroscopy for Molecular Fingerprinting of Gastric Cancer: Principle to Implementation," *BioMed Research International*, vol. 2015, pp. 1–9, mai. de 2015. DOI: [10.1155/2015/670121](https://doi.org/10.1155/2015/670121).
- [38] 3.2. *Raman spectroscopy*, en, <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/export/html/19022>, Accessed: 2023-1-10.
- [39] M.-T. I. I. all rights reserved, *Raman spectroscopy*, ago. de 2022. URL: https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html.
- [40] S. b. Granite, *Technical note: Grating selection for Raman spectroscopy*, nov. de 2021. URL: <https://www.edinst.com/technical-note-grating-selection-for-raman-spectroscopy/>.
- [41] J. P. Harrison, J. J. Ojeda e M. E. Romero-González, "The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments," *Science of The Total Environment*, vol. 416, pp. 455–463, 2012, ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.078>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711013969>.

- [42] K. Ng e J. Obbard, "Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 52, n.º 7, pp. 761–767, 2006, ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.11.017>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05005357>.
- [43] R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell et al., "Lost at Sea: Where Is All the Plastic?" *Science*, vol. 304, n.º 5672, pp. 838–838, 2004. DOI: 10.1126/science.1094559. eprint: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.1094559>. URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1094559>.
- [44] L. Van Cauwenberghe, A. Vanreusel, J. Mees e C. R. Janssen, "Microplastic pollution in deep-sea sediments," *Environmental Pollution*, vol. 182, pp. 495–499, 2013, ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.013>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113004387>.
- [45] J. Frias, P. Sobral e A. Ferreira, "Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 60, n.º 11, pp. 1988–1992, 2010, ISSN: 0025-326X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X1000336X>.
- [46] T. Rocha-Santos e A. C. Duarte, "A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 47–53, 2015, ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.011>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993614002556>.
- [47] Bruker. (), URL: <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>.
- [48] *Resolution and Aperture*. URL: <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/tips-ftir/tech.html>.
- [49] H. Woo, K. Seo, Y. Choi et al., "Methods of Analyzing Microsized Plastics in the Environment," *Applied Sciences*, vol. 11, n.º 22, 2021, ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app112210640. URL: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/22/10640>.
- [50] P. R. Griffiths, D. H. J. A. e J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd. Wiley-Interscience, 2007.
- [51] P. R. Griffiths, D. H. J. A. e J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd. Wiley-Interscience, 2007.
- [52] P. R. Griffiths, D. H. J. A. e J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd. Wiley-Interscience, 2007.

- [53] I. Vilain, "ESTUDO FOTOACÚSTICO E ÓTICO DE DENTES HUMANOS SUBMETIDOS À RADIOTERAPIA," Dissertacao (Doutoramento), UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, 2011.
- [54] J. . Xia, J. . Yao e L. H. V. Wang, "PHOTOACOUSTIC TOMOGRAPHY: PRINCIPLES AND ADVANCES (Invited Review)," *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 147, pp. 1–22, 2014. DOI: 10.2528/pier14032303. URL: <http://dx.doi.org/10.2528/pier14032303>.
- [55] D. W. Vidrine, "Photoacoustic Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Solid Samples," *Appl. Spectrosc.*, vol. 34, n.º 3, pp. 314–319, mai. de 1980. URL: <https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-34-3-314>.
- [56] B. . Cox, J. G. Laufer, S. R. Arridge e P. C. Beard, "Quantitative spectroscopic photoacoustic imaging: a review," *Journal of Biomedical Optics*, vol. 17, n.º 6, p. 061202, 2012. DOI: 10.1117/1.jbo.17.6.061202. URL: <http://dx.doi.org/10.1117/1.jbo.17.6.061202>.
- [57] L. V. Wang, "Tutorial on Photoacoustic Microscopy and Computed Tomography," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 14, n.º 1, pp. 171–179, 2008. DOI: 10.1109/jstqe.2007.913398. URL: <http://dx.doi.org/10.1109/jstqe.2007.913398>.
- [58] Y. Zhang, J. Yu, A. R. Kahkoska e Z. Gu, "Photoacoustic Drug Delivery," *Sensors*, vol. 17, n.º 6, 2017, ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s17061400. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/17/6/1400>.
- [59] M. P. P. M. JORGE, "Determinacao da difusidade termica em baixas temperaturas pelo metodo fotoacustico da diferenca de fase com observacao de transicoes de fase.," Dissertacao (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, Sao Paulo, 1992.
- [60] S. V. Canevarolo Junior, *Tecnicas de Caracterizacao de Polimeros*, Cincias Exatas. ARTLIBER, jan. de 2023.
- [61] A. Miklós, S. Schäfer e P. Hess, "Photoacoustic Spectroscopy, Theory*," *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 2151–2158, 1999. DOI: 10.1016/b978-0-12-374413-5.00360-2. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-374413-5.00360-2>.
- [62] E. Fries, J. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert e D. Remy, "Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy," *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 15, n.º 10, pp. 1949–1956, 2013, cited By 362. DOI: 10.1039/c3em00214d. URL: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84884544295%5C&doi=10.1039%5C%2fc3em00214d%5C&partnerID=40%5C&md5=035274407b8c67eef6471dfab2d06e52>.
- [63] T. Rocha-Santos e A. Duarte, "A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 65, pp. 47–53, 2015, cited By 406. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.011. URL: <https://www.scopus.com/>

- inward/record.uri?eid=2-s2.0-84920130214%5C&doi=10.1016%5C%2Fj.trac.2014.10.011%5C&partnerID=40%5C&md5=c5161e4239340c16d6dfe4dae8a8fdd8.
- [64] C. Crawford e B. Quinn, *Microplastic Pollutants*. jan. de 2017, pp. 1–315.
- [65] C. O. Colpan, Y. Nalbant e M. Ercelik, “4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies,” em *Comprehensive Energy Systems*, I. Dincer, ed., Oxford: Elsevier, 2018, pp. 1107–1130, ISBN: 978-0-12-814925-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128095973004466>.
- [66] Z.-M. Wang, J. Wagner, S. Ghosal, G. Bedi e S. Wall, “SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts,” *Science of The Total Environment*, vol. 603-604, pp. 616–626, 2017, ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.047>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717314511>.
- [67] E. Fries, J. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert e D. Remy, “Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy,” *Environmental science. Processes & impacts*, vol. 15, set. de 2013. DOI: 10.1039/c3em00214d.
- [68] M.-T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy e E. Fries, “A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments,” *Environmental Pollution*, vol. 184, pp. 161–169, 2014, ISSN: 0269-7491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.027>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749113003965>.
- [69] W. Pipkin, R. Belganeh, W. Robberson, H. L. Allen, A.-M. Cook e A. Watanabe, “Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis–GC–MS Analysis,” *LCGC North America*, vol. Volume 39, Issue 4, pp. 179–186, April 2021. URL: [https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/chroma/ae99889e5109b15378bdcb548ddde857fe164a10.pdf/LCGC_NAmerica_April2021\(4\).pdf](https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/chroma/ae99889e5109b15378bdcb548ddde857fe164a10.pdf/LCGC_NAmerica_April2021(4).pdf).
- [70] 3. *Pyrolyzer* / *Pyrolysis-GC/MS* / *Technical Info*. URL: <https://www.frontier-lab.com/technical-information/methodology/part3/>.
- [71] S.-A. Strungaru, R. Jijie, M. Nicoara, G. Plavan e C. Faggio, “Micro- (nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 110, pp. 116–128, 2019, ISSN: 0165-9936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.025>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618304254>.
- [72] P. Leary, B. Kammrath, M. McMahon, P. Massey e D. Lieblei, *A Comparison of Portable Infrared Spectrometers, Portable Raman Spectrometers, and Color-Based Field Tests for the On-Scene Analysis of Cocaine*, nov. de 2020. URL:

<https://www.spectroscopyonline.com/view/comparison-portable-infrared-spectrometers-portable-raman-spectrometers-and-color-based-field-tests>.

- [73] S. Veerasingam, M. Ranjani, R. Venkatachalapathy et al., "Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 51, n.° 22, pp. 2681–2743, 2021. DOI: 10.1080/10643389.2020.1807450. eprint: <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807450>. URL: <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807450>.

- [74] *Spectral Search | PublicSpectra*. URL: <https://publicspectra.com/SpectralSearch>.

Anexos

Anexo I - Fotografia das amostras utilizadas para a caracterização de polímeros com equipamentos laboratoriais.

Na figura que se segue, estão representadas as amostras usadas para a espectrometria NIR e ATR-FTIR. Estas constam de *pellets* usadas em ATR-FTIR, e os mesmos *pellets* prensadas com a prensa de aquecimento industrial (*George E Moore & Son Press*), ilustrada na Figura 5.41 g., usadas na espectrometria NIR.

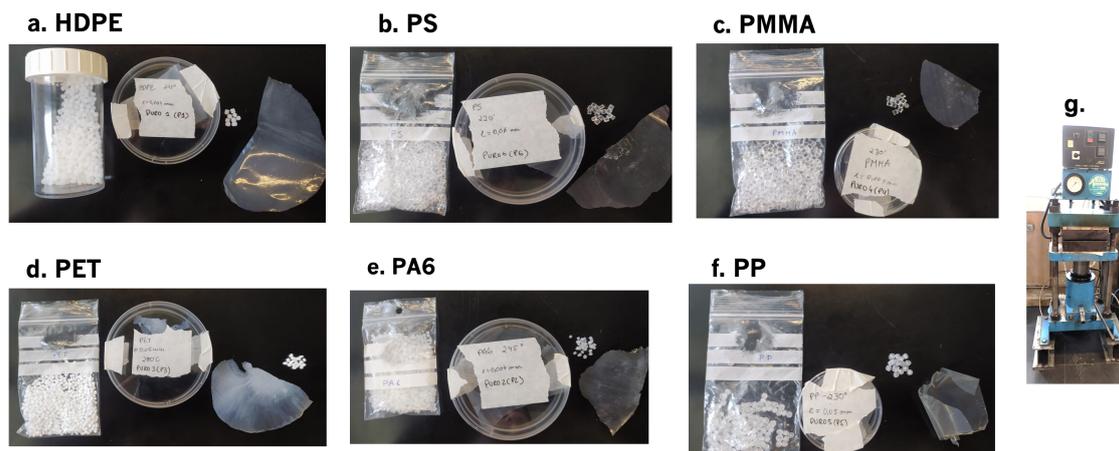


Figura 5.41: Fotografias das amostras usadas para a espectrometria NIR e ATR-FTIR.

Anexo II - Comparação dos resultados obtidos com a literatura.

Tabela 5.22: Comparação dos espectros Raman das amostras de “lixo” obtidos com uma *database online* [74].

Amostra	Gráfico	Material mais compatível
Amostra 1		PP 86.55%
Amostra 2		Água 17.97%
Amostra 3		PE 70.70%
Amostra 4		PE 96.78%
Amostra 5		PE 91.13%