

Identificação dos Tipos de Plásticos Recicláveis e Comparação dos Corantes em Plástico PEAD utilizando a Espectroscopia Raman

Luiza Meyer Rocha¹, Thomas Alves Vidal¹, Landulfo Silveira Jr.^{1,2}.

¹ Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos - SP, Brasil

² Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São Paulo - SP, Brasil

E-mail: luiza.meyer013@gmail.com

Resumo: Este trabalho objetivou obter o espectro Raman de embalagens de plásticos recicláveis e identificar cada tipo de plástico de acordo com os picos encontrados na literatura, e comparar os picos referentes aos corantes para o plástico PEAD. As embalagens foram cortadas em pequenos pedaços, os espectros Raman foram obtidos, e então plotados para comparação. Foram identificados os picos associados a cada um dos tipos de plásticos, com resultados apoiados pela literatura. Notou-se grande semelhança entre os picos dos corantes azul e verde no plástico PEAD, por serem derivados de ftalocianinas. Devido a essa alta eficiência na identificação, a técnica Raman pode ser empregada em estações de reciclagem.

Palavras-chave: espectroscopia Raman; plásticos recicláveis; identificação.

Identification of Recyclable Plastic Types and Comparison of Dyes in HDPE Plastics Using Raman Spectroscopy

Abstract: This study aimed to obtain the Raman spectra of recyclable plastic packaging, identify each type of plastic according to the peaks found in the literature, and compare the peaks related to dyes in HDPE plastic. The packaging was cut into small pieces, the Raman spectra were obtained, and then plotted for comparison. Peaks associated with each type of plastic were identified, with results supported by the literature. A significant similarity was observed between the blue and green dye peaks in HDPE, as they are derived from phthalocyanines. Due to the high efficiency in identification, the Raman technique can be employed in recycling stations.

Keywords: Raman spectroscopy; recyclable plastics; identification.

Introdução

O plástico é um dos materiais mais importantes economicamente devido à sua versatilidade e durabilidade. Por conta disso, houve um aumento notável no seu uso desde meados do século XX. No entanto, apesar de suas vantagens, há evidências crescentes de que o descarte de plásticos no meio ambiente representa um dos grandes desafios ambientais do século XXI [1,2]. Uma forma de reduzir os impactos causados pelo plástico é através da sua reutilização. No entanto, apenas alguns tipos de plástico podem ser reciclados, como o politereftalato de etileno (PET), polietileno de alta densidade (PEAD),

policloreto de vinila (PVC), polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), e poliestireno (PS) [3].

Devido à degradação química, física e biológica dos plásticos, que ocorrem por conta de seu descarte na natureza, poder ser difícil sua identificação por fragmentarem-se e sofrerem mudanças em sua estrutura química. Portanto, é interessante avaliar uma técnica de identificação não destrutiva e que permita identificação *in loco* e em tempo real.

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na interação de uma radiação eletromagnética (laser) que incide em uma molécula, e pelo processo de espalhamento inelástico (Raman), é capaz de medir as energias (frequências) vibracionais das ligações químicas dentro desta molécula [4]. Florestan et al. 1994 [5] foram os primeiros a identificar o potencial da espectroscopia Raman para a identificação de tipos de plástico, comparando os resultados obtidos das amostras com uma biblioteca de referência, facilitando sua identificação.

Objetivos

Obter o espectro Raman de amostras de embalagens plásticas que sejam compostas por cada um dos tipos de plástico recicláveis pós-consumo: PET (politereftalato de etileno), PEAD (polietileno de alta densidade), PVC (policloreto de vinila), PEBD (polietileno de baixa densidade), PP (polipropileno) e PS (poliestireno), identificando cada tipo de plástico de acordo com os picos Raman encontrados na literatura, e comparar os picos referentes aos corantes para o PEAD.

Material e Métodos

As embalagens obtidas foram cortadas e um pedaço de cada uma foi colocado em um suporte de alumínio para obter os espectros Raman em um espectrômetro portátil (modelo CORA 5200, Anton Paar OptoTec GmbH, Seelze-Letter, Alemanha), de características: excitação $\lambda = 785$ nm, $P = 450$ mW, grade dispersiva/refletiva e um detector CCD resfriado por Peltier. Os espectros são coletados em um compartimento fechado que permite a coleta de espectros sem interferência da luz ambiente. Os parâmetros de coleta foram: 3 s tempo de coleta e 10 acumulações.

Após a coleta, os espectros foram submetidos à remoção de linha de base, onde uma função polinomial de 5ª ordem foi ajustada à linha de base de cada espectro e

subtraída do espectro. Subsequentemente, os espectros foram normalizados pela área sob a curva. Foram então plotados para fins de comparação com a literatura.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman de cada tipo de plástico. Foi possível verificar que cada plástico possui picos em posições características e distintas, de sua composição molecular (energia vibracional), o que sugere a capacidade da técnica em identificar os picos associados a cada um dos tipos de acordo com sua constituição. No espectro do PEAD foi possível observar picos nas regiões de 1062 e 1130 cm^{-1} [6]. No espectro do PET observou-se picos de alta intensidade em 1614 e 1725 cm^{-1} [7]. No espectro do PP observou-se picos nas regiões de 809, 841, 973, 1149, 1331 e 1461 cm^{-1} [8]. No espectro do PS observou-se picos em 624 e 796 cm^{-1} , um pico de alta intensidade em 1001 cm^{-1} e picos em 1032, 1154, 1450 e 1600 cm^{-1} [9]. No espectro do PVC foram observados picos nas regiões de 635, 691, 1199, 1330 e 1429 cm^{-1} [10,11]. No espectro do PEBD foram observados picos de alta intensidade em 1063, 1130, 1293 e 1440 cm^{-1} [12].

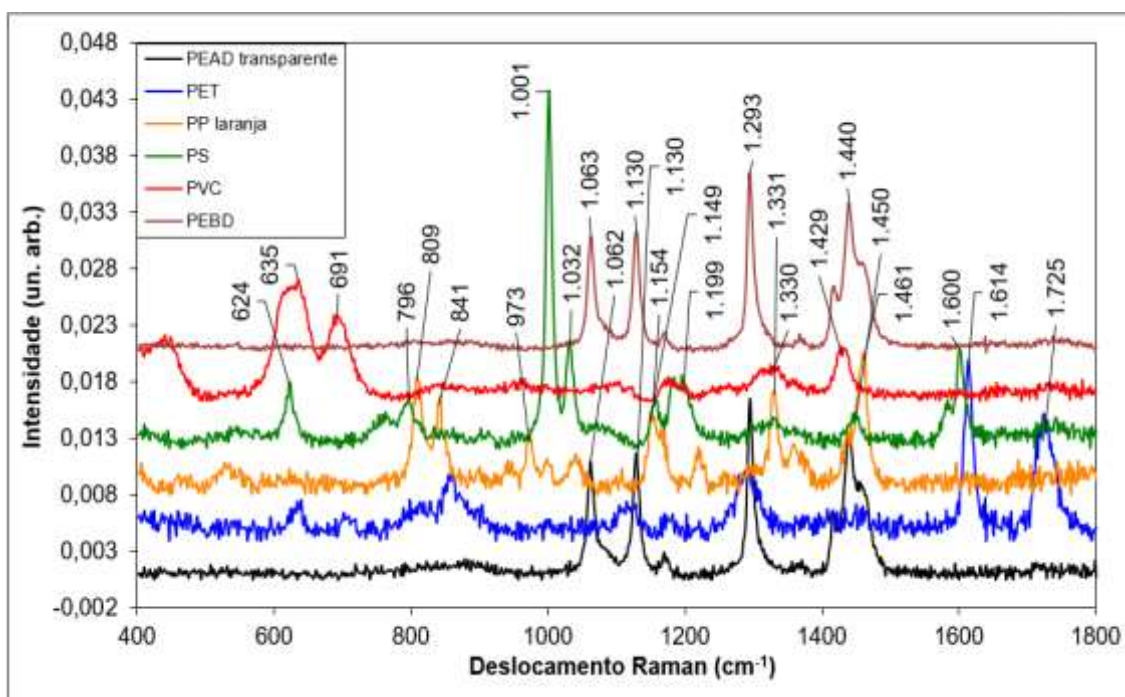


Figura 1. Espectros Raman dos tipos de plástico de embalagens pós-consumo: PEAD, PET, PP, OS, PVC e PEBD. Os espectros apresentaram picos em posições características da energia vibracional de seus constituintes, sendo diferentes para cada tipo de plástico.

A Figura 2 apresenta os espectros de embalagens de PEAD transparente e de cores azul, verde e vermelho. O corante vermelho difere-se dos demais, apresentando um pico na região de 1362 cm^{-1} . Foi observada grande semelhança entre os picos dos corantes azul e verde nas regiões espectrais próximas a 745 cm^{-1} e em torno de 1530 cm^{-1} . Tais resultados estão relacionados a semelhanças moleculares dos dois pigmentos, já que os pigmentos azul e verde são compostos por ftalocianinas [13].

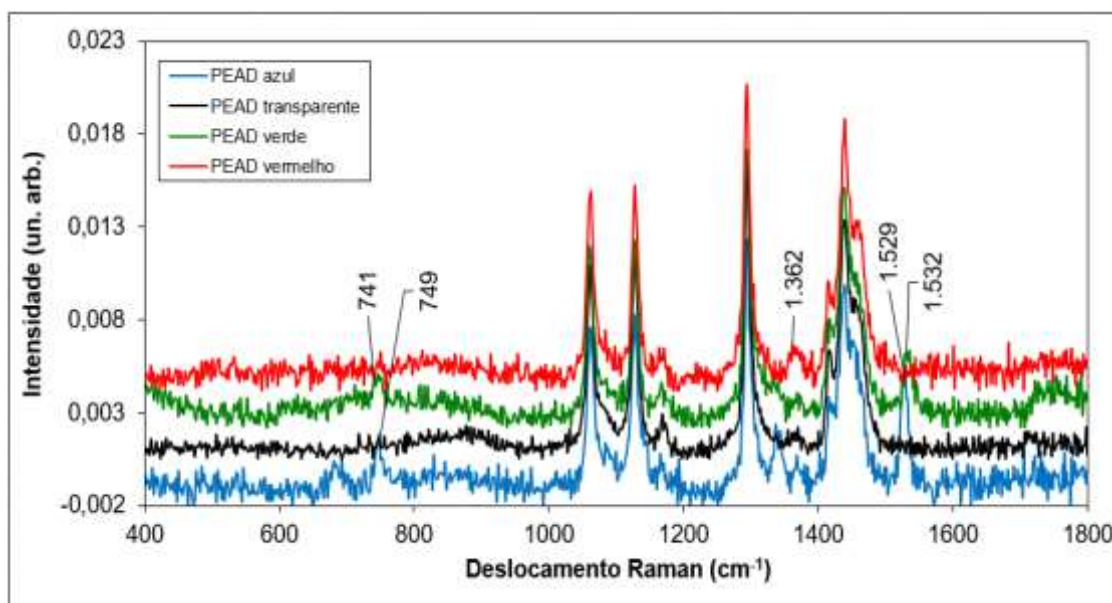


Figura 2. Espectros Raman de PEAD de diferentes cores: azul, transparente, verde e vermelho. Os plásticos azul e verde possuem picos em posições próximas, sugerindo semelhança molecular.

Devido à grande eficiência da espectroscopia Raman na identificação dos plásticos, com resultados apoiados pela literatura, sugere-se potencial aplicação em estações de reciclagem como ferramenta para a correta separação do material plástico, o que pode conferir maior eficiência no processo de triagem e reciclagem [14].

Conclusões

A espectroscopia Raman mostrou-se uma ferramenta eficaz na identificação dos tipos de plásticos. Observou-se grande semelhança entre os picos dos corantes azul e verde, indicando que o pigmento verde tem semelhança molecular com o pigmento azul (ftalocianinas). Devido à eficácia na identificação do tipo de plástico, sugere-se sua aplicação em estações de reciclagem para aprimoramento no processo de triagem de materiais plásticos.

Agradecimentos: L. M. Rocha e T. A. Vidal agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior durante o desenvolvimento deste estudo.

Referências

1. Paletta, A.; Leal Filho, W.; Balogun, A; Foschi, E.; Bonoli, A. Barriers and challenges to plastics valorisation in the context of a circular economy: Case studies from Italy. *Journal of Cleaner Production* 241:118149, 2019.
2. Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE. Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060. Disponível em https://www.oecd-ilibrary.org/environment/global-plastics-outlook_aa1edf33-en Acesso em 10 jul. 2023.
3. Mertes, A. Types of Plastic and Their Recycle Codes. County of Los Angeles: Los Angeles, CA, USA, 2019. Available online: <https://dpw.lacounty.gov/epd/SBR/pdfs/TypesOfPlastic.pdf> (accessed on 5 July 2021).
4. McCreery, R. L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.
5. Florestan, J. et al. Reciclagem de plásticos: identificação automática de polímeros por métodos espectroscópicos. *Recursos, Conservação e Reciclagem* 10(1-2):67-74, 1994.
6. da Silva, D. J.; Parra, D. F.; Wiebeck, H. Applying confocal Raman spectroscopy and different linear multivariate analyses to sort polyethylene residues. *Chemical Engineering Journal* 426:131344, 2021.
7. Peñalver, R. et al. Raman spectroscopic strategy for the discrimination of recycled polyethylene terephthalate in water bottles. *Journal of Raman Spectroscopy* 54.1: 107-112, 2023.
8. Furukawa, T. et al. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. *Polymer Journal* 38.11: 1127-1136, 2006.
9. McCreery Group. Raman Materials. Alberta, Canada. Disponível em: <<https://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/ramanmaterials.html#polystyrene>>. Acesso em: 28 jun. 2024.
10. Solodovnichenko, VS. et al. Synthesis of carbon materials by the short-term mechanochemical activation of polyvinyl chloride. *Procedia Engineering* 152:747-752, 2016.
11. Ludwig, V. et al. Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. *Vibrational Spectroscopy* 98:134-138, 2018.
12. Katsara, K.; Kenanakis, G.; Viskadourakis, Z.; Papadakis, V. M. Polyethylene migration from food packaging on cheese detected by Raman and Infrared (ATR/FT-IR) Spectroscopy. *Materials* 14(14):3872, 2021.
13. Moradian, S. et al. Spectrophotometric-chemometrics study of the effect of solvent composition and temperature on the spectral shape and shift of copper and nickel phthalocyanines in different aqueous-nonaqueous mixed solvents. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 227:117621, 2020.
14. Shabunya-Klyachkovskaya, EV.; Kulakovich, OS.; Gaponenko, SV. Surface enhanced Raman scattering of inorganic microcrystalline art pigments for systematic cultural heritage studies. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 222:117235, 2019.