



Jessica Ferreira da Silva

# DISCRIMINAÇÃO FORENSE DE SACOS DE PLÁSTICO

## APLICAÇÃO DE MÉTODOS TÉRMICOS, ESPETROSCÓPICOS E DE ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Mestrado em Química Forense

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Jessica Ferreira da Silva

# DISCRIMINAÇÃO FORENSE DE SACOS DE PLÁSTICO

APLICAÇÃO DE MÉTODOS TÉRMICOS, ESPETROSCÓPICOS E  
DE ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química Forense**

Professora Doutora Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca

Professor Doutor Arménio Coimbra Serra

**Setembro de 2017**

**Universidade de Coimbra**



***"The mind that opens to a new idea never returns to its original size."***

*(Albert Einstein)*

***"Persistence is the shortest path to success."***

*(Charles Chaplin)*



# Agradecimentos

O desenvolvimento deste projeto não teria sido possível sem o contributo de cada uma das pessoas que, ao longo do meu percurso académico na cidade encantadora que é Coimbra, me transmitiram o melhor conhecimento, motivação e conforto, imprescindíveis para ter conseguido superar todas as adversidades inerentes. A todos que, de alguma forma, me ajudaram a alcançar os meus objetivos e a crescer enquanto profissional e pessoa, deixo aqui o meu mais sincero agradecimento.

À Professora Doutora Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca, por toda a orientação e partilha de conhecimento científico e experiência profissional. Agradeço também por todo o apoio, confiança e incentivo, por toda a disponibilidade e paciência, prestados ao longo deste trabalho, que me encorajaram a dar sempre o meu melhor.

Ao Professor Doutor Arménio Coimbra Serra e ao Professor Doutor Alberto António Caria Canelas Pais, pela consideração e por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos professores do grupo de investigação Termodinâmica Molecular, à Professora Doutora Maria Ermelinda da Silva Eusébio, ao Professor Doutor Ricardo António Esteves de Castro, ao Professor João Carlos Canotilho Lage e ao Professor Doutor Mário Túlio dos Santos Rosado, pela constante ajuda, sabedoria transmitida, disponibilidade e amabilidade.

À UCQFarma, à plataforma TAIL-UC e à Paralab, pela simpatia e gentileza de facultarem o acesso a equipamentos necessários para a realização de experiências no âmbito do meu projeto.

À Bruna Santos, por todo o companheirismo, paciência e partilha de descobertas e ideias, durante este longo ano de trabalho. E, sobretudo, obrigado pela amizade, que me permitiu encarar cada dia de forma mais fácil e motivadora, e vivenciar grandes momentos.

Aos meus amigos, por toda a paciência, apoio e palavras de incentivo, que nunca me deixaram desistir. Obrigado pelo carinho e pelos momentos inesquecíveis.

Um agradecimento especial à minha mãe e ao meu pai que, incondicionalmente, sempre estiveram ao meu lado, acreditaram e confiaram em mim. Obrigado pelas palavras de força e coragem, que me levaram a ultrapassar todos os obstáculos e a conquistar mais uma etapa de sucesso. Obrigado por todo o esforço que tornou isto possível.



# Índice Geral

Índice Geral .....	i
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas.....	xxvii
Abreviaturas.....	xxxix
Resumo .....	xxxv
Abstract.....	xxxvii
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1. Polímeros.....	5
1.1.1. Reações de polimerização .....	5
1.1.2. Classificação dos polímeros.....	6
1.1.3. Propriedades dos polímeros.....	8
1.1.4. Aditivos utilizados na formulação de materiais poliméricos.....	9
1.1.5. Caracterização forense de evidências poliméricas.....	12
1.2. Sacos e filmes de plástico.....	15
1.2.1. Formulação .....	16
1.2.2. Polietileno.....	18
1.2.3. Processo de manufatura de sacos de plástico .....	22
1.2.4. Enquadramento forense de sacos de plástico – Estado da arte .....	26
Capítulo 2 – Materiais e Métodos.....	29
2.1. Materiais .....	31
2.2. Métodos de caracterização.....	32
2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada .....	32
2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	34
2.2.3. Análise Termogravimétrica.....	36
2.2.4. Difração de Raios-X.....	38
2.2.5. Microscopia com Luz Polarizada .....	40
2.3. Análise Estatística.....	42
2.3.1. Análise de Variância .....	42
2.3.2. Análise Multivariada.....	44
2.3.2.1. Análise de Agrupamento Hierárquico .....	46
2.3.2.2. Análise de Componentes Principais .....	47

2.3.2.3. <i>Random Forest</i> .....	49
2.3.2.4. Condições experimentais para HCA, PCA e RF.....	51
Capítulo 3 – Resultados e Discussão .....	53
3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada .....	55
3.1.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca .....	55
3.1.2. Comparação entre marcas .....	57
3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	60
3.2.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca .....	60
3.2.2. Comparação entre marcas .....	65
3.3. Análise Termogravimétrica.....	70
3.3.1. Comparação dentro do mesmo saco.....	70
3.3.2. Comparação entre marcas .....	72
3.4. Difração de Raios-X.....	75
3.4.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca .....	75
3.4.2. Comparação entre marcas .....	77
3.5. Microscopia com Luz Polarizada.....	80
3.5.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca .....	80
3.5.2. Comparação entre marcas .....	83
3.6. Amostras cegas.....	85
3.7. Análise estatística .....	99
3.7.1. Análise de Agrupamento Hierárquico .....	99
3.7.2. Análise de Componentes Principais .....	104
3.7.3. <i>Random Forest</i> .....	111
Capítulo 4 – Conclusões e Perspetivas Futuras .....	115
Referências .....	121
Anexos .....	133
Anexo A – Resultados obtidos por FTIR-ATR .....	135
Anexo B – Resultados obtidos por DSC.....	147
Anexo C – Resultados obtidos por TGA .....	169
Anexo D – Resultados obtidos por XRD .....	175
Anexo E – Resultados obtidos por PLM.....	187
Anexo F – Análise Multivariada .....	209

# Índice de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática das diferentes etapas da polimerização por adição. ● representa o monómero; - representa uma ligação; I consiste num iniciador; X é uma espécie presente em solução (como por exemplo, monómero, solvente, aditivos ou cadeias poliméricas); * representa uma espécie que está ativada. Adaptado de <sup>[1]</sup> .....	6
Figura 1.2 – Representação esquemática dos polímeros quanto à sua estrutura: (a) polímero linear, (b) polímero ramificado e (c) polímero reticulado. O símbolo ● representa uma ligação cruzada. Retirado de <sup>[16]</sup> .....	7
Figura 1.3 – Representação esquemática das características dos vestígios poliméricos associados à matriz polimérica, com interesse forense. <sup>[1]</sup> .....	14
Figura 1.4 – Reação geral da síntese do polietileno: (a) etileno e (b) unidade repetida presente na cadeia do polietileno. Adaptado de <sup>[1]</sup> .....	19
Figura 1.5 – Síntese do polietileno através de um processo de polimerização por adição via radicais livres. Adaptado de <sup>[13]</sup> .....	20
Figura 1.6 – Formação de ramificação em cadeias de polietileno crescentes. Retirado de <sup>[13]</sup> .....	20
Figura 1.7 – Esquema da estrutura dos diferentes tipos de polietileno: de cima para baixo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE). Retirado de <sup>[15]</sup> .....	21
Figura 1.8 – Representação esquemática de uma extrusora. Adaptado de <sup>[69]</sup> .....	23
Figura 1.9 – Representação esquemática (esquerda) do processo de extrusão para a formação de um tubo de filme por sopro e (direita) dos vários processos aplicados na produção dos sacos de plástico. Adaptado de <sup>[47]</sup> .....	25
Figura 1.10 – Marcas de estrias num filme de plástico. A seta identifica a presença de uma inclusão de impureza na matriz polimérica do filme. Retirado de <sup>[1]</sup> .....	25
Figura 2.1 – Componentes básicos de um espectrómetro FTIR. Adaptado de <sup>[74]</sup> .....	33
Figura 2.2 – Representação esquemática do fenómeno que ocorre no método de ATR. Adaptado de <sup>[77]</sup> .....	34
Figura 2.3 – Representação esquemática típica de um sistema de DSC de potência compensada. Adaptado de <sup>[81]</sup> .....	35
Figura 2.4 – Representação esquemática dos elementos básicos de uma termobalança de um instrumento de TGA. Adaptado de <sup>[88]</sup> .....	37

Figura 2.5 – Representação da lei de Bragg. Os pontos ● representam os átomos presentes na estrutura cristalina. Adaptado de <sup>[1]</sup> .....	38
Figura 2.6 – Representação esquemática de um difratómetro em modo de reflexão. Adaptado de <sup>[1]</sup> .....	39
Figura 2.7 – Esquema ilustrativo de um microscópio de luz polarizada. Adaptado de <sup>[6]</sup> .....	41
Figura 2.8 – Representação do saco de plástico e das direções consideradas na análise efetuada através da PLM. ....	42
Figura 2.9 – Exemplo de um dendrograma que fornece uma representação bi-dimensional da similaridade entre os objetos definidos de A a J. A linha a tracejado define um possível nível limite para a determinação do número de grupos distintos formados. Adaptado de <sup>[116]</sup> . ....	47
Figura 2.10 – Representação da primeira componente principal (PC <sub>1</sub> ), que corresponde a um novo eixo que representa a combinação das variáveis originais, representadas pelo sistema de eixos x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> e x <sub>3</sub> . Adaptado de <sup>[116]</sup> . ....	48
Figura 2.11 – Exemplo de uma árvore de decisão com questões numéricas (t <sub>1</sub> - t <sub>4</sub> ) baseadas em duas variáveis, X <sub>1</sub> e X <sub>2</sub> , onde é atribuída a classe (R <sub>1</sub> - R <sub>5</sub> ) para cada objeto. Retirado de <sup>[120]</sup> . ....	50
Figura 3.1 – Espetros de infravermelho obtidos para as amostras A11_s1, A12_s1, A13_s1, D11_s1, D12_s1, D13_s1, G11_s1, G12_s1 e G13_s1. ....	55
Figura 3.2 – Espetros de infravermelho obtidos para as amostras A11_s1, A11_s2, A21_s1 e A21_s2. ....	56
Figura 3.3 – Espetros de infravermelho obtidos para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1. ....	57
Figura 3.4 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, A12_s1, A13_s1, (D11_s1, D12_s1, D13_s1, F11_s1, F12_s1 e F13_s1, correspondentes ao aquecimento: $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	61
Figura 3.5 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, A12_s1, A13_s1, D11_s1, D12_s1, D13_s1, F11_s1, F12_s1 e F13_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido: $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	62
Figura 3.6 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, A11_s2, A21_s1 e A21_s2, correspondentes ao aquecimento: $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	62
Figura 3.7 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, A11_s2, A21_s1 e A21_s2, correspondentes ao arrefecimento do fundido: $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	63
Figura 3.8 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1, correspondentes ao aquecimento: $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	66

Figura 3.9 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido: $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . .....	66
Figura 3.10 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras A11_s1 (vermelho), A12_s1 (azul) e A13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . .....	70
Figura 3.11 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras D11_s1 (vermelho), D12_s1 (azul) e D13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . .....	71
Figura 3.12 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras A11_s1 (vermelho), B11_s1 (azul), C11_s1 (verde), D11_s1 (rosa), E11_s1 (laranja), F11_s1 (cinzento) e G11_s1 (roxo): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . .....	72
Figura 3.13 – Difratogramas obtidos para as amostras A11_s1, A12_s1, A13_s1, D11_s1, D12_s1, D13_s1, E11_s1, E12_s1, E13_s1, G11_s1, G12_s1 e G13_s1. ....	75
Figura 3.14 – Difratogramas obtidos para as amostras A11_s1, A11_s2, A21_s1 e A21_s2. ....	76
Figura 3.15 – Difratogramas obtidos para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1. ....	77
Figura 3.16 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras A11_s1, A12_s1 e A13_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados(b), para a ampliação de 200x. ....	80
Figura 3.17 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras D11_s1, D12_s1 e D13_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados(b), para a ampliação de 50x. ....	81
Figura 3.18 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras E11_s1, E12_s1 e E13_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados(b), para a ampliação de 50x. ....	81
Figura 3.19 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras F11_s1, F12_s1 e F13_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados(b), para a ampliação de 50x. ....	82
Figura 3.20 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras G11_s1, G12_s1 e G13_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o	

polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados(b), para a ampliação de 200x.....	82
Figura 3.21 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras cegas I_1, II_1, III_1, IV_1, V_1, VI_1, VII_1 e VIII_1, e para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1. ....	85
Figura 3.22 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I_1, II_1, III_1, IV_1, V_1, VI_1, VII_1 e VIII_1, e para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1, correspondentes ao aquecimento: $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	87
Figura 3.23 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I_1, II_1, III_1, IV_1, V_1, VI_1, VII_1 e VIII_1, e para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido: $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	88
Figura 3.24 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras cegas I_1 (vermelho) I_2 (vermelho e tracejado) , II_1 (azul), II_2 (azul e tracejado), III_1 (verde), III_2 (verde e tracejado), IV_1 (rosa), IV_2 (rosa e tracejado), V_1 (laranja), V_2 (laranja e tracejado), VI_1 (cinzento), VI_2 (cinzento e tracejado), VII_1 (roxo), VII_2 (roxo e tracejado), VIII_1 (preto) e VIII_2 (preto e tracejado): $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	92
Figura 3.25 - Difractogramas obtidos para as amostras cegas I_1, II_1, III_1, IV_1, V_1, VI_1, VII_1 e VIII_1 e para as amostras A11_s1, B11_s1, C11_s1, D11_s1, E11_s1, F11_s1 e G11_s1.....	94
Figura 3.26 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) I_1, (b1 e b2) II_1, (c1 e c2) III_1 e (d1 e d2) IV_1, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente. ....	96
Figura 3.27 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) V_1, (b1 e b2) VI_1, (c1 e c2) VII_1 e (d1 e d2) VIII_1, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente. ....	97
Figura 3.28 – Dendrograma construído por HCA, aplicando a distância Euclidiana e o método da ligação média, para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. Cada cor representa um grupo formado pelos objetos mais semelhantes. ....	102
Figura 3.29 – Dendrograma construído por HCA, aplicando a distância Euclidiana e o método da ligação média, para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras e às 16 amostras das 8	

amostras cegas analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. Cada cor representa um grupo formado pelos objetos mais semelhantes. ....	103
Figura 3.30 – Representação dos resultados obtidos através do método do <i>Scree Plot</i> para as dez primeiras PCs, considerando o conjunto de dados obtido para as 84 amostras analisadas. ....	105
Figura 3.31 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 80,3 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. As cores apresentadas assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.....	105
Figura 3.32 – Expansões da representação gráfica dos <i>scores</i> , considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, onde estão apresentadas as marcas (a) A, B e C, (b) G, (c) D, (d) F e (e) E. As cores apresentadas assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.....	106
Figura 3.33 – Representação das 84 amostras e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 69,6 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto. ....	107
Figura 3.34 – Expansões da representação gráfica dos <i>scores</i> , considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, onde estão apresentadas as amostras (a) das marcas A, B, C e as II_1, II_2, III_1 e III_2; (b) da marca G e as I_1 e I_2; (c) das marcas D e F e as IV_1, IV_2, V_1, V_2, VII_1 e VII_2; (d) da marca E e as VIII_1 e VIII_2; (e) VI_1 e VI_2. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas – preto. ....	108
Figura 3.35 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 77,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, XRD e PLM. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.....	109
Figura 3.36 – Representação das 84 amostras e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 71,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, XRD e PLM. As cores	

apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto.....	110
Figura 3.37 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 84,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR e XRD. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo. ....	110
Figura 3.38 – Representação das 84 amostras e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs ( <i>scores</i> ), que representam 74,1 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR e XRD. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto. ....	111
Figura 3.39 – Resultados obtidos para o modelo de classificação estabelecido pelo RF, a partir do conjunto de dados correspondentes às 84 amostras analisadas das sete marcas diferentes. ....	112
Figura 3.40 – Representação gráfica da importância de cada variável para a definição do modelo de classificação através do RF. ....	114
Figura A.1 – Espectros de infravermelho das amostras (a) A11_s2, (b) A12_s2 e (c) A13_s2. ....	137
Figura A.2 – Espectros de infravermelho das amostras (a) A21_s1, (b) A22_s1 e (c) A23_s1. ....	137
Figura A.3 – Espectros de infravermelho das amostras (a) A21_s2, (b) A22_s2 e (c) A23_s2. ....	137
Figura A.4 – Espectros de infravermelho das amostras (a) B11_s1, (b) B12_s1 e (c) B13_s1. ....	137
Figura A.5 – Espectros de infravermelho das amostras (a) B11_s2, (b) B12_s2 e (c) B13_s2. ....	138
Figura A.6 – Espectros de infravermelho das amostras (a) B21_s1, (b) B22_s1 e (c) B23_s1. ....	138
Figura A.7 – Espectros de infravermelho das amostras (a) B21_s2, (b) B22_s2 e (c) B23_s2. ....	138
Figura A.8 – Espectros de infravermelho das amostras (a) C11_s1, (b) C12_s1 e (c) C13_s1. ....	138
Figura A.9 – Espectros de infravermelho das amostras (a) C11_s2, (b) C12_s2 e (c) C13_s2. ....	139
Figura A.10 – Espectros de infravermelho das amostras (a) C21_s1, (b) C22_s1 e (c) C23_s1. ....	139
Figura A.11 – Espectros de infravermelho das amostras (a) C21_s2, (b) C22_s2 e (c) C23_s2. ....	139
Figura A.12 – Espectros de infravermelho das amostras (a) D11_s2, (b) D12_s2 e (c) D13_s2. ....	139
Figura A.13 – Espectros de infravermelho das amostras (a) D21_s1, (b) D22_s1 e (c) D23_s1. ....	140

Figura A.14 – Espectros de infravermelho das amostras (a) D21_s2, (b) D22_s2 e (c) D23_s2. ....	140
Figura A.15 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E11_s1, (b) E12_s1 e (c) E13_s1. ....	140
Figura A.16 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E11_s2, (b) E12_s2 e (c) E13_s2. ....	140
Figura A.17 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E21_s1, (b) E22_s1 e (c) E23_s1. ....	141
Figura A.18 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E21_s2, (b) E22_s2 e (c) E23_s2. ....	141
Figura A.19 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F11_s1, (b) F12_s1 e (c) F13_s1. ....	141
Figura A.20 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F11_s2, (b) F12_s2 e (c) F13_s2. ....	141
Figura A.21 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F21_s1, (b) F22_s1 e (c) F23_s1. ....	142
Figura A.22 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F21_s2, (b) F22_s2 e (c) F23_s2. ....	142
Figura A.23 – Espectros de infravermelho das amostras (a) G11_s2, (b) G12_s2 e (c) G13_s2. ....	142
Figura A.24 – Espectros de infravermelho das amostras (a) G21_s1, (b) G22_s1 e (c) G23_s1. ....	142
Figura A.25 – Espectros de infravermelho das amostras (a) G21_s2, (b) G22_s2 e (c) G23_s2. ....	143
Figura A.26 – Espectros de infravermelho das amostras (a) B11_s1, (b) B11_s2, (c) B21_s1 e (d) B21_s2. ....	143
Figura A.27 – Espectros de infravermelho das amostras (a) C11_s1, (b) C11_s2, (c) C21_s1 e (d) C21_s2. ....	143
Figura A.28 – Espectros de infravermelho das amostras (a) D11_s1, (b) D11_s2, (c) D21_s1 e (d) D21_s2. ....	143
Figura A.29 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E11_s1, (b) E11_s2, (c) E21_s1 e (d) E21_s2. ....	144
Figura A.30 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F11_s1, (b) F11_s2, (c) F21_s1 e (d) F21_s2. ....	144
Figura A.31 – Espectros de infravermelho das amostras (a) G11_s1, (b) G11_s2, (c) G21_s1 e (d) G21_s2. ....	144
Figura A.32 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras cegas I_1, I_2, II_1, II_2, III_1, III_2, IV_1, IV_2, V_1, V_2, VI_1, VI_2, VII_1, VII_2, VIII_1 e VIII_2. ....	145
Figura B.1 – Curvas de DSC das amostras (a) A11_s2, (b) A12_s2 e (c) A13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	149
Figura B.2 – Curvas de DSC das amostras (a) A11_s2, (b) A12_s2 e (c) A13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	149

Figura B.3 – Curvas de DSC das amostras (a) A21_s1, (b) A21_s1 e (c) A23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	149
Figura B.4 – Curvas de DSC das amostras (a) A21_s1, (b) A22_s1 e (c) A23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	149
Figura B.5 – Curvas de DSC das amostras (a) A21_s2, (b) A22_s2 e (c) A23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	149
Figura B.6 – Curvas de DSC das amostras (a) A21_s2, (b) A22_s2 e (c) A23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	149
Figura B.7 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s1, (b) B12_s1 e (c) B13_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.8 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s1, (b) B12_s1 e (c) B13_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.9 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s2, (b) B12_s2 e (c) B13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.10 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s2, (b) B12_s2 e (c) B13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.11 – Curvas de DSC das amostras (a) B21_s1, (b) B21_s1 e (c) B23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.12 – Curvas de DSC das amostras (a) B21_s1, (b) B22_s1 e (c) B23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	150
Figura B.13 – Curvas de DSC das amostras (a) B21_s2, (b) B22_s2 e (c) B23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151
Figura B.14 – Curvas de DSC das amostras (a) B21_s2, (b) B22_s2 e (c) B23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151
Figura B.15 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s1, (b) C12_s1 e (c) C13_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151
Figura B.16 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s1, (b) C12_s1 e (c) C13_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151
Figura B.17 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s2, (b) C12_s2 e (c) C13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151
Figura B.18 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s2, (b) C12_s2 e (c) C13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	151

Figura B.19 – Curvas de DSC das amostras (a) C21_s1, (b) C21_s1 e (c) C23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.20 – Curvas de DSC das amostras (a) C21_s1, (b) C22_s1 e (c) C23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.21 – Curvas de DSC das amostras (a) C21_s2, (b) C22_s2 e (c) C23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.22 – Curvas de DSC das amostras (a) C21_s2, (b) C22_s2 e (c) C23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.23 – Curvas de DSC das amostras (a) D11_s2, (b) D12_s2 e (c) D13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.24 – Curvas de DSC das amostras (a) D11_s2, (b) D12_s2 e (c) D13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	152
Figura B.25 – Curvas de DSC das amostras (a) D21_s1, (b) D21_s1 e (c) D23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.26 – Curvas de DSC das amostras (a) D21_s1, (b) D22_s1 e (c) D23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.27 – Curvas de DSC das amostras (a) D21_s2, (b) D22_s2 e (c) D23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.28 – Curvas de DSC das amostras (a) D21_s2, (b) D22_s2 e (c) D23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.29 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s1, (b) E12_s1 e (c) E13_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.30 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s1, (b) E12_s1 e (c) E13_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	153
Figura B.31 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s2, (b) E12_s2 e (c) E13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154
Figura B.32 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s2, (b) E12_s2 e (c) E13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154
Figura B.33 – Curvas de DSC das amostras (a) E21_s1, (b) E21_s1 e (c) E23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154
Figura B.34 – Curvas de DSC das amostras (a) E21_s1, (b) E22_s1 e (c) E23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154

Figura B.35 – Curvas de DSC das amostras (a) E21_s2, (b) E22_s2 e (c) E23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154
Figura B.36 – Curvas de DSC das amostras (a) E21_s2, (b) E22_s2 e (c) E23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	154
Figura B.37 – Curvas de DSC das amostras (a) F11_s2, (b) F12_s2 e (c) F13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.38 – Curvas de DSC das amostras (a) F11_s2, (b) F12_s2 e (c) F13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.39 – Curvas de DSC das amostras (a) F21_s1, (b) F21_s1 e (c) F23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.40 – Curvas de DSC das amostras (a) F21_s1, (b) F22_s1 e (c) F23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.41 – Curvas de DSC das amostras (a) F21_s2, (b) F22_s2 e (c) F23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.42 – Curvas de DSC das amostras (a) F21_s2, (b) F22_s2 e (c) F23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	155
Figura B.43 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s1, (b) G12_s1 e (c) G13_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.44 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s1, (b) G12_s1 e (c) G13_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.45 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s2, (b) G12_s2 e (c) G13_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.46 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s2, (b) G12_s2 e (c) G13_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.47 – Curvas de DSC das amostras (a) G21_s1, (b) G21_s1 e (c) G23_s1: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.48 – Curvas de DSC das amostras (a) G21_s1, (b) G22_s1 e (c) G23_s1: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	156
Figura B.49 – Curvas de DSC das amostras (a) G21_s2, (b) G22_s2 e (c) G23_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	157
Figura B.50 – Curvas de DSC das amostras (a) G21_s2, (b) G22_s2 e (c) G23_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .	157

Figura B.51 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s1, (b) B11_s2, (c) B21_s1 e (d) B21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	157
Figura B.52 – Curvas de DSC das amostras (a) B11_s1, (b) B11_s2, (c) B21_s1 e (d) B21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	157
Figura B.53 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s1, (b) C11_s2, (c) C21_s1 e (d) C21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	157
Figura B.54 – Curvas de DSC das amostras (a) C11_s1, (b) C11_s2, (c) C21_s1 e (d) C21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	157
Figura B.55 – Curvas de DSC das amostras (a) D11_s1, (b) D11_s2, (c) D21_s1 e (d) D21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.56 – Curvas de DSC das amostras (a) D11_s1, (b) D11_s2, (c) D21_s1 e (d) D21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.57 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s1, (b) E11_s2, (c) C21_s1 e (d) C21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.58 – Curvas de DSC das amostras (a) E11_s1, (b) E11_s2, (c) E21_s1 e (d) E21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.59 – Curvas de DSC das amostras (a) F11_s1, (b) F11_2, (c) F21_s1 e (d) F21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.60 – Curvas de DSC das amostras (a) F11_s1, (b) F11_s2, (c) F21_s1 e (d) F21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	158
Figura B.61 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s1, (b) G11_s2, (c) G21_s1 e (d) G21_s2: aquecimento com $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	159
Figura B.62 – Curvas de DSC das amostras (a) G11_s1, (b) G11_s2, (c) G21_s1 e (d) G21_s2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	159
Figura B.63 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_1$ , para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D.....	159
Figura B.64 - Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_1$ , para as marcas (1) A, (2) C e (3) D. ....	159
Figura B.65 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_{f1(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D.....	159
Figura B.66 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_{f1(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) C e (3) D. ....	159

Figura B.67 - Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_{c1(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D. ....	160
Figura B.68 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_{c1(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) C e (3) D.....	160
Figura B.69 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I_1, I_2, II_1, II_2, III_1, III_2, IV_1, IV_2, V_1, V_2, VI_1, VI_2, VII_1, VII_2, VIII_1 e VIII_2: aquecimento com $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	161
Figura B.70 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I_1, I_2, II_1, II_2, III_1, III_2, IV_1, IV_2, V_1, V_2, VI_1, VI_2, VII_1, VII_2, VIII_1 e VIII_2: arrefecimento do fundido com $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	162
Figura C.1 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras B11_s1 (vermelho), B12_s1 (azul) e B13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	171
Figura C.2 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras C11_s1 (vermelho), C12_s1 (azul) e C13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	171
Figura C.3 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras E11_s1 (vermelho), E12_s1 (azul) e E13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	171
Figura C.4 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras F11_s1 (vermelho), F12_s1 (azul) e F13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	171
Figura C.5 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras G11_s1 (vermelho), G12_s1 (azul) e G13_s1 (verde): $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	172
Figura C.6 – Representação das variâncias obtidas a partir das percentagens de perda de massa da etapa de degradação, para as marcas (1) D, (2) E, (3) F e (4) G. ....	172
Figura C.7 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das $T_{d1}$ , para as marcas (1) D, (2) E, (3) F e (4) G. ....	172
Figura C.8 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das percentagens de perda de massa da etapa de degradação, para as marcas (1) E, (2) F e (3) G. ....	172
Figura D.1 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A11_s2, (b) A12_s2 e (c) A13_s2. ....	177
Figura D.2 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A21_s1, (b) A22_s1 e (c) A23_s1. ....	177
Figura D.3 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A21_s2, (b) A22_s2 e (c) A23_s2. ....	177
Figura D.4 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B11_s1, (b) B12_s1 e (c) B13_s1.....	177
Figura D.5 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B11_s2, (b) B12_s2 e (c) B13_s2.....	178

Figura D.6 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) B21_s1, (b) B22_s1 e (c) B23_s1. ....	178
Figura D.7 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) B21_s2, (b) B22_s2 e (c) B23_s2. ....	178
Figura D.8 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) C11_s1, (b) C12_s1 e (c) C13_s1. ....	178
Figura D.9 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) C11_s2, (b) C12_s2 e (c) C13_s2. ....	179
Figura D.10 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) C21_s1, (b) C22_s1 e (c) C23_s1. ....	179
Figura D.11 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) C21_s2, (b) C22_s2 e (c) C23_s2. ....	179
Figura D.12 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) D11_s2, (b) D12_s2 e (c) D13_s2. ....	179
Figura D.13 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) D21_s1, (b) D22_s1 e (c) D23_s1. ....	180
Figura D.14 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) D21_s2, (b) D22_s2 e (c) D23_s2. ....	180
Figura D.15 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) E11_s2, (b) E12_s2 e (c) E13_s2. ....	180
Figura D.16 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) E21_s1, (b) E22_s1 e (c) E23_s1. ....	180
Figura D.17 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) E21_s2, (b) E22_s2 e (c) E23_s2. ....	181
Figura D.18 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) F11_s1, (b) F12_s1 e (c) F13_s1. ....	181
Figura D.19 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) F11_s2, (b) F12_s2 e (c) F13_s2. ....	181
Figura D.20 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) F21_s1, (b) F22_s1 e (c) F23_s1. ....	181
Figura D.21 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) F21_s2, (b) F22_s2 e (c) F23_s2. ....	182
Figura D.22 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) G11_s2, (b) G12_s2 e (c) G13_s2. ....	182
Figura D.23 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) G21_s1, (b) G22_s1 e (c) G23_s1. ....	182
Figura D.24 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) G21_s2, (b) G22_s2 e (c) G23_s2. ....	182
Figura D.25 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) B11_s1, (b) B11_s2, (c) B21_s1 e (d) B21_s2. ....	183
Figura D.26 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) C11_s1, (b) C11_s2, (c) C21_s1 e (d) C21_s2. ....	183
Figura D.27 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) D11_s1, (b) D11_s2, (c) D21_s2 e (d) D21_s2. ....	183
Figura D.28 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) E11_s1, (b) E11_s2, (c) E21_s1 e (d) E21_s2. ....	183
Figura D.29 – Difrátogramas obtidos para as amostras (a) F11_s1, (b) F11_s2, (c) F21_s1 e (d) F21_s2. ....	184

Figura D.30 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) G11_s1, (b) G11_s2, (c) G21_s1 e (d) G21_s2. ....	184
Figura D.31 – Difractograma obtido para o suporte utilizado nas análises efetuadas por XRD. ....	184
Figura D.32 – Difractogramas obtidos para as amostras cegas I_1, I_2, II_1, II_2, III_1, III_2, IV_1, IV_2, V_1, V_2, VI_1, VI_2, VII_1, VII_2, VIII_1 e VIII_2. ....	185
Figura E.1 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s1, A12_s1 e A13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.2 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s1, A12_s1 e A13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.3 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s2, A12_s2 e A13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.4 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s2, A12_s2 e A13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.5 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s2, A12_s2 e A13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.6 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11_s2, A12_s2 e A13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	189
Figura E.7 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s1, A22_s1 e A23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	190
Figura E.8 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s1, A22_s1 e A23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	190
Figura E.9 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s1, A22_s1 e A23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	190

Figura E.10 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s1, A22_s1 e A23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	190
Figura E.11 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s2, A22_s2 e A23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	190
Figura E.12 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s2, A22_s2 e A23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	190
Figura E.13 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s2, A22_s2 e A23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	191
Figura E.14 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21_s2, A22_s2 e A23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	191
Figura E.15 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s1, B12_s1 e B13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	191
Figura E.16 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s1, B12_s1 e B13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	191
Figura E.17 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s1, B12_s1 e B13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	191
Figura E.18 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s1, B12_s1 e B13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	191
Figura E.19 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s2, B12_s2 e B13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	192
Figura E.20 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s2, B12_s2 e B13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	192

Figura E.21 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s2, B12_s2 e B13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	192
Figura E.22 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11_s2, B12_s2 e B13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	192
Figura E.23 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s1, B22_s1 e B23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	192
Figura E.24 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s1, B22_s1 e B23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	192
Figura E.25 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s1, B22_s1 e B23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.26 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s1, B22_s1 e B23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.27 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s2, B22_s2 e B23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.28 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s2, B22_s2 e B23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.29 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s2, B22_s2 e B23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.30 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21_s2, B22_s2 e B23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	193
Figura E.31 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s1, C12_s1 e C13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	194

Figura E.32 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s1, C12_s1 e C13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	194
Figura E.33 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s1, C12_s1 e C13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	194
Figura E.34 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s1, C12_s1 e C13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	194
Figura E.35 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s2, C12_s2 e C13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	194
Figura E.36 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s2, C12_s2 e C13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	194
Figura E.37 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s2, C12_s2 e C13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	195
Figura E.38 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11_s2, C12_s2 e C13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	195
Figura E.39 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s1, C22_s1 e C23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	195
Figura E.40 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s1, C22_s1 e C23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	195
Figura E.41 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s1, C22_s1 e C23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	195
Figura E.42 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s1, C22_s1 e C23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	195

Figura E.43 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s2, C22_s2 e C23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.44 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s2, C22_s2 e C23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.45 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s2, C22_s2 e C23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.46 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21_s2, C22_s2 e C23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.47 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s1, D12_s1 e D13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.48 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s1, D12_s1 e D13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	196
Figura E.49 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s2, D12_s2 e D13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	197
Figura E.50 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s2, D12_s2 e D13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	197
Figura E.51 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s2, D12_s2 e D13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	197
Figura E.52 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11_s2, D12_s2 e D13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	197
Figura E.53 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s1, D22_s1 e D23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	197

Figura E.54 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s1, D22_s1 e D23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	197
Figura E.55 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s1, D22_s1 e D23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	198
Figura E.56 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s1, D22_s1 e D23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	198
Figura E.57 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s2, D22_s2 e D23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	198
Figura E.58 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s2, D22_s2 e D23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	198
Figura E.59 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s2, D22_s2 e D23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	198
Figura E.60 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21_s2, D22_s2 e D23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	198
Figura E.61 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s1, E12_s1 e E13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	199
Figura E.62 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s1, E12_s1 e E13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	199
Figura E.63 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s2, E12_s2 e E13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	199
Figura E.64 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s2, E12_s2 e E13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	199

Figura E.65 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s2, E12_s2 e E13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	199
Figura E.66 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11_s2, E12_s2 e E13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	199
Figura E.67 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s1, E22_s1 e E23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.68 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s1, E22_s1 e E23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.69 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s1, E22_s1 e E23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.70 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s1, E22_s1 e E23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.71 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s2, E22_s2 e E23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.72 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s2, E22_s2 e E23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	200
Figura E.73 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s2, E22_s2 e E23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	201
Figura E.74 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21_s2, E22_s2 e E23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	201
Figura E.75 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s1, F12_s1 e F13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	201

Figura E.76 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s1, F12_s1 e F13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	201
Figura E.77 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s2, F12_s2 e F13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	201
Figura E.78 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s2, F12_s2 e F13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	201
Figura E.79 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s2, F12_s2 e F13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	202
Figura E.80 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11_s2, F12_s2 e F13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	202
Figura E.81 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s1, F22_s1 e F23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	202
Figura E.82 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s1, F22_s1 e F23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	202
Figura E.83 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s1, F22_s1 e F23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	202
Figura E.84 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s1, F22_s1 e F23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	202
Figura E.85 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s2, F22_s2 e F23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	203
Figura E.86 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s2, F22_s2 e F23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	203

Figura E.87 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s2, F22_s2 e F23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	203
Figura E.88 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21_s2, F22_s2 e F23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	203
Figura E.89 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s1, G12_s1 e G13_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	203
Figura E.90 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s1, G12_s1 e G13_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	203
Figura E.91 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s2, G12_s2 e G13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.92 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s2, G12_s2 e G13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.93 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s2, G12_s2 e G13_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.94 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11_s2, G12_s2 e G13_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.95 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s1, G22_s1 e G23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.96 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s1, G22_s1 e G23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	204
Figura E.97 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s1, G22_s1 e G23_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	205

Figura E.98 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s1, G22_s1 e G23_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	205
Figura E.99 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s2, G22_s2 e G23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	205
Figura E.100 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s2, G22_s2 e G23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	205
Figura E.101 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s2, G22_s2 e G23_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados. ....	205
Figura E.102 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21_s2, G22_s2 e G23_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.....	205
Figura E.103 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) I_2, (b1 e b2) II_2, (c1 e c2) III_2 e (d1 e d2) IV_2, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente. ....	206
Figura E.104 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) V_2, (b1 e b2) VI_2, (c1 e c2) VII_2 e (d1 e d2) VIII_2, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente. ....	207
Figura F.1 – Representação dos resultados obtidos através do método do <i>Scree Plot</i> para as dez primeiras PCs, considerando o conjunto de dados obtido para as 84 amostras das diferentes marcas e para as 16 amostras das 8 amostras cegas analisadas. ....	215



## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Principais métodos analíticos aplicados na caracterização da formulação dos diversos itens poliméricos, em contexto forense. ....	13
Tabela 1.2 – Principais métodos de análise aplicados na caracterização da matriz polimérica dos diversos itens poliméricos, em contexto forense. ....	14
Tabela 1.3 – Aditivos mais comuns encontrados nos sacos de plástico. [1, 7, 9, 17, 20-22, 26, 48, 50, 54-57] ...	18
Tabela 1.4 – Principais propriedades físicas dos vários tipos de polietileno. [13, 22, 53, 63] .....	21
Tabela 1.5 – Métodos analíticos aplicados na caracterização de sacos de plástico. ....	27
Tabela 2.1 – Informação sobre a data e local de recolha, marca, lote e composição descrita na embalagem, dos vários sacos de plástico recolhidos para análise. ....	31
Tabela 2.2 – Principais resultados obtidos através da aplicação da ANOVA. ....	43
Tabela 3.1 – Principais bandas de absorção no infravermelho identificadas para cada marca de saco de plástico estudada e as correspondentes possíveis atribuições e respetivo modo vibracional. [71, 74, 123-127] .....	58
Tabela 3.2 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas do máximo do pico de fusão e as temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização determinadas para as amostras das marcas A, B, C e G. ....	64
Tabela 3.3 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas dos máximos do pico de fusão determinadas para as amostras das marcas D, E e F. ....	65
Tabela 3.4 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos, determinadas para as amostras das marcas D, E e F. ....	65
Tabela 3.5 – Resultados médios ( $\bar{x}$ ) obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ , $T_2$ e $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão ( $s_x$ ), para cada marca analisada. ....	67
Tabela 3.6 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas <i>onset</i> de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas <i>onset</i> de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada marca analisada. ....	67

Tabela 3.7 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados pelas temperaturas do máximo do pico de fusão e pelas temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização, referentes ao grupo constituído pelas marcas A, B, C e G. ....	69
Tabela 3.8 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados pelas temperaturas dos máximos do pico de fusão e pelas temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização, referentes ao grupo constituído pelas marcas D e E. ....	69
Tabela 3.9 – Resultados médios e respetivos desvios padrão obtidos, a partir das curvas de TGA e correspondentes derivadas, para as temperaturas de degradação ( $T_d$ ) e para as percentagens de perda de massa referentes às primeiras e segundas etapas de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, para os diferentes sacos analisados. ....	71
Tabela 3.10 – Resultados médios e respetivos desvios padrão obtidos por TGA para as percentagens de massa residual obtidas no final da primeira e segunda etapas de degradação, bem como as percentagens de CaO previstas considerando apenas a presença de CaCO <sub>3</sub> como aditivo inorgânico, para os sacos das marcas A, B e C. ....	73
Tabela 3.11 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir das temperaturas de degradação e percentagens de perda de massa das primeiras e segundas etapas de degradação, bem como das percentagens de componentes inorgânicos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B e C e pelas marcas D, E, F e G. ....	74
Tabela 3.12 – Principais sinais identificados em cada marca através dos difractogramas obtidos, bem como as correspondentes possíveis atribuições. <sup>[12, 123, 131, 132]</sup> .....	78
Tabela 3.13 – Resultados obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, para as temperaturas dos máximos do pico de fusão, para cada amostra cega analisada. ....	89
Tabela 3.14 – Resultados obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas <i>onset</i> de fusão e temperaturas <i>onset</i> de cristalização dos primeiros e segundos máximos, para cada amostra cega analisada. ....	90
Tabela 3.15 – Resultados obtidos a partir das curvas de TGA e correspondentes derivadas, para as temperaturas de degradação e para as percentagens de perda de massa referentes às primeiras e segundas etapas de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, para cada amostra cega analisada. ....	93

Tabela 3.16 – Possíveis previsões individuais provenientes de cada método instrumental de análise e possíveis previsões finais estabelecidas para a origem de cada amostra cega, bem como a respetiva identidade real. ....	99
Tabela 3.17 – Principais resultados obtidos através da PCA para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras analisadas. ....	104
Tabela 3.18 – Resultados obtidos para o erro de teste obtido a partir da CV e do OOB em função do número de árvores considerado. ....	112
Tabela 3.19 – Previsões para a classificação das 8 amostras cegas através do modelo estabelecido pelo RF. ....	113
Tabela B.1 – Valores correspondentes às massas pesadas para cada uma das amostras de sacos de plástico analisadas por DSC. ....	163
Tabela B.2 – Resultados médios ( $\bar{x}$ ) obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ , $T_2$ e $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão ( $s_x$ ), para cada saco analisado. ....	164
Tabela B.3 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas <i>onset</i> de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas <i>onset</i> de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada saco analisado. ....	165
Tabela B.4 – Resultados médios obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ , $T_2$ e $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada. ....	166
Tabela B.5 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas <i>onset</i> de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas <i>onset</i> de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada. ....	167
Tabela B.6 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas dos primeiros, segundos e terceiros máximos do pico de fusão obtidas para as amostras analisadas de cada uma das marcas. ....	167
Tabela B.7 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos obtidas para as amostras analisadas de cada uma das marcas. ....	168

Tabela B.8 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas dos primeiros, segundos e terceiros máximos do pico de fusão, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B, C e G e pelas marcas D e E.....	168
Tabela B.9 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas <i>onset</i> de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B, C e G e pelas marcas D e E.....	168
Tabela C.1 – Valores correspondentes às massas pesadas para cada uma das amostras de sacos de plástico analisados por TGA. ....	173
Tabela C.2 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir das temperaturas de degradação e percentagens de perda de massa das primeiras e segundas etapas de degradação, bem como das percentagens de componentes inorgânicos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B e C e pelas marcas D, E, F e G.....	174
Tabela F.1 – Definição das variáveis utilizadas na implementação dos métodos HCA, PCA e RF..	214
Tabela F.2 – Principais resultados obtidos através da PCA para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras e às 16 amostras das 8 amostras cegas analisadas.....	215
Tabela F.3 – Diminuição média da precisão da previsão das amostras OOB quando cada uma das variáveis é excluída do modelo de classificação estabelecido pelo RF. ....	216

## Abreviaturas

AI	do inglês <i>Artificial Intelligence</i>
ANOVA	do inglês <i>Analysis of Variance</i>
BHT	do inglês <i>Butylated Hydroxytoluene</i>
C	Valor de teste para o teste de Cochran
CA	do inglês <i>Clustering Analysis</i>
CART	do inglês <i>Classification and Regression Trees</i>
CE	do inglês <i>Capillary Electrophoresis</i>
CV	do inglês <i>Cross-Validation</i>
DART-MS	do inglês <i>Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry</i>
DESI-MS	do inglês <i>Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DT	do inglês <i>Decision Tree</i>
EVA	do inglês <i>Ethylene Vinyl Acetate</i>
F	Teste de Fisher
FIR	do inglês <i>Far-Infrared Region</i>
FTIR-ATR	do inglês <i>Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy</i>
gl	Graus de liberdade
HALS	do inglês <i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>
HCA	do inglês <i>Hierarchical Clustering Analysis</i>
HDPE	do inglês <i>High Density Polyethylene</i>
HPLC	do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
H0	Hipótese nula
H1	Hipótese alternativa
ICP-MS	do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IRMS	do inglês <i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i>
LA-ICP-MS	do inglês <i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LDA	do inglês <i>Linear Discriminant Analysis</i>
LDPE	do inglês <i>Low Density Polyethylene</i>
LIBS	do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LLDPE	do inglês <i>Linear Low Density Polyethylene</i>
MDPE	do inglês <i>Medium-Density Polyethylene</i>
MID	do inglês <i>Mid-Infrared Region</i>
ML	do inglês <i>Machine Learning</i>
MLAs	do inglês <i>Machine Learning Algorithms</i>

MSE	do inglês <i>Mean Squared Error</i>
NBR	do inglês <i>Nitrile-Butadiene Rubber</i>
NIR	do inglês <i>Near-Infrared Region</i>
NMR	do inglês <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>
OM	do inglês <i>Optical Microscopy</i>
OOB	do inglês <i>Out-Of-Bag</i>
PC	do inglês <i>Principal Component</i>
PCA	do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PE	do inglês <i>Polyethylene</i>
pH0	Valor de prova
PLM	do inglês <i>Polarized Light Microscopy</i>
PP	do inglês <i>Polypropylene</i>
PS	do inglês <i>Polystyrene</i>
PTFE	do inglês <i>Polytetrafluoroethylene</i>
PVC	do inglês <i>Polyvinyl Chloride</i>
Pyr-GC-MS	do inglês <i>Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
SBR	do inglês <i>Styrene-Butadiene Rubber</i>
SEC	do inglês <i>Size Exclusion Chromatography</i>
SEM-EDS	do inglês <i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy</i>
SS	Soma de quadrados
$s_x$	Desvio padrão
$s^2$	Variância
TD-NMR	do inglês <i>Time Domain Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>
$T_{c(onset)}$	Temperatura <i>onset</i> de cristalização
$T_d$	Temperatura de degradação
$T_f^\circ$	Temperatura de fusão para polímeros cristalinos
$T_f$	Temperatura de fusão para polímeros semi-cristalinos
$T_{f(onset)}$	Temperatura <i>onset</i> de fusão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TLC	do inglês <i>Thin Layer Chromatography</i>
TV	Valor de teste
$t\omega$	Deformação assimétrica fora do plano
u.a.	Unidade arbitrária
ULDPE	do inglês <i>Ultra-Low Density Polyethylene</i>
UV	Ultravioleta
VLDPE	do inglês <i>Very Low Density Polyethylene</i>

$\bar{x}$	Média
XRD	do inglês <i>X-ray Diffraction</i>
XRF	do inglês <i>X-ray Fluorescence</i>
$\alpha$	Nível de significância
$\beta$	Velocidade de varrimento
$\delta$	Deformação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Elongação
$\rho$	Deformação simétrica no plano
$\omega$	Deformação simétrica fora do plano
$u$	Teste unilateral



## Resumo

Os sacos de plástico consistem num tipo de materiais poliméricos de interesse forense que podem ser encontrados em locais de crime. Estes podem, por exemplo, ser usados para ocultar o corpo de uma vítima ou noutros fins relacionados com o crime, tais como o embalamento de drogas ilícitas para serem vendidas no mercado do consumidor. Deste modo, torna-se útil caracterizar estas evidências poliméricas para determinar a sua origem e obter informações suplementares que podem ajudar nas investigações forenses.

O objetivo deste projeto é aplicar uma abordagem combinada de métodos instrumentais de análise com técnicas de análise estatística multivariada para a discriminação de sacos de plástico em contexto forense.

Neste estudo, vinte e oito sacos de plástico obtidos a partir de sete marcas diferentes foram analisados em três sítios aleatórios por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (XRD) e microscopia com luz polarizada (PLM). A variabilidade inter e intra-amostras da mesma marca foi investigada, juntamente com a diversidade entre amostras de marcas diferentes.

Posteriormente, três métodos de análise estatística multivariada foram aplicados com o intuito de explorar e interpretar os resultados obtidos: análise de agrupamento hierárquico (HCA), análise de componentes principais (PCA) e *random forest* (RF). A complementaridade dos métodos analíticos e quimiométricos permitiu observar a presença de cinco agrupamentos naturais entre o conjunto de amostras, sendo útil para estabelecer uma análise comparativa rápida e, conseqüentemente, discriminar a maior parte das marcas estudadas de sacos de plástico aparentemente semelhantes, que apresentam diferenças significativas resultantes do processo de manufatura.

Os mesmos métodos também foram aplicados no estudo e investigação de oito amostras cegas, as quais foram identificadas com sucesso e usadas para testar e validar os métodos estatísticos.



## Abstract

Plastic bags consist in a type of polymeric materials of forensic interest that may be found in crime scenes. They can for example be used to hide the body of a victim or in other crime related purpose, such as packing illicit drugs to be sold in the consumer market. Thus, it becomes useful to characterize these polymeric evidences to determine their source and obtain supplementary information that can help forensic investigations.

The purpose of this project is to apply a combined approach of instrumental methods of analysis with multivariate statistical analysis techniques for discrimination of plastic bags in forensic context.

In this study, twenty-eight plastic bags obtained from seven different brands were analyzed in three random sites by Fourier transform infrared spectroscopy in attenuated total reflection mode (FTIR-ATR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and polarized light microscopy (PLM). Inter and intra-sample variability of the same brand was investigated, along with the diversity among samples from different brands.

Three methods of multivariate statistical analysis were applied in order to explore and interpret the obtained results: hierarchical clustering analysis (HCA), principal component analysis (PCA) and random forest (RF). The complementarity of analytical and chemometric methods allowed to observe the presence of five natural clusters among the set of samples which was useful for establishing a rapid comparative analysis and, consequently, to discriminate most of the studied brands of apparently similar plastic bags, which have significant differences as a result of the manufacture process.

The same methods were also applied in the study and investigation of eight blind samples, which were successfully identified and used to test and validate the statistical methods.



# Capítulo 1

## Introdução

---



# 1. Introdução

Nos dias de hoje, a Ciência Forense assume um papel muito importante na sociedade, nomeadamente na investigação e resolução de crimes, de modo a protegê-la de potenciais criminosos, incriminar suspeitos e evitar que inocentes sejam acusados injustamente.

A Ciência Forense ou Criminalística é definida como a aplicação da ciência à administração da justiça, isto é, procura aplicar os princípios e as técnicas científicas para a obtenção de provas e execução das leis que constituem o sistema judicial. Através da ciência é possível obter informação precisa e objetiva sobre os acontecimentos que sucederam no local de um crime, pelo que o uso da ciência como auxiliar nas investigações forenses não pode ser subestimada. <sup>[1-4]</sup>

Acredita-se que foi o escritor e médico britânico Sir Arthur Conan Doyle, com as suas histórias fictícias da personagem Sherlock Holmes, escritas no final do século XIX, que influenciou a popularização dos métodos científicos na resolução de crimes no século XX. Posteriormente, várias foram as contribuições para o desenvolvimento da Ciência Forense, destacando-se Edmond Locard, um criminalista francês que criou o primeiro laboratório forense em Lyon, em 1910. Locard enunciou que, quando uma pessoa entra em contacto com um objeto ou com outra pessoa, ocorre a transferência de vestígios materiais. Essa sua teoria ficou conhecida como o Princípio de Locard, o qual foi sintetizado na célebre frase “Todo o contacto deixa um vestígio”. Este princípio teve como fundamento as cenas de crime, pelo que esses vestígios podem constituir evidências deixadas por um criminoso ou transportadas por ele, sobre si ou sobre as suas roupas, a partir do local do crime. <sup>[1-4]</sup>

Deste modo, a Criminalística pode também ser definida como o estudo de vestígios, os quais constituem a informação física que pode ser recolhida durante o exame ao local do crime. Esses vestígios podem constituir provas forenses com um significado crucial perante o sistema judicial. Os princípios e as técnicas das ciências naturais e físicas são praticados em laboratórios forenses e aplicados para a análise desses vestígios, com o intuito de determinar a sua origem, reconstruir a dinâmica do crime e comprovar o valor de outras evidências encontradas durante o decurso da investigação forense. <sup>[1, 2, 5]</sup>

Uma área da Criminalística é a Química Forense, que consiste na química analítica aplicada. Um químico analítico realiza análises qualitativas e quantitativas. Por outro lado, um químico forense, para além dessas análises, efetua uma análise comparativa, isto é, procura identificar a composição e a natureza das evidências recolhidas durante o exame ao local do crime, determinar a sua fonte e estabelecer uma comparação com outras evidências. Por exemplo, um químico analítico rapidamente determina qual o polímero base que constitui um determinado pedaço de plástico encontrado no local do crime, enquanto que o químico forense, para além disso, procura

verificar se provém de um determinado saco ou conjuntos de sacos de plástico por comparação das suas propriedades. [6]

Os polímeros estão presentes numa vasta gama de objetos que constituem o dia-a-dia do ser humano, de tal modo que a probabilidade de serem encontrados em locais de crime é bastante elevada. Como exemplos de evidências constituídas por polímeros tem-se as fibras têxteis, lascas de tinta automóvel, fita adesiva, luvas de latex, fragmentos de plástico, sacos de plástico, documentos, entre outros. [1, 5, 6]

A maioria dos objetos de plástico, cuja formulação se baseia numa matriz polimérica, são produtos industriais com estruturas e propriedades muito semelhantes. Ainda assim, é possível estabelecer um certo grau de discriminação entre eles, pois cada fabricante utiliza diferentes matérias-primas, aditivos e métodos de processamento, pelo que, conseqüentemente, os materiais obtidos poderão apresentar uma variedade de diferenças nas suas propriedades químicas e físicas. [1, 5, 7] São essas diferenças que assumem um maior interesse a nível forense, pois permitem aos investigadores forenses, através de uma caracterização escrupulosa, estabelecer uma discriminação entre evidências poliméricas que tiveram origem de diferentes fontes ou associar aquelas originadas a partir da mesma fonte. [1]

Com o intuito de auxiliar a investigação e a resolução dos crimes, é essencial uma caracterização qualitativa e quantitativa desses polímeros encontrados nas cenas de crime, tanto ao nível da sua formulação (matriz polimérica e aditivos), como dos diversos parâmetros dependentes quer do processo de síntese (microestrutura da cadeia polimérica), quer do processo de manufatura (estrutura e morfologia). [1, 5]

Tal como já foi referido, os sacos de plástico são materiais produzidos a partir de polímeros que podem ser enquadrados no contexto forense. Podem ser usados para esconder partes do corpo de uma vítima ou outros materiais relacionados com um crime, bem como para embalar drogas ilícitas. [7-11] Pedacos de filmes de plástico também são utilizados em pacotes de drogas ingeridos por "body stuffers". [12]

Deste modo, adotar procedimentos de caracterização destas evidências pode ser extremamente vantajoso para as investigações forenses, no sentido em que os sacos de plástico podem fornecer informações complementares para a resolução de crimes e, muitas vezes, também podem ser úteis para correlacionar crimes. Para além disso, essa caracterização é essencial para se maximizar o seu valor como provas forenses suscetíveis de serem aceites em tribunal.

O presente projeto tem como objetivo a caracterização de um conjunto de sacos de plástico comuns de diferentes marcas e de um conjunto de amostras de sacos de plástico de origem desconhecida, recorrendo a métodos térmicos, calorimetria diferencial de varrimento (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) e análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*), e espectroscópicos, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR, *Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance*

*Spectroscopy*), difração de raios-X (XRD, *X-ray Diffraction*) e microscopia com luz polarizada (PLM, *Polarized Light Microscopy*). Através da complementaridade destes métodos pretende-se verificar se é possível discriminar sacos de plástico aparentemente semelhantes, bem como investigar a variabilidade estrutural dentro do mesmo saco, entre sacos da mesma marca e entre sacos de diferentes marcas. Para uma melhor interpretação e comparação dos resultados, procedeu-se também a uma análise estatística dos resultados obtidos, recorrendo a três métodos de análise multivariada: análise de agrupamento hierárquico (HCA, *Hierarchical Clustering Analysis*), análise de componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*) e *Random Forest* (RF).

## 1.1. Polímeros

A palavra polímero deriva do grego *poly* e *meros*, que significa “muitos” e “partes”, respetivamente. <sup>[13, 14]</sup> Os polímeros consistem numa classe de macromoléculas formadas por um conjunto de unidades estruturais repetidas, regularmente dispostas e unidas por ligações covalentes, de modo a formar uma cadeia longa e complexa. Essas unidades repetidas provêm de moléculas pequenas, designadas monómeros. Ainda assim, é mais correto mencionar unidades repetidas do que monómeros, uma vez que alguns átomos são eliminados da unidade monomérica durante alguns processos de síntese de polímeros. <sup>[13-15]</sup> Se a estrutura dessas unidades repetidas é a mesma, o polímero formado é um homopolímero, mas, se na sua síntese são utilizados mais do que um tipo de monómero, o polímero é designado copolímero. <sup>[15, 16]</sup>

### 1.1.1. Reações de polimerização

A reação que está na base da síntese dos polímeros designa-se polimerização. Neste processo, as moléculas de monómero reagem para formar moléculas de polímero, sendo que, para que isso ocorra, é necessário que o monómero tenha locais reativos. No seu modo mais simples, este tipo de reação ocorre através de dois mecanismos principais: polimerização por adição ou em cadeia e polimerização por condensação ou gradual. <sup>[13-16]</sup>

A polimerização por adição consiste numa reação em cadeia, onde ocorre a adição sequencial das unidades de monómero, e pode ser de quatro tipos: polimerização via radicais livres, polimerização catiónica, polimerização aniónica e polimerização por coordenação. Estes processos ocorrem em três etapas (iniciação, propagação e terminação), Figura 1.1, e o monómero geralmente possui algum grau de insaturação (uma ligação dupla ou tripla ou uma estrutura cíclica). Na etapa de iniciação, ocorre a ativação dos monómeros por uma espécie ativada, que pode ser um radical livre ou um iniciador iónico, dando origem a uma nova espécie ativada (monómero ativado). Seguidamente, na etapa de propagação, esse monómero ativado reage com outro monómero (não ativado), transferindo o seu local ativo para esse monómero, que se torna na

extremidade crescente da cadeia do polímero, capaz de ligar com outro monómero, e assim sucessivamente. A terminação ocorre quando os locais ativos são inativados, sendo que existe uma variedade de reações específicas de terminação da cadeia (por exemplo, por combinação das extremidades de duas cadeias ou por transferência do local ativo para outras cadeias ou para outras espécies presentes em solução), não ocorrendo a eliminação de nenhuma molécula. Neste tipo de polimerização, o monómero é consumido lentamente, estando presente durante todo o processo de polimerização, e o crescimento ocorre pela adição de uma unidade monomérica de cada vez. <sup>[1, 13-16]</sup> Exemplos de polímeros onde se verifica a aplicação deste mecanismo são o cloreto de polivinilo (PVC, *Polyvinyl Chloride*) e o polietileno de baixa densidade (LDPE, *Low Density Polyethylene*). <sup>[13]</sup>

Por outro lado, no caso da polimerização por condensação, esta envolve monómeros com grupos funcionais que têm a capacidade de reagir entre si (como é o caso dos grupos –OH, –NH<sub>2</sub> ou –COOH), sendo que não é necessária nenhuma etapa de iniciação específica. Geralmente, o que sucede é uma sequência de reações de condensação, sendo que, em cada etapa, duas moléculas juntam-se, é formada uma molécula maior e ocorre a expulsão de uma molécula mais pequena (por exemplo H<sub>2</sub>O, HCl ou CH<sub>3</sub>OH). <sup>[15, 16]</sup> Neste tipo de polimerização, a maioria do monómero é consumido no início da reação e o crescimento da cadeia polimérica ocorre através de reações entre dímeros, trímeros e oligómeros, não havendo uma etapa de terminação. <sup>[13, 14]</sup> Como exemplos onde se verifica a aplicação deste mecanismo tem-se a síntese de poliésteres e de poliamidas. <sup>[13]</sup>

Etapa da reação	Polimerização por adição
Iniciação	$I \rightarrow I^*$ $I^* + \bullet \rightarrow I-\bullet^*$
Propagação	$I-\bullet^* + \bullet \rightarrow I-\bullet-\bullet^*$ .... $I-[-\bullet-]_n-\bullet^* + \bullet \rightarrow I-[-\bullet-]_{n+1}-\bullet^*$
Terminação	$I-[-\bullet-]_n-\bullet^* + \bullet^* [-\bullet-]_m-I \rightarrow I-[-\bullet-]_n-\bullet-\bullet-[-\bullet-]_m-I$ $I-[-\bullet-]_n-\bullet^* + \bullet^* [-\bullet-]_m-I \rightarrow I-[-\bullet-]_n-\bullet-\bullet-[-\bullet-]_m-I$
Transferência	$I-[-\bullet-]_n-\bullet^* + X \rightarrow I-[-\bullet-]_n-\bullet + X^*$

Figura 1.1 – Representação esquemática das diferentes etapas da polimerização por adição. ● representa o monómero; - representa uma ligação; I consiste num iniciador; X é uma espécie presente em solução (como por exemplo, monómero, solvente, aditivos ou cadeias poliméricas); \* representa uma espécie que está ativada. Adaptado de <sup>[1]</sup>.

### 1.1.2. Classificação dos polímeros

Os polímeros podem assumir diferentes classificações, dependendo da sua natureza, propriedades físicas, desempenho mecânico, comportamento térmico, entre outros. <sup>[1]</sup>

Ao nível da sua origem, os polímeros podem ser naturais, de origem animal (por exemplo a lã) ou de origem vegetal (como é o caso das fibras celulósicas ou do algodão); artificiais, que são produzidos pelo Homem, utilizando polímeros naturais como matérias-primas (por exemplo o acetato de celulose); ou sintéticos, que são produzidos pelo Homem, derivando do carvão ou do petróleo (por exemplo o polietileno (PE, *Polyethylene*)).<sup>[1, 17]</sup>

Tendo como base a composição química da sua cadeia, os polímeros podem ser orgânicos, em que a cadeia é formada maioritariamente por unidades à base de carbono e hidrogénio e ainda podem conter outros átomos, como azoto ou oxigénio; e inorgânicos, cuja cadeia não é formada por uma sequência de átomos de carbono, sendo muito menos frequentes do que os polímeros orgânicos (são exemplos os silicões, cuja cadeia é formada por uma sequência de ligações Si-O).<sup>[1]</sup>

No que respeita à estrutura, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados ou reticulados (estes possuem ligações cruzadas, em que várias cadeias estão quimicamente ligadas entre si), Figura 1.2.<sup>[16]</sup>

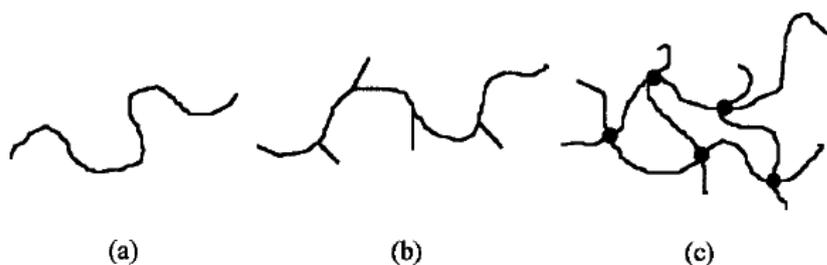


Figura 1.2 – Representação esquemática dos polímeros quanto à sua estrutura: (a) polímero linear, (b) polímero ramificado e (c) polímero reticulado. O símbolo ● representa uma ligação cruzada. Retirado de<sup>[16]</sup>.

Uma outra classificação de extrema importância baseia-se no comportamento térmico dos polímeros, sendo que podem ser classificados como termoplásticos ou termoendurecíveis. Os polímeros termoplásticos, quando aquecidos, ficam amolecidos e podem ser moldados em qualquer forma, a qual é mantida após arrefecimento.<sup>[15, 16]</sup> Este tipo de polímeros apresenta uma enorme gama de aplicações, dado serem recicláveis e fáceis de processar, pois podem ser sujeitos a vários ciclos de aquecimento seguido de modelamento, ainda que em cada ciclo ocorra alguma degradação.<sup>[1, 15]</sup> Exemplos de polímeros termoplásticos são o polipropileno (PP, *Polypropylene*), PE, PVC, politetrafluoroetileno (PTFE, *Polytetrafluoroethylene*) e poliestireno (PS, *Polystyrene*).<sup>[15]</sup> Os polímeros termoendurecíveis, quando aquecidos, sofrem alterações de forma irreversível, ficando permanentemente duros e não fundem, ou seja, transformam-se em materiais reticulados com uma densa rede tridimensional, sendo bastante difíceis de moldar, decompõem-se se a temperatura for suficientemente elevada e não são recicláveis.<sup>[1, 15, 16]</sup> Como exemplos deste tipo de polímeros tem-se as resinas fenólicas, resinas amino, resinas epóxi e resinas de poliéster insaturado.<sup>[15]</sup>

Relativamente às suas aplicações, os polímeros são classificados em plásticos, elastómeros (ou borrachas), fibras e resinas. Os plásticos consistem em polímeros orgânicos que têm a capacidade de alterar a sua forma por aplicação de calor ou pressão e mantêm essa forma quando deixam de ser sujeitos a essas condições. Podem ser rígidos, sendo resistentes à deformação e possuem baixas elongações; ou flexíveis, apresentando um comportamento intermédio entre os plásticos rígidos e os elastómeros. Estes polímeros são, geralmente, termoplásticos. <sup>[1, 15]</sup> Os elastómeros são polímeros ligeiramente reticulados, que apresentam uma larga gama de elasticidade, podem sofrer deformação e são reversivelmente extensíveis sob pequenas tensões aplicadas. Quando não se encontram esticados, estes materiais são caracterizados por moléculas lineares aleatoriamente enroladas, as quais são estendidas quando o polímero é sujeito a uma elongação, mas retornam à sua forma original após o esforço elástico ter sido realizado. Ao serem aquecidos, estes polímeros tornam-se líquidos viscosos devido às ligações cruzadas que possuem, enquanto que ao arrefecer, vitrificam ou cristalizam parcialmente. <sup>[16]</sup> Este tipo de polímeros surgiu com o intuito de simular as propriedades da borracha natural (*cis*-1,4-poliisopreno), a qual é considerada como o elastómero padrão. Outros exemplos deste tipo de polímeros são os elastómeros de estireno-butadieno (SBR, *Styrene-Butadiene Rubber*), borracha de nitrilo (NBR, *Nitrile-Butadiene Rubber*), silicões e poliuretanos. <sup>[15]</sup> As fibras consistem em materiais longos e semelhantes a filamentos, que possuem um diâmetro cerca de 100 vezes menor do que o seu comprimento, sendo resistentes à deformação e possuem baixas elongações. Como exemplos deste tipo de polímeros tem-se as poliamidas (que podem ser proteínas obtidas naturalmente ou *nylons* sintéticos), acrílicos (consistem em fibras amorfas formadas por unidades repetidas de metil metacrilato), PP, entre outros, os quais são todos exemplos de polímeros termoplásticos. <sup>[1, 15]</sup> Já as resinas são polímeros utilizados na forma líquida, como por exemplo em adesivos ou tintas, que posteriormente passam ao estado sólido. Estes polímeros geralmente são termoendurecíveis. <sup>[1]</sup>

### 1.1.3. Propriedades dos polímeros

Todos os polímeros são sólidos extremamente rígidos quando se encontram a temperaturas suficientemente baixas. Face a um aumento da temperatura, cada polímero adquire energia térmica suficiente que é responsável pelo seu comportamento de um líquido viscoso. <sup>[15]</sup> Estas propriedades dos polímeros tornam-nos bastante distintos das moléculas mais pequenas. <sup>[1]</sup>

Os polímeros, no estado sólido, podem possuir características que se encontram entre os extremos de um cristal ordenado e de um sólido amorfo. <sup>[6, 13, 15]</sup>

Os polímeros amorfos possuem as cadeias dispostas de forma aleatória, sendo semelhantes a um vidro, quando no estado sólido. Ao serem aquecidos acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , ficam amolecidos. Esta temperatura representa o ponto onde ocorrem importantes alterações das propriedades dos polímeros. Acima da  $T_g$ , o material pode ser mais facilmente

deformado e torna-se mais maleável. Isto ocorre uma vez que, sob essa condição, os polímeros amorfos reticulados assumem elasticidade e os polímeros amorfos não reticulados tornam-se líquidos viscosos. [6, 13-15, 18]

Num polímero cristalino, as cadeias encontram-se dispostas num arranjo tridimensional, não se observando transição vítrea devido à ausência de cadeias desordenadas. Quando sujeitos a aquecimento, estes polímeros fundem a uma temperatura  $T_f^\circ$ , designada temperatura de fusão. No entanto, polímeros perfeitamente cristalinos não são encontrados na prática, devido a fatores termodinâmicos, particularmente entrópicos. A diminuição da entropia que ocorre quando se passa de uma configuração onde coexistem cadeias de diferentes tamanhos dispostas aleatoriamente (polímero fundido) para um cristal perfeito é demasiado grande para permitir um processo espontâneo, o que torna impossível obter-se materiais poliméricos com 100 % de cristalinidade. [1, 6, 14, 15, 18] Consequentemente, o que se encontra são polímeros semi-cristalinos, os quais resultam de uma combinação entre regiões amorfas (que conferem flexibilidade aos materiais) e regiões cristalinas (responsáveis pela boa resistência dos materiais). As propriedades físicas, químicas e mecânicas finais dos materiais são também dependentes do seu grau de cristalinidade, o qual consiste na fração (em massa ou volume) de material que se encontra disposto em domínios cristalinos. [1, 6, 13, 15]

Os polímeros semi-cristalinos apresentam temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e temperatura de fusão,  $T_f$ . Para um dado polímero,  $T_f$  é menor do que a  $T_f^\circ$  referida anteriormente, surgindo muitas vezes como um intervalo de temperatura, e depende da história térmica da amostra em questão. [1, 6, 13, 15] Por exemplo, os elastómeros são polímeros amorfos reticulados cuja temperatura de utilização está acima da  $T_g$ . Quanto aos plásticos podem ser amorfos ou parcialmente amorfos e apresentam uma temperatura de aplicação abaixo da  $T_f$  e acima da  $T_g$ . Já as fibras são polímeros quase cristalinos, em que sua temperatura de uso está abaixo da  $T_f$ . [13]

#### **1.1.4. Aditivos utilizados na formulação de materiais poliméricos**

Dependendo das aplicações e finalidades dos diversos materiais poliméricos, as suas propriedades funcionais e estruturais têm de ser adequadas. Consequentemente, para além da matriz polimérica que é usada como componente maioritário na formulação desses materiais, são também adicionados aditivos, orgânicos ou inorgânicos, com o intuito de modelar e reajustar as propriedades, introduzir novas propriedades ou para facilitar o seu processamento. [1, 13, 16, 19]

Os aditivos são largamente empregues na indústria, pois, na maior parte das vezes, apenas uma pequena quantidade é suficiente para se obter as propriedades finais desejadas. Dependendo do tipo de polímero e de aditivos, estes podem ser incorporados no polímero durante a fase de polimerização (antes de serem processados), durante o seu processamento (numa etapa de mistura

ou na própria máquina de processamento) ou na própria superfície do produto final obtido. Para além disso, muitas vezes está presente uma combinação de aditivos. <sup>[13, 20]</sup>

Os aditivos são classificados de acordo com a sua finalidade. Podem ser encontrados enchimentos, reforços, corantes e pigmentos, plastificantes, estabilizadores de radiação ultravioleta (UV) e de calor, agentes antioxidantes, agentes de deslizamento, agentes antiestáticos, agentes anti-bloqueio, retardadores de chama, agentes químicos de expansão, agentes de reticulação, agentes de nucleação, iniciadores/ativadores, auxiliares de processamento, agentes de libertação do molde, pró-oxidantes, entre outros. <sup>[1, 13, 16, 20, 21]</sup>

Os enchimentos são adicionados quer para baixar o custo do produto (muitas vezes são utilizados em quantidades que podem exceder os 30 % em peso) quer para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos polímeros. Os enchimentos utilizados são predominantemente inorgânicos, como por exemplo o carbonato de cálcio, sílica, silicatos (talco, silicato de cálcio, silicato de alumínio, etc.), vidro (flocos de vidro, fibras de vidro moídas, etc.), óxidos de metais (óxido de zinco, dióxido de titânio, óxido de alumínio, etc.), entre outros. Para além disso, também podem ser adicionados materiais orgânicos, como por exemplo produtos celulósicos (farinha da madeira,  $\alpha$ -celulose, algodão, etc.), fibras sintéticas (poliamidas, poliésteres, etc.) e carbono (negro de carbono, filamentos de grafite, etc.). <sup>[1, 13, 16, 20, 21]</sup>

Os reforços também são utilizados para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos aos quais são adicionados, formando normalmente compósitos. <sup>[13]</sup> Os compósitos consistem em materiais em que é adicionado ao polímero um segundo componente com propriedades muito diferentes, com o intuito de aumentar a resistência ou a rigidez do produto pretendido, reforçando-o. Os dois componentes contribuem para as propriedades do produto. <sup>[16]</sup> Geralmente, consistem em fibras (reforços) incorporadas numa fase contínua (matriz polimérica), sendo que, apesar de a matriz polimérica e a fibra não serem particularmente fortes, a sua combinação torna estes compósitos de matriz-fibra mais fortes. Exemplos dessas fibras são as fibras de vidro, carbono (grafite, fibras de carbono, etc.) e poliamidas aromáticas. <sup>[13]</sup>

Os corantes e pigmentos são largamente utilizados na indústria dos plásticos com o objetivo de atribuir uma coloração aos materiais obtidos. As diferenças verificadas entre os corantes e os pigmentos residem tanto na sua solubilidade na matriz em que estão dispersos (os corantes são solúveis em matrizes poliméricas, enquanto os pigmentos não são e surgem como partículas discretas), bem como na sua natureza química (os corantes são geralmente orgânicos, enquanto que os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos). Ambos são resistentes à oxidação e à radiação UV, o que permite que os vários materiais em que são inseridos mantenham a sua aparência durante a utilização. Os corantes são tipicamente compostos azo ou antraquinonas, enquanto os pigmentos orgânicos apresentam estruturas azo ou cianina. Já os pigmentos inorgânicos são comumente encontrados sob a forma de compostos metálicos (óxidos de ferro, crómio, molibdénio, cádmio, níquel, antimónio e titânio), os quais produzem uma ampla gama de

cores vivas. [1, 13, 20, 21] Os polímeros podem tornar-se opacos como resultado da presença de outros aditivos, como por exemplo enchimentos ou estabilizadores. [13]

A flexibilidade dos polímeros pode ser regulada através da sua plastificação, a qual também permite modificar a viscosidade e melhorar as características de processamento. Isto ocorre porque este tipo de aditivos, ao ser introduzido no polímero, aumenta a mobilidade das moléculas e, conseqüentemente, a sua flexibilidade, diminuindo a viscosidade e a  $T_g$  do polímero. [13, 20] Os plastificantes devem ser não-voláteis, não-móveis, inertes, baratos, não tóxicos e compatíveis com o polímero a plastificar. Esta última condição está relacionada com a migração destes aditivos para fora da matriz polimérica, o que provoca endurecimento e aumento da fragilidade do material. Conseqüentemente, a matriz polimérica e os plastificantes têm de ser compatíveis, de modo a evitar que ocorra uma segregação de fases entre o aditivo e o polímero. [1, 13, 21] Os três principais grupos químicos dos plastificantes são ésteres de ftalato (por exemplo dioctil ftalato), ésteres de trimelitato (por exemplo tri-metil trimelitato) e ésteres de adipato (por exemplo di-2-etilhexil adipato). [1, 13, 20, 21]

O uso de estabilizadores de calor, de radiação UV e de agentes antioxidantes é realizado com a intenção de aumentar a estabilização do polímero e evitar a degradação durante o processamento, armazenamento e utilização final. Assim, estes aditivos são utilizados em pequenas quantidades com o objetivo de proteger os polímeros da degradação quando expostos ao calor e à radiação UV e quando o oxigénio atmosférico reage com a cadeia do polímero. Quando os polímeros estão expostos a essas condições, podem formar-se sítios reativos na cadeia, os quais, por sua vez, podem induzir outras reações químicas que conduzem à quebra de ligações químicas e, conseqüentemente, da cadeia polimérica em pequenos segmentos, provocando alterações nas propriedades dos materiais. [1, 13, 16, 20, 21]

Os estabilizadores de calor são adicionados para prevenir os polímeros da degradação térmica, através da interrupção da oxidação ou por reação com os produtos de decomposição resultantes. Como exemplos destes aditivos tem-se os organofosfatos, fenóis estereamente impedidos, hidroxilaminas e lactonas. [13, 20-22]

Os estabilizadores de radiação UV têm como função reduzir ou eliminar a fotodegradação. Dependendo do mecanismo que ocorre, podem atuar como absorventes de radiação UV, decompositores de peróxidos, captadores de radicais livres, supressores de energia ou crivos de radiação UV. Os mais utilizados são aminas impedidas (HALS, *Hindered Amine Light Stabilizers*, como por exemplo Tinuvin 770, Tinuvin 622, Chimassorb 944), benzofenonas (por exemplo Chimassorb 81), benzotriazóis (por exemplo Tinuvin 327), compostos que contêm níquel, fenil salicilato, cianoacrilatos, malonatos, benzilidenos, negro de carbono, dióxido de titânio e óxido de zinco. [13, 20-22]

Os antioxidantes impedem que o oxigénio reaja com a cadeia polimérica. Estes podem ser primários (reagem rapidamente com os radicais livres que se formam) ou secundários (previnem

ou inibem a formação de radicais livres). Exemplos de antioxidantes primários são os fenóis estereamente impedidos e aminas aromáticas secundárias (por exemplo Irganox 1010, Irganox 1076, Cyanox 2246, hidroxitolueno butilado (BHT, *Butylated Hydroxytoluene*) e Vitamina E), enquanto os antioxidantes secundários podem ser hidroxilaminas e organofosfatos (por exemplo Irgafos 168, Weston 618 e Ultrinox 624). [13, 20-22]

Os agentes de deslizamento, por vezes designados lubrificantes, também são largamente empregues nos polímeros para melhorar as características de escoamento durante o processamento. São adicionados na parte externa do material para reduzir o atrito entre o polímero fundido e as superfícies metálicas e os moldes do equipamento de processamento, e podem ser adicionados internamente na matriz polimérica com o objetivo de diminuir a viscosidade e a fricção, facilitando assim o seu fluxo. Como exemplos destes aditivos tem-se as ceras, ácidos gordos, ésteres e estearatos metálicos. [13, 16, 20, 21]

Os agentes antiestáticos são aplicados nos materiais poliméricos com o objetivo de reduzir ou eliminar a sua tendência em acumular cargas electrostáticas na superfície. Essa acumulação de cargas pode conduzir à atração de pó (prejudicando a aparência e o desempenho do produto final), à atração estática entre objetos distanciados, problemas de manipulação durante o transporte, armazenamento e embalagem, bem como descargas elétricas que podem suscitar incêndios ou explosões. [20] Exemplos são o negro de carbono, compostos catiónicos (sais quaternários de amónio ou compostos de imidazolina), compostos aniónicos (alquilsulfonatos) e compostos não-iónicos (organofosfatos, etanolaminas e ésteres de polietilenoglicol). [13, 20-22]

### **1.1.5. Caracterização forense de evidências poliméricas**

As evidências poliméricas, encontradas nos locais de crime, necessitam ser devidamente analisadas e caracterizadas, a fim de maximizar o seu valor como provas criminais suscetíveis de serem aceites em tribunal.

Todas as suas propriedades são estritamente dependentes do processo industrial que é aplicado desde a matéria-prima até à consecução do produto final, tornando-se muito importantes na discriminação ou associação de materiais produzidos em massa. [1, 5, 6]

Quando se pretende identificar uma amostra desconhecida e compará-la com amostras de referência, deve ter-se como base dois níveis de caracterização. [1, 5] O primeiro nível envolve a caracterização da formulação dos materiais poliméricos, isto é, a identificação inequívoca da matriz polimérica, bem como a identificação de eventuais aditivos e contaminantes (por exemplo resíduos de monómero ou de agentes iniciadores) que possam estar presentes. [1, 5] Para a identificação da matriz polimérica pode recorrer-se a uma variedade de métodos instrumentais de análise, sendo a espectroscopia de infravermelho, a microespectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de Raman as mais utilizadas. Estes métodos são distintos, no entanto complementares, permitindo

obter informação sobre todos os componentes de uma amostra complexa e, muitas vezes, informação separada quer sobre a matriz polimérica, quer sobre os aditivos presentes. [1, 5, 13]

Na Tabela 1.1 são apresentados os principais métodos analíticos que têm sido utilizados na caracterização da formulação de evidências poliméricas.

Tabela 1.1 – Principais métodos analíticos aplicados na caracterização da formulação dos diversos itens poliméricos, em contexto forense.

<b>Formulação</b>	<b>Métodos aplicados para a caracterização</b>	<b>Referências</b>
Matriz polimérica e aditivos	Espetroscopia de infravermelho	
	Microespetroscopia de infravermelho	[23]
	Espetroscopia de Raman	
	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espetrometria de massa (Pyr-GC-MS)	[24]
	Análise termogravimétrica (TGA)	[25]
Aditivos	Espetrometria de massa de razões isotópicas (IRMS)	[26]
	Eletroforese capilar (CE)	[27]
Aditivos inorgânicos	Métodos de espectroscopia atômica (ICP-MS, LA-ICP-MS, LIBS)	[28-30]
	Fluorescência de raios-X (XRF)	[23]
	Microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de raios-X (SEM-EDS)	[9]
	Difração de raios-X (XRD)	[12]
Aditivos orgânicos	Espetrometria de massa (DART-MS, DESI-MS)	[31]
	Métodos cromatográficos (TLC, HPLC)	[32, 33]

O segundo nível de caracterização baseia-se essencialmente no estudo da matriz polimérica, envolvendo uma análise mais completa. Para tal, pode ser útil a determinação de alguns dos parâmetros dependentes da síntese, relacionados com a microestrutura da cadeia polimérica, e dos parâmetros dependentes do processamento, associados à estrutura e morfologia, os quais estão apresentados na Figura 1.3. Esta etapa é também muito importante, uma vez que, através do estudo das propriedades da matriz polimérica, pode ser possível obter informação relevante para a discriminação de materiais recolhidos no decorrer de uma investigação forense ou para determinar a sua fonte de origem. [1, 5]

Os principais métodos que têm sido aplicados no estudo de algumas dessas propriedades encontram-se apresentados na Tabela 1.2.

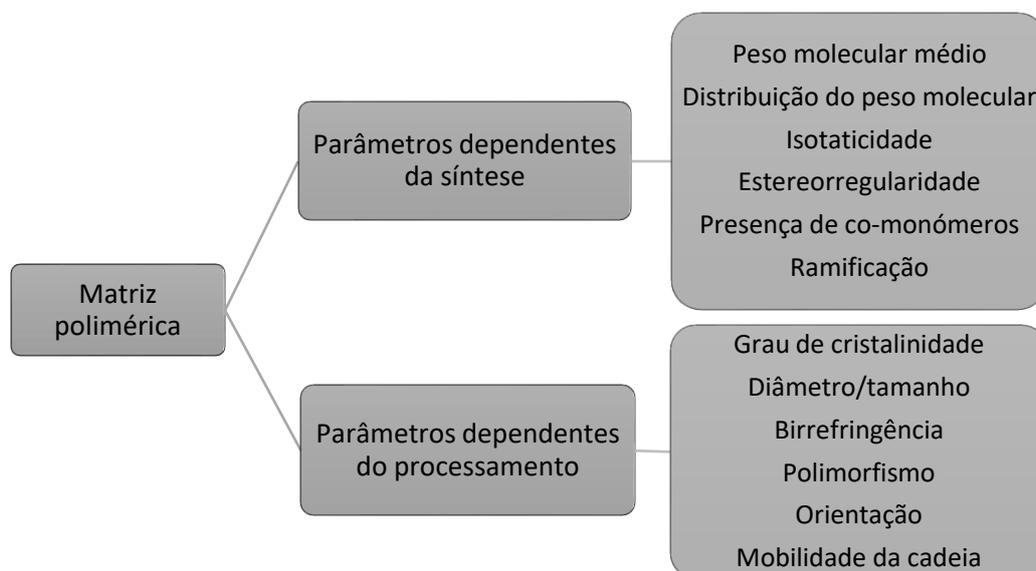


Figura 1.3 – Representação esquemática das características dos vestígios poliméricos associados à matriz polimérica, com interesse forense. [1]

Tabela 1.2 – Principais métodos de análise aplicados na caracterização da matriz polimérica dos diversos itens poliméricos, em contexto forense.

Propriedade	Métodos aplicados na caracterização	Referências
Peso molecular médio e distribuição do peso molecular	Cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC)	[34]
	Espetroscopia de infravermelho	[35]
Isotaticidade	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)	[36]
	Espetroscopia de infravermelho	
	Espetroscopia de Raman	
Presença de co-mônômeros	Espetroscopia de infravermelho	[37]
Grau de cristalinidade	Difração de raios-X (XRD)	[12]
	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	[7, 38]
	Espetroscopia de infravermelho	[39]
	Espetroscopia de Raman	[40]
Mobilidade das macromoléculas	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (TD-NMR)	[41]
Orientação das macromoléculas	Microscopia com luz polarizada (PLM)	[42]
	Difração de raios-X (XRD)	[12]

Devem privilegiar-se os métodos não-destrutivos, que não requerem grande preparação prévia das amostras e que permitam obter resultados interpretáveis sem que ocorra a alteração dos vestígios recolhidos nos locais de crime, a fim de manter a sua integridade como provas

forenses. <sup>[1, 5, 13, 39]</sup> Outro fator a ter em consideração na seleção do método mais adequado está relacionado com a quantidade de amostra disponível. <sup>[1, 5]</sup>

Deste modo, quando se pretende estabelecer uma discriminação ou identificação, através da caracterização completa da formulação e dos parâmetros dependentes da síntese pode concluir-se acerca da composição das evidências em análise, mas isso pode não ser suficiente para identificar a sua fonte de origem. Em situações em que as evidências apresentam formulações muito simples (com poucos aditivos) ou muito comuns (manufaturadas com matérias-primas largamente empregues em materiais produzidos em massa, como é o caso do papel ou dos sacos de plástico), torna-se difícil estabelecer uma comparação, de tal modo que a informação acerca dos parâmetros dependentes do processamento pode ser crucial na obtenção de uma conclusão forense significativa. <sup>[1]</sup> Isto é importante para evitar a ocorrência de falsos positivos no que diz respeito à fonte de origem de uma amostra questionada. <sup>[43]</sup>

## 1.2. Sacos e filmes de plástico

A palavra plástico deriva do grego *plastikos*, que significa “para formar ou moldar”. Deste modo, tal como já foi referido, os plásticos são materiais poliméricos que têm a capacidade de alterar a sua forma quando expostos a calor ou pressão e mantêm a forma adquirida quando deixam de ser sujeitos a essas condições, dando origem a objetos rígidos e resistentes, que possuem uma vasta gama de aplicações. <sup>[1, 15, 17]</sup>

Os plásticos, em geral, e os sacos e filmes de plástico, em particular, são largamente utilizados nas diversas atividades diárias do ser humano e no mundo comercial. <sup>[44]</sup>

Os sacos de plástico têm sido o material mais versátil e amplamente utilizado para embalagem, dada a sua disponibilidade, flexibilidade, durabilidade e resistência. Surgiram pela primeira vez nos Estados Unidos da América (EUA), em 1957, como sacos em rolo para sandes, sendo que a partir daí começaram a ser realizados vários pedidos de patentes, quer americanas, quer europeias, relativas à produção dos sacos de plástico. Posteriormente, a sua aplicação foi constantemente diversificada. Em 1969, os sacos de plástico começaram a ser utilizados para acondicionar o lixo, por serem mais limpos, seguros e silenciosos do que os caixotes de metal; em 1974, surgiram sacos para mercadorias; em 1977, os sacos de papel utilizados nos supermercados começaram a ser substituídos pelos sacos de plástico, devido às suas inúmeras vantagens, entre as quais melhor resistência ao rasgamento e à perfuração, características à prova de água e competitividade de custo. <sup>[45, 46]</sup> Com o aumento do recurso aos sacos de plástico, por volta de 1990, começaram a ser estabelecidos programas de reciclagem dos mesmos, sendo que em 1992 quase metade dos supermercados dos EUA já apresentavam reciclagem disponível para estes materiais. <sup>[46]</sup>

Atualmente, os filmes e sacos de plástico são utilizados para diversas finalidades, entre as quais, sacos de lixo (sacos de lixo pretos, sacos de resíduos clínicos e sacos de reciclagem), sacos para transporte e acondicionamento de alimentos (sacos para congelação, para sandes, para legumes e para frutas), filmes agrícolas (filmes para estufas, para silagem e para coberturas), filmes finos para produtos de papel e tecido e embalagens para equipamentos eletrônicos (sacos antiestáticos, sacos estáticos dissipativos e sacos condutores).<sup>[46]</sup>

Relativamente aos sacos de plástico disponíveis, existe também uma enorme variedade ao nível da sua forma, tamanho, espessura e características, dependendo das suas aplicações finais.<sup>[46-48]</sup> Podem ser encontrados filmes e sacos de plástico transparentes, opacos ou coloridos; sacos e filmes de polietileno simples ou impressos com algumas cores/desenhos; sacos com fecho “zip” de correr, que permite abrir e fechar o saco; sacos com uma fita de vedação no topo, que ao clicar fecha e abre ao puxar; sacos e filmes que se esticam; sacos que são fechados na parte superior com um fio; sacos de plástico com o fundo ajustável e lados expansíveis para adotar a forma do produto; sacos de mercadorias que contêm um logótipo ou slogan impresso; sacos em rolo e perfurados ou sacos cortados individualmente; entre outros.<sup>[46, 48]</sup>

### 1.2.1. Formulação

Um das principais exigências relativamente às características dos sacos de plástico estão relacionadas com a sua resistência e flexibilidade, aliadas a um baixo custo e a uma disponibilidade em larga escala. Para que tal seja possível, tem de se procurar instituir um equilíbrio entre um conjunto de fatores. Isto porque, o aumento da espessura dos sacos permite induzir uma maior resistência, mas, contrariamente ao desejado, reduz a sua flexibilidade, aumenta a quantidade de matéria-prima necessária e, conseqüentemente, o custo final.<sup>[13]</sup>

Os filmes de plástico que são utilizados para fabricar os sacos de plástico referidos anteriormente são, na sua grande maioria, formados a partir de PE, nomeadamente LDPE, polietileno de alta densidade (HDPE, *High Density Polyethylene*), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, *Linear Low Density Polyethylene*) e polietileno de média densidade (MDPE, *Medium-Density Polyethylene*), ou misturas destes.<sup>[13, 45, 48, 49]</sup> Podem ainda ser encontrados sacos e filmes de plástico formados a partir de PP ou PS; de poliolefinas fabricadas com base em metalocenos (por exemplo mLDPE, mLLDPE, mHDPE, mMDPE, , mPP ou misturas destes); e ainda através de misturas de copolímeros de etileno vinil acetato (EVA, *Ethylene Vinyl Acetate*) com polietileno (PE/EVA).<sup>[7, 13, 46, 48-52]</sup> Neste último caso, o PE é misturado com copolímeros de EVA com o intuito de prevenir que os sacos e filmes de plástico se quebrem abaixo de -30 °C.<sup>[46]</sup> Isto é possível uma vez que os copolímeros de EVA são materiais mais transparentes e resistentes, com maior flexibilidade a temperaturas baixas (até cerca de - 70 °C) do que o PE.<sup>[22, 53]</sup>

A seleção da matéria-prima mais adequada no fabrico dos filmes e sacos de plástico depende do seu custo e disponibilidade, bem como da finalidade de utilização. <sup>[13, 48]</sup>

Para além da matriz polimérica, podem ainda ser incorporados aditivos na formulação dos filmes e sacos de plástico. <sup>[7, 9, 19, 22, 48, 54]</sup>

Uns dos aditivos mais largamente empregues são os enchimentos inorgânicos. Mais uma vez, a seleção do enchimento mais adequado deve ter como base a sua disponibilidade e custo, bem como a compatibilidade com a matriz polimérica. Aquele que tem sido mais amplamente utilizado é o carbonato de cálcio, com o intuito não só de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes utilizados, mas também para tornar os produtos mais baratos e para controlar a permeabilidade (ao nível da transmissão de oxigénio e vapor de água, que influenciam as propriedades intrínsecas dos produtos que são embalados, nomeadamente dos alimentos). Para além disso, os enchimentos inorgânicos também permitem reduzir a projeção de materiais prejudiciais para o ambiente, dado que são naturalmente abundantes e facilmente recicláveis, constituindo um substituinte económico e ecológico da matriz polimérica. <sup>[48]</sup> Outros exemplos deste tipo de aditivos estão expostos na Tabela 1.3. Na mesma tabela são também apresentados outros tipos de aditivos que podem ser adicionados aos sacos de plástico, incluindo os exemplos mais comuns de cada um deles.

Os estabilizadores de radiação UV e os antioxidantes são adicionados para proteger os filmes e sacos de plástico da degradação. <sup>[9, 20-22]</sup> Os agentes anti-bloqueio são utilizados para impedir que os dois filmes que constituem os sacos de plástico adiram um ao outro e para que se torne mais fácil a sua separação. <sup>[9, 20, 22]</sup> Os agentes de deslizamento são empregues para diminuir o atrito entre os filmes de plástico ou entre os filmes e o equipamento de processamento, os quais muitas vezes são utilizados em conjunto com agentes anti-bloqueio. <sup>[20-22, 55]</sup> Os agentes antiestáticos são usados com a finalidade de dissipar a carga eletrostática que é acumulada pela matriz polimérica, devido à sua baixa condutividade elétrica. <sup>[21, 22, 55]</sup> Os plastificantes permitem regular a flexibilidade dos filmes e sacos de plástico, podendo atuar também como agentes estabilizadores e de reticulação. <sup>[17, 20-22]</sup> Ainda, por vezes também são adicionados agentes de formação de espuma (também designados agentes químicos de expansão), para obter filmes com maior espessura, resistência e dureza, utilizando uma menor quantidade de matéria-prima. Estes aditivos formam um gás, através da decomposição térmica a que estão sujeitos durante o processamento, permitindo a criação de estruturas celulares no polímero. <sup>[20, 22, 50]</sup> Paralelamente, também podem ser adicionados agentes de nucleação para assegurar a completa decomposição dos agentes de formação de espuma, bem como para induzir nos filmes estruturas com um maior grau de cristalinidade e melhorar a transparência. <sup>[20, 22, 50]</sup> Os agentes de reticulação, através da criação de ligações laterais na cadeia polimérica, permitem melhorar a estabilidade térmica a longo prazo dos filmes e controlar a viscosidade. Alguns aditivos, como é o caso dos antioxidantes e enchimentos (talco e silicatos), têm uma influência negativa sobre a reticulação. <sup>[20, 22, 56]</sup>

Finalmente, os agentes iniciadores são adicionados de modo a facilitar o processo de polimerização por adição de radicais livres utilizado na síntese da matriz polimérica. <sup>[14, 20]</sup>

Tabela 1.3 – Aditivos mais comuns encontrados nos sacos de plástico. <sup>[1, 7, 9, 17, 20-22, 26, 48, 50, 54-57]</sup>

<b>Tipo de aditivo</b>	<b>Exemplos</b>
Enchimentos	Carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, carbonato de lítio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, carboxilatos metálicos, hidróxido de magnésio, talco, mica, sílicas naturais ou sintéticas
Estabilizadores de radiação UV	Negro de carbono, HALS
Antioxidantes	BHT
Pigmentos	Dióxido de titânio
Agentes de deslizamento	Oleamida e erucamida
Agentes anti-bloqueio	Sílica, diatomite, aluminossilicatos, talco, zeólitos, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, estearamida
Agentes antiestáticos	Negro de carbono, ésteres de polietilenoglicol
Plastificantes	Ésteres de ftalatos, PVC
Agentes de formação de espuma	Azodicarbonamida modificada, bicarbonato de sódio modificado
Agentes de nucleação	Talco, outros enchimentos finamente divididos
Agentes de reticulação	Peróxidos orgânicos, agentes de reticulação de silano
Agentes iniciadores	Oxigénio e peróxidos orgânicos
Pró-oxidantes	Sais de metais de transição

Os polímeros utilizados nos sacos de plástico possuem um longo tempo de degradação, produzindo resíduos urbanos difíceis de descartar e de tratar. Isso implica um impacto negativo para o ambiente, de tal modo que se tem procurado alterar a formulação dos sacos de plástico, através do desenvolvimento de polímeros biodegradáveis ou recorrendo a aditivos pró-oxidantes. <sup>[52, 58-60]</sup>

### **1.2.2. Polietileno**

A síntese do PE é atribuída a vários autores. Primeiramente, em 1898, considerou-se que Han von Pechamnn o havia preparado por acidente enquanto aquecia diazometano, sendo que os seus colegas Eugen Bamberger e Friedrich Tschirner designaram o sólido obtido como polimetileno, que continha unidades repetidas de metileno. Por volta de 1930, E. E. Friedrich terá provavelmente

sintetizado pela primeira vez o polietileno a partir do monómero etileno, ao obter um produto indesejado resultante da reação entre o etileno e um composto de alquil-lítio. <sup>[13]</sup> Em 1932, Reginald Gibson e Eric Fawcett, da indústria britânica *Imperial Chemical Industries* (ICI), sintetizaram acidentalmente o PE enquanto estudavam os produtos que podiam ser originados a partir da reação do etileno com vários compostos, sob condições de pressão e temperatura elevadas. <sup>[13, 53]</sup> O seu processo de síntese foi patenteado em 1939. <sup>[13]</sup>

Após a sua descoberta, o PE tornou-se num material muito promissor, devido à sua estrutura simples e às suas propriedades, sendo hoje em dia um dos polímeros mais consumidos mundialmente. <sup>[13, 14, 22, 53]</sup>

O PE é um polímero termoplástico semi-cristalino, de baixo custo de produção e de fácil processamento, com excelentes propriedades, tais como baixa condutividade elétrica, baixa absorção de humidade, baixo coeficiente de atrito, boa resistência química, dureza e flexibilidade, é inodoro e não-tóxico. Este polímero tem sido empregue em diversas aplicações, nomeadamente na produção de tubos, filmes, sacos de plástico, recipientes e outros produtos. <sup>[22, 58, 61]</sup>

Tal como já foi referido, o monómero utilizado como matéria-prima para sintetizar este polímero é o etileno, Figura 1.4 (a), pelo que o PE apresenta como unidade repetida da sua cadeia a estrutura representada na Figura 1.4 (b). <sup>[1, 14]</sup>

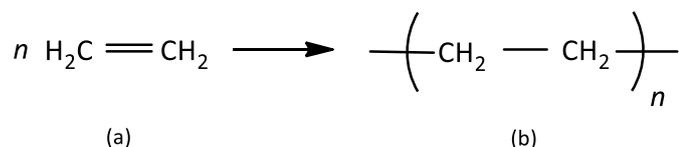


Figura 1.4 – Reação geral da síntese do polietileno: (a) etileno e (b) unidade repetida presente na cadeia do polietileno. Adaptado de <sup>[1]</sup>.

O processo mais simples para a síntese do PE envolve um processo de polimerização por adição via radicais livres, Figura 1.5, o qual ocorre na fase gasosa e é estritamente dependente da concentração de etileno adicionado. <sup>[13, 53]</sup> Na etapa de iniciação deste processo, sob elevadas pressões (1000-3000 atm) e temperaturas (80-300 °C), o oxigénio ou peróxidos orgânicos atuam como agentes iniciadores para formar radicais livres a partir do metano e do etileno. <sup>[13, 14, 53]</sup> Posteriormente, na etapa de propagação, o radical livre formado a partir do etileno reage com outro monómero de etileno, formando outro radical, o qual, por sua vez, vai reagir com outro monómero de etileno e assim sucessivamente, formando longas cadeias com extremidades de radicais. Por fim, na etapa de terminação, a combinação das extremidades de duas cadeias conduz à formação do PE. Neste processo, a concentração de etileno tem de ser elevada para que a taxa de crescimento da cadeia seja bastante superior à taxa de terminação. <sup>[13, 14]</sup>

O PE que se forma através deste processo não é completamente linear, podendo apresentar vários pontos de ramificação. Isto ocorre através da formação preferencial de anéis de

seis membros, o que resulta na transferência do radical da extremidade da cadeia para o interior da mesma, permitindo a formação de ramificações (preferencialmente grupos etilo e butilo) através da adição de outros monómeros de etileno, Figura 1.6. [13, 14]

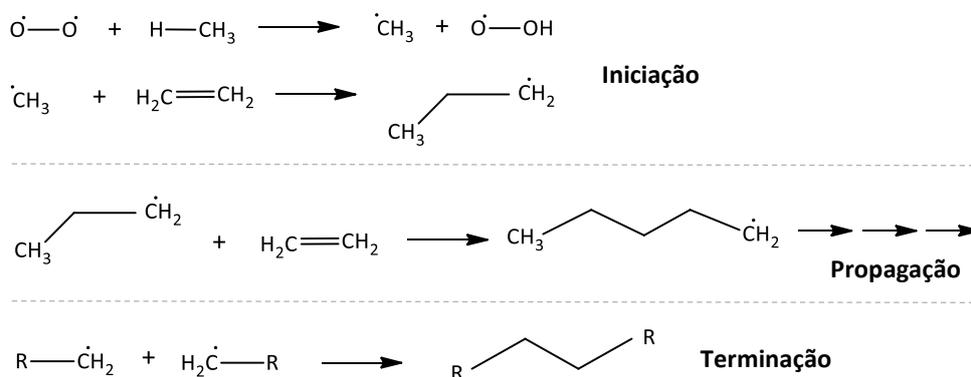


Figura 1.5 – Síntese do polietileno através de um processo de polimerização por adição via radicais livres. Adaptado de [13].

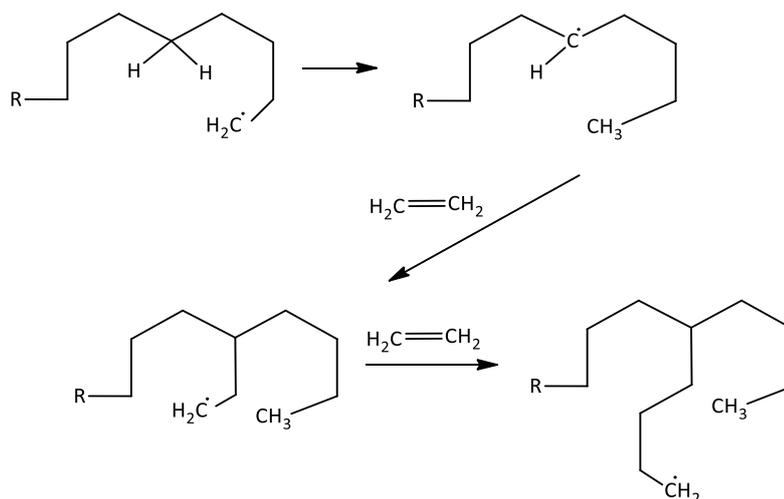


Figura 1.6 – Formação de ramificação em cadeias de polietileno crescentes. Adaptado de [13].

Para além deste processo de polimerização, o PE pode ser preparado de outras maneiras, nomeadamente por processos de polimerização por adição catiónica ou aniónica, ou ainda por um processo de polimerização que envolve um mecanismo de coordenação. Deste modo, comercialmente são produzidos vários tipos de PE. [13, 14]

As diferenças entre os vários tipos de PE estão relacionadas principalmente com a densidade, a extensão e o comprimento da ramificação da cadeia, o peso molecular médio e a distribuição do peso molecular, o que vai afetar o grau de cristalinidade, bem como as propriedades físicas e mecânicas. As três principais variedades de PE são o polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), Figura 1.7. [13, 15, 22, 53, 61, 62] As principais propriedades físicas destes três tipos de PE encontram-se resumidas na Tabela 1.4.

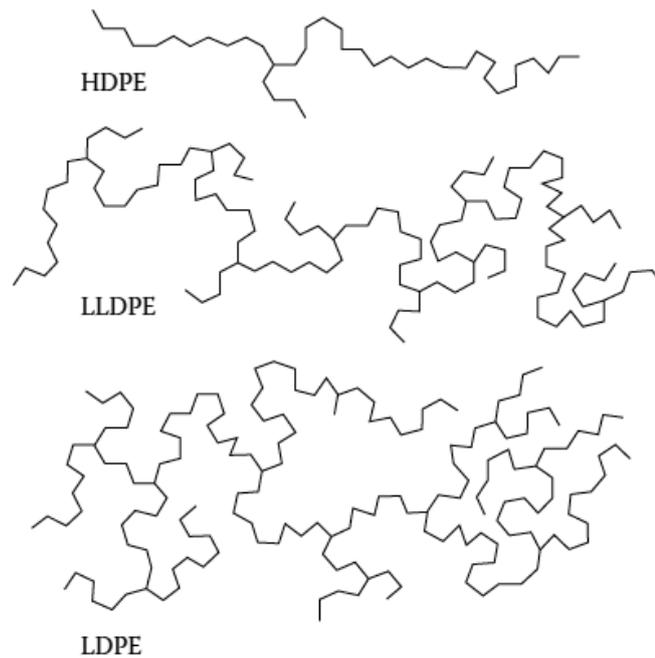


Figura 1.7 – Esquema da estrutura dos diferentes tipos de polietileno: de cima para baixo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE). Retirado de <sup>[15]</sup>.

Tabela 1.4 – Principais propriedades físicas dos vários tipos de polietileno. <sup>[13, 22, 53, 63]</sup>

Propriedade física	LDPE	LLDPE	HDPE
Temperatura de fusão ( $T_f$ ) / °C	98 - 115	105 - 125	125 - 132
Densidade / g/cm <sup>3</sup>	0,910 - 0,925	0,910 - 0,925	0,942 - 0,965
Grau de cristalinidade/ %	42 - 62	34 - 62	67 - 82

O LDPE é preparado através da reação de polimerização do etileno, não catalisada e a pressões e temperaturas elevadas, que foi descrita anteriormente. <sup>[13, 14]</sup> Este é um polímero altamente ramificado, com cerca de 20-30 ramificações por cada 1000 átomos de carbono, sendo que uma variedade de ramificações pode ocorrer (por exemplo grupos etilo, butilo, pentilo ou hexilo), ainda que a localização, tamanho e frequência dessas ramificações não pode ser controlada. <sup>[1, 13, 16, 22]</sup> Esta elevada ramificação implica um empacotamento irregular das cadeias de polímero, pelo que o LDPE possui densidade, grau de cristalinidade e temperatura de fusão menores do que o HDPE. <sup>[13, 15, 22, 38, 53, 64]</sup> Este tipo de PE é muito utilizado em materiais como filmes e sacos de plástico para embalagem, em revestimentos de cabos e recipientes rígidos. <sup>[22, 61]</sup>

O HDPE é obtido por homopolimerização, recorrendo a catalisadores organometálicos. Assumem particular importância os processos de Ziegler-Natta (catalisadores baseados no titânio) e de Phillips (catalisadores baseados no crómio), sob condições de pressão e temperatura mais baixas do que aquelas utilizadas na síntese do LDPE. <sup>[13, 22, 53, 65]</sup> Menos frequentemente, também é preparado a partir da copolimerização do etileno com 1 % de uma  $\alpha$ -olefina (1-buteno). <sup>[16, 53]</sup> O

produto obtido possui uma cadeia estruturalmente regular e linear, com muitos poucos pontos de ramificação e com ramificações curtas. <sup>[13, 15, 22]</sup> Consequentemente, as cadeias podem empacotar mais eficientemente, o que resulta em maior densidade, grau de cristalinidade e temperatura de fusão, bem como um aumento da rigidez e dureza. <sup>[13, 15, 22, 38, 53]</sup> Relativamente às suas aplicações, este tipo de PE é muito utilizado no fabrico de garrafas, recipientes para lixo e tubos. <sup>[22, 61]</sup>

Sempre que é necessário ajustar as propriedades do PE, nomeadamente a cristalinidade e a densidade, um polímero alternativo é o LLDPE. <sup>[1, 22]</sup> Este polímero é obtido recorrendo a um processo catalítico sintético, em que o etileno é copolimerizado com 8-10 % de uma  $\alpha$ -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). <sup>[13, 15, 22, 37, 66]</sup> Através do controlo da natureza e da quantidade de  $\alpha$ -olefina adicionada, pode obter-se uma cadeia com um número e tamanho de ramificações controlados. <sup>[13, 22]</sup> O LLDPE tem sido muito utilizado para substituir misturas de LDPE e HDPE, possuindo melhor resistência, transparência e flexibilidade. <sup>[13, 15, 38]</sup> Este tipo de polímero é muito utilizado em filmes e sacos para embalagem, revestimentos para cabos, brinquedos, tubos e recipientes. <sup>[13, 22]</sup>

Existem também outros tipos de PE, os quais não são tão comuns. O polietileno de média densidade (MDPE) consiste numa mistura de LDPE e HDPE, apresentando propriedades intermédias entre as destes dois tipos de polietileno. Quanto às suas aplicações, é utilizado principalmente no fabrico de tubos para gás e acessórios, sacos, filmes de embalagem e sacos de transporte. <sup>[22, 61]</sup> Outros tipos de PE envolvem baixas densidades, nomeadamente o polietileno de muito baixa densidade (VLDPE, *Very Low Density Polyethylene*) e o polietileno de ultra-baixa densidade (ULDPE, *Ultra-Low Density Polyethylene*), ambos também com largas aplicações para embalagem. <sup>[22, 62]</sup>

Para além destes, recentemente têm sido disponibilizados no mercado novos PE's, preparados utilizando catalisadores de metaloceno (mPE) de modo a se obter estruturas de PE's mais controladas. <sup>[22, 62, 65]</sup>

### **1.2.3. Processo de manufatura de sacos de plástico**

Um dos fatores de maior importância associado à vasta variabilidade entre os vários sacos de plástico disponíveis no mercado consiste no processo da sua manufatura. Neste processo, diversas propriedades e características das matérias-primas utilizadas são acrescentadas ou alteradas. Do ponto de vista forense, o estudo dessas características numa evidência polimérica pode assumir um papel fundamental igualmente importante a uma análise puramente química. <sup>[6]</sup>

A primeira etapa do processamento dos sacos de plástico consiste na manufatura da resina polimérica, na qual o etileno é convertido em PE, através do processo de polimerização. O etileno utilizado nesta síntese provém do gás natural e do petróleo bruto. <sup>[14, 17]</sup> Esta é uma etapa fulcral no que respeita à discriminação dos sacos de plástico, uma vez que as resinas de PE podem ser concebidas por vários produtores. Estes podem produzir qualquer um dos tipos de PE suscitando,

assim, diferenças ao nível da formulação dos vários sacos de plástico obtidos como produto final.<sup>[17]</sup>

Posteriormente, as resinas de PE saem do reator de polimerização sob a forma de grânulos. Numa etapa adicional, que pode nem sempre ocorrer, as propriedades dessas resinas podem ser ajustadas através da mistura de resinas obtidas a partir de diferentes lotes (com um conjunto ligeiramente diferente de parâmetros do processo de polimerização). Ainda, com o intuito de se obter um produto mais consistente para um processamento posterior e/ou para remover contaminantes que possam estar presentes, especialmente solventes ou ar aprisionado, os grânulos podem ser convertidos em pastilhas.<sup>[17]</sup>

Na etapa de moldagem, que se baseia no fabrico do filme de PE, as resinas são convertidas no produto final desejado, os sacos de plástico.<sup>[17]</sup> O processo de moldagem utilizado na manufatura dos sacos de plástico consiste na extrusão, sendo o método principalmente utilizado a extrusão por sopro.<sup>[22, 40, 44, 47, 67]</sup>

A extrusão é o método mais utilizado no processamento de termoplásticos, no qual um fluxo contínuo de matéria-prima é fornecido a um instrumento de moldagem intrinsecamente associado ou a um outro processo de moldagem subsequente à extrusora.<sup>[17, 21]</sup> O processo de extrusão também é largamente utilizado pelos fabricantes das resinas para eliminar contaminantes que possam estar presentes, bem como para a adição e mistura de aditivos (como por exemplo enchimentos, corantes, auxiliares de processamento, etc.) ou até mesmo de outras resinas.<sup>[17]</sup>

Relativamente à extrusora, esta é uma máquina versátil, utilizada para formar produtos termoplásticos com uma secção transversal uniforme. É genericamente formada por um motor de ignição, um funil de matéria-prima (onde a resina polimérica e os aditivos são introduzidos), um cilindro aquecido que contém um parafuso de alimentação e uma cabeça de extrusão (onde pode estar presente um granulador ou um molde), Figura 1.8.<sup>[13, 17, 21, 61, 68]</sup>

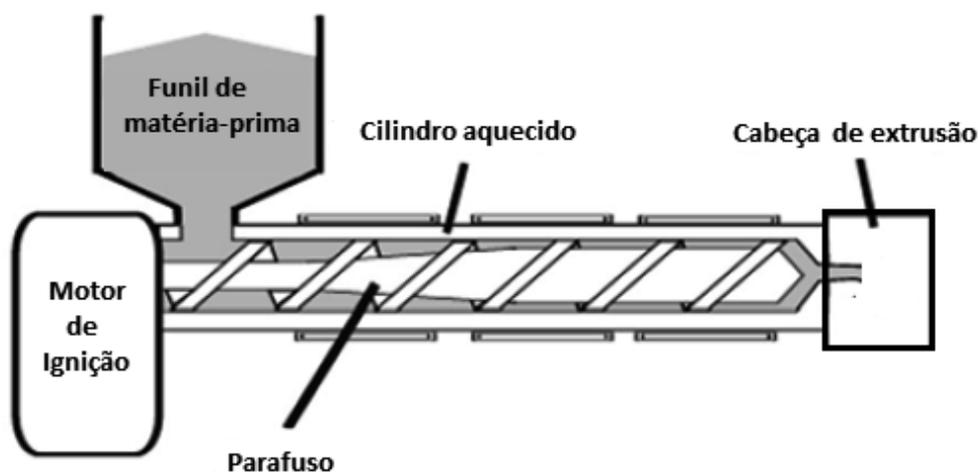


Figura 1.8 – Representação esquemática de uma extrusora. Adaptado de<sup>[68]</sup>.

A aplicação da extrusão como processo de moldagem assume diversas vantagens em relação aos outros processos de moldagem de polímeros termoplásticos existentes. Uma dessas vantagens está relacionada com a sua natureza contínua, a qual torna possível altos volumes de produção e, conseqüentemente, faz com que seja um método de produção menos dispendioso. Para além disso, é um método útil e eficiente para a fusão dos plásticos e para a mistura das resinas com outros materiais, e pode ser aplicada a vários tipos de matérias-primas. Ainda assim, apresenta algumas desvantagens, as quais estão associadas com o facto de apenas ser possível utilizar formas uniformes de secções transversais quando integrada como processo de moldagem. [17, 69]

Na manufatura dos sacos de plástico, após os grânulos ou pastilhas de PE serem fundidos e movidos para a cabeça de extrusão, a resina fundida é forçada através de um orifício em forma de fenda ou através de um molde circular. [17, 44, 61, 67, 68]

Nas situações em que a extrusão é realizada através de uma fenda, é obtida uma placa plana que é pressionada por rolos sujeitos a diferentes velocidades, cuja espessura é facilmente controlada. [1] Quando a extrusão ocorre através de um molde circular, o processo é então designado de extrusão por sopro, que, tal como já foi referido, é aquele mais largamente utilizado na produção dos filmes e sacos de plástico, Figura 1.9 - esquerda. [17, 22, 44, 47, 67] Neste processo, a resina fundida é forçada através do molde circular e é soprado ar para cima através do centro do molde para formar um tubo contínuo. O ar flui para dentro do tubo produzido, que se assemelha a uma bolha de ar, sendo continuamente expandido até que algum limite mecânico seja alcançado e esse tubo é arrefecido através de anéis de arrefecimento que são colocados imediatamente após o molde. Posteriormente, é pressionado entre rolos, deslocado sucessivamente para outros rolos e impresso em linha, formando-se um tubo plano que é enrolado. [17, 40, 44, 47, 50, 70]

Existe uma variedade de processos que podem ser aplicados para formar os sacos de plástico a partir do tubo plano formado. Para aqueles sacos que são vendidos em rolos (sacos de congelação, sacos de embalagem de comida, sacos do lixo, etc.), o tubo plano pode ser selado transversalmente a quente e depois perfurado para formar o fundo e o topo do saco, Figura 1.9 - direita (a), ou pode ser cortado a meio, formando dois tubos planos, que são selados transversalmente a quente e perfurados, Figura 1.9 - direita (b). Por outro lado, para formar sacos individuais e separados, o tubo plano pode ser cortado a meio e depois selado transversalmente a quente e cortado para formar os sacos individuais, Figura 1.9 - direita (c), ou pode ser selado transversalmente a quente e cortado, Figura 1.9 - direita (d). [17, 44, 47] Para além disso, nesta última etapa de processamento também podem ser adicionadas alças, fechos “zip” ou fitas de vedação aos sacos de plástico. [48, 70]

A extrusão por sopro é uma etapa do processo de manufatura dos sacos de plástico de extrema importância. Isto porque caso existam riscos ou imperfeições na superfície interior do orifício da extrusora ou nos rolos, eles podem ser reproduzidos no produto final, sob a forma de estrias e riscos, Figura 1.10, e podem também estar presentes marcas resultantes das ferramentas

de corte e nas vedações térmicas. [1, 6, 26, 44, 67] Podem ainda ser detetadas bandas de pigmentos dispostas na direção de produção do filme, como resultado duma mistura defeituosa dos corantes e pigmentos com a resina fundida e podem também estar presentes outros defeitos, resultantes da presença de contaminantes. Neste último caso, durante o processo de extrusão, o polímero ao fluir através de um contaminante, interrompe a homogeneidade do filme obtido e surgem inclusões de impurezas na matriz polimérica do produto final, Figura 1.10. [1] Para além disso, a expansão e o arrefecimento do tubo orienta as moléculas do polímero na direção radial, enquanto que os rolos de aperto orientam as moléculas na direção do equipamento, pelo que o filme produzido é orientado biaxialmente, e, conseqüentemente, assume algum grau de cristalinidade. [1, 17]

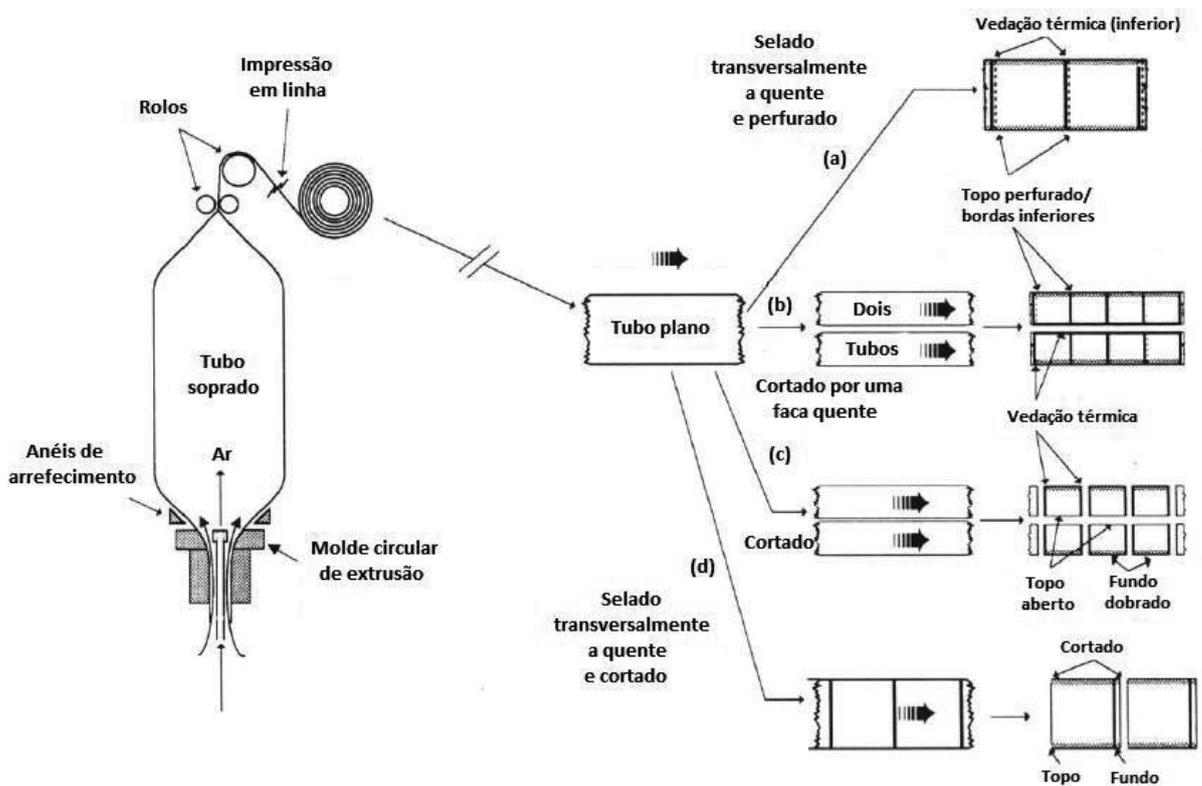


Figura 1.9 – Representação esquemática (esquerda) do processo de extrusão para a formação de um tubo de filme por sopro e (direita) dos vários processos aplicados na produção dos sacos de plástico. Adaptado de [47].



Figura 1.10 – Marcas de estrias num filme de plástico. A seta identifica a presença de uma inclusão de impureza na matriz polimérica do filme. Retirado de [1].

Todas estas características que podem estar presentes nos sacos de plástico constituem pontos de partida para uma discriminação de sacos produzidos quer em diferentes lotes, quer por diferentes fabricantes.

#### **1.2.4. Enquadramento forense de sacos de plástico – Estado da arte**

Para além das aplicações mencionadas, os sacos de plástico também se tornam relevantes do ponto de vista forense, pois, tal como já foi referido, consistem em evidências que podem estar envolvidas em diferentes tipos de crimes.

Dada a sua vasta disponibilidade e por serem facilmente adquiridos em qualquer superfície comercial, os sacos mais pequenos e transparentes (como por exemplo, sacos com fecho “zip”, sacos com uma fita de vedação no topo, sacos em rolo para congelação ou para sandes, etc.), os filmes de plástico e películas aderentes são comumente utilizados para embalar drogas ilícitas, explosivos e produtos para contrabando, enquanto que os sacos de lixo maiores têm sido muito utilizados para embalar e ocultar partes de corpos de vítimas de homicídio ou outros instrumentos que estejam relacionados com o crime. [26, 43, 44, 47, 67]

Deste modo, é muito comum tentar procurar uma relação entre esses sacos de plástico encontrados no local de um crime e sacos de plástico não utilizados, como por exemplo aqueles encontrados na casa de um suspeito. Como ponto de partida, a questão que surge é se o saco de plástico questionado, encontrado no local do crime, tem a mesma origem do saco ou conjunto de sacos tidos como referências. [8, 44, 67] Para que essas evidências forenses sejam suscetíveis de ser aceites em tribunal e se possa estabelecer uma comparação, torna-se pertinente uma avaliação a fim de identificar as características mais e menos comuns entre elas. [7]

Os crimes que envolvem o tráfico de droga ocorrem muito frequentemente. Muitas vezes, os sacos de plástico são utilizados para preparar, a partir de uma grande quantidade de droga, pequenas doses individuais de drogas ilícitas para serem vendidas ao consumidor final. [10, 47] Deste modo, no caso das apreensões de drogas ilícitas, através da análise das propriedades dos sacos de plástico que as contêm, pretende-se determinar a sua fonte de origem e estabelecer ligações entre traficantes e consumidores de droga. Para tal, é necessária a aplicação de um conjunto de métodos químicos e físicos de análise, para uma caracterização completa (ao nível da morfologia, cor, formulação e estrutura) que permita discriminar sacos de plástico aparentemente semelhantes, mas que, todavia, apresentam diferenças resultantes da sua manufatura e do lote de fabrico. [7-9, 11]

Ainda, nestas situações, os sacos de plástico consistem em provas forenses às quais os traficantes não prestam tanta atenção. Mais frequentemente eles procuram alterar a formulação ou o aspeto exterior da droga que traficam do que os sacos ou filmes de plástico que utilizam para a empacotarem, de modo a evitar serem identificados. No entanto, constituem uma evidência de extrema importância para as investigações forenses. [5]

Para uma primeira seleção e discriminação de um conjunto de sacos de plástico, a análise da morfologia permite estabelecer uma comparação direta, pois, se duas amostras são diferentes ao nível das características morfológicas (cor, espessura, largura, resposta à iluminação com luz, birrefringência, etc.), então provêm de diferentes fontes e não é necessária uma análise química posterior. <sup>[1, 47]</sup>

Por outro lado, quando é necessário proceder a uma caracterização completa e escrupulosa, a espectroscopia de infravermelho tem demonstrado ser um método de primeira instância muito útil e largamente disponível, a fim de identificar qual a matriz polimérica que está na base da formulação dos sacos e filmes de plástico. <sup>[1, 47]</sup>

Para a caracterização e discriminação dos sacos de plástico têm sido propostos vários métodos analíticos. Têm sido aplicados métodos como FTIR-ATR <sup>[7, 8, 10, 11, 43, 71, 72]</sup>, DSC <sup>[7, 11, 38, 72]</sup>, Pyr-GC-MS <sup>[72]</sup>, XRD <sup>[8, 12]</sup>, microespetrometria de Raman <sup>[9]</sup>, SEM-EDS <sup>[9]</sup>, XRF <sup>[73]</sup>, IRMS <sup>[26]</sup>, microscopia ótica (OM, *Optical Microscopy*) <sup>[8, 9, 11]</sup>, medição da espessura <sup>[7, 51]</sup> e análise da birrefringência e de marcas de processamento recorrendo ao uso de filtros polarizadores <sup>[26, 47, 51]</sup>. Na Tabela 1.5 encontram-se sumariadas as principais aplicações destes métodos ao nível do estudo das várias propriedades de sacos de plástico (formulação, estrutura, microestrutura e morfologia).

Tabela 1.5 – Métodos analíticos aplicados na caracterização de sacos de plástico.

<b>Propriedade caracterizada</b>	<b>Métodos aplicados</b>
Formulação (matriz polimérica e aditivos)	FTIR-ATR, XRD, IRMS, Pyr-GC-MS
Aditivos inorgânicos	Microespetrometria de Raman, SEM-EDS, XRD, XRF
Microestrutura (cadeia polimérica)	DSC, XRD, FTIR-ATR
Estrutura (grau de cristalinidade)	DSC, XRD
Morfologia	OM, filtros polarizadores, medição da espessura

A título de exemplo, foi possível a identificação da formulação de uma amostra desconhecida de um filme polimérico, recolhida a partir do local de um incêndio numa fábrica que geralmente usava dois tipos de folhas de filmes de PE produzidas por diferentes fabricantes, recorrendo à aplicação dos métodos FTIR-ATR, Pyr-GC-MS e DSC. <sup>[72]</sup>

A complementaridade de vários métodos, tais como examinação visual, medição da espessura, FTIR-ATR (com cristal de diamante) e DSC, permitiu discriminar um conjunto de sacos de plástico de PE, em que alguns deles continham aditivos inorgânicos. Foram identificadas marcas de processamento e defeitos em alguns sacos, bem como variabilidade na espessura de sacos produzidos pelo mesmo fabricante pertencentes ao mesmo lote e a diferentes lotes. <sup>[7]</sup> Num estudo posterior, um outro conjunto de sacos de plástico foi analisado recorrendo ao método XRD, o qual também se demonstrou bastante útil para estabelecer uma discriminação. <sup>[12]</sup>

Para a caracterização e discriminação de um conjunto de filmes de polietileno (LDPE, LLDPE e HDPE) foram aplicados os métodos FTIR-ATR (com cristal de ZnSe), XRD e OM, sendo que este último demonstrou ser o método com maior potencial discriminatório e a XRD permitiu identificar os tipos de PE que constituíam os filmes. <sup>[8]</sup>

Por aplicação dos métodos OM, SEM-EDS e microespetrometria de Raman, foi possível a discriminação de amostras de filmes de polietileno transparentes (LDPE e LLDPE), tendo como base a identificação da composição elementar e a análise da dispersão, forma e tamanho dos agentes anti-bloqueio inorgânicos presentes. <sup>[9]</sup>

Recorrendo à microscopia de comparação, a região da banda vermelha, presente muitas vezes em sacos de plástico que contêm uma fita de vedação no topo, demonstrou apresentar características de manufatura individuais que podem ser usadas para determinar a sequência de sacos manufaturados consecutivamente, como complemento às características de manufatura presentes no corpo dos sacos. <sup>[11]</sup>

A complementaridade estabelecida entre métodos de comparação física e a IRMS permitiu discriminar um conjunto de sacos de plásticos de PE que apresentavam uma fita de vedação no topo e associar sacos provenientes do mesmo lote de produção. <sup>[26]</sup>

Ao nível da formulação dos sacos de plástico, tem sido notória uma extrema dependência do contexto geográfico em que são manufaturados. Por exemplo, numa apreensão de pacotes com heroína realizada na Malásia, foi detetada a presença de cinco tipos diferentes de formulações para o conjunto de pacotes de plástico, analisados por FTIR-ATR (com cristal de diamante). <sup>[10]</sup> Por outro lado, na Europa, mais precisamente no Reino Unido <sup>[43]</sup> e na Itália <sup>[7]</sup>, recorrendo, respetivamente, ao método FTIR-ATR (com cristal de ZnSe) para a análise de três rolos de película aderente e aos métodos FTIR-ATR e DSC para o estudo de um conjunto de sacos de plástico, verificou-se que a formulação em ambas as situações era baseada numa matriz polimérica de PE.

# Capítulo 2

## Materiais e Métodos

---



## 2. Materiais e Métodos

No presente capítulo são descritos os materiais, os métodos instrumentais de análise e as técnicas de estatística multivariada aplicados para a realização do trabalho proposto, bem como uma breve fundamentação sobre os mesmos.

### 2.1. Materiais

Para a concretização dos objetivos do presente trabalho, procedeu-se à recolha de um conjunto de sacos de plástico de sete marcas diferentes. As informações acerca da marca, data e local de recolha, lote e composição presente na embalagem, encontram-se apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Informação sobre a data e local de recolha, marca, lote e composição descrita na embalagem, dos vários sacos de plástico recolhidos para análise.

Marca	Data da Recolha	Marca original	Local da recolha	Lote	Composição descrita na embalagem
A1	15-09-2016	Sacos para congelação, Pingo Doce	Pingo Doce, Aveiro	608132	HDPE
A2	15-09-2016	Sacos para congelação, Pingo Doce	Pingo Doce, Aveiro	608132	HDPE
B1	15-09-2016	Sacos para congelação, Continente	Continente, Aveiro	608262	PE
B2	15-09-2016	Sacos para congelação, Continente	Continente, Aveiro	608262	PE
C1	16-09-2016	Sacos para congelação, Auchan	Jumbo, Aveiro	608111	PE
C2	16-09-2016	Sacos para congelação, Auchan	Jumbo, Aveiro	608111	PE
D1	16-09-2016	Sacos para sandes, Auchan	Jumbo, Aveiro	605271	PE
D2	16-09-2016	Sacos para sandes, Auchan	Jumbo, Aveiro	605271	PE
E1	23-09-2016	Sacos para sandes com zip, Continente	Continente, Aveiro	608301	LPDE
E2	23-09-2016	Sacos para sandes com zip, Continente	Continente, Aveiro	608301	LPDE
F1	23-09-2016	Sacos para sandes, Vileda	Continente, Aveiro	20150205AV	PE
F2	23-09-2016	Sacos para sandes, Vileda	Continente, Aveiro	20150206AV	PE
G1	01-10-2016	Sacos para sandes, Aromata	Lidl, Mealhada	D-74167	HDPE
G2	01-10-2016	Sacos para sandes, Aromata	Lidl, Mealhada	D-74167	HDPE

Cada marca foi referenciada pelas letras A a G como descrito na Tabela 2.1. Para cada marca foram recolhidas duas caixas pertencentes ao mesmo lote, as quais foram diferenciadas como 1 e 2 (por exemplo, para a marca A foram obtidas duas caixas, A1 e A2).

Nas análises efetuadas foram utilizados dois sacos de cada caixa, referenciados como s1 e s2 (por exemplo, para a caixa 1 da marca A foram analisados os sacos A1\_s1 e A1\_s2), os quais, por sua vez, foram analisados em três sítios aleatórios, referenciados como 1, 2 e 3 (por exemplo, para o saco 1, da caixa 1 e da marca A, foram analisadas as amostras A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1). O nome dado a cada amostra analisada é apresentado tendo como base a atribuição descrita anteriormente.

Foi também analisado e caracterizado um conjunto de oito amostras cegas (referenciadas de I a VIII), disponibilizadas sob a forma de pedaços recortados de sacos de plástico, com o intuito de verificar se é possível identificar a sua fonte de origem e de testar a eficácia dos métodos aplicados na discriminação de sacos de plástico. Cada uma dessas amostras foi analisada em dois sítios aleatórios, referenciados como 1 e 2 (por exemplo, para a amostra cega I foram analisadas as amostras I\_1 e I\_2).

## **2.2. Métodos de caracterização**

Para a caracterização e análise de materiais poliméricos, nomeadamente os sacos de plástico, está disponível uma grande variedade de métodos analíticos. No presente trabalho foram utilizados métodos de análise térmica, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) e a análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*), e métodos espectroscópicos, nomeadamente a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR, *Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*), a difração de raios-X (XRD, *X-ray Diffraction*) e a microscopia com luz polarizada (PLM, *Polarized Light Microscopy*).

### **2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada**

A espectroscopia de infravermelho é um método de espectroscopia vibracional muito versátil, que pode ser aplicado a uma grande variedade de amostras, nomeadamente líquidos, sólidos, gases, soluções, pós, filmes, fibras, entre outros. <sup>[74]</sup>

Este método permite a caracterização e identificação das amostras tendo como base o estudo da interação da radiação infravermelha com as moléculas que as constituem. Dessa interação resulta uma alteração no estado vibracional da molécula devido à absorção de radiação

com uma energia específica. O requisito fundamental para que essa absorção ocorra é a alteração do momento dipolar da molécula ou grupo funcional durante a vibração. [74-76]

Um espectro de infravermelho relaciona a intensidade da radiação absorvida com o comprimento de onda da radiação aplicada. Diferentes moléculas e grupos funcionais exibem picos de absorção característicos, com frequências de vibração específicas, pelo que os seus espectros de infravermelho podem ser utilizados como uma “impressão digital” para estabelecer uma comparação e identificação. [74-76]

A radiação no infravermelho pode ser dividida em três regiões principais: infravermelho longínquo (FIR, *Far-Infrared Region*), que abrange a gama entre  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ; infravermelho médio (MIR, *Mid-Infrared Region*), correspondente à gama entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ; e infravermelho próximo (NIR, *Near-Infrared Region*), que corresponde à gama entre  $25000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . [75] A mais utilizada é a região do infravermelho médio. [74]

O equipamento utilizado na aplicação deste método é denominado espectrómetro de infravermelho, sendo atualmente o mais utilizado o espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os componentes básicos de um espectrómetro FTIR são apresentados na Figura 2.1. O fenómeno que ocorre neste tipo de espectrómetro baseia-se na interferência da radiação através de dois feixes devido à presença de um interferómetro, resultando num interferograma (perfil sinusoidal de intensidade produzido em função do tempo). Através do tratamento matemático com transformadas de Fourier, os domínios de tempo e frequência são interconvertidos, dando origem aos espectros de infravermelho comuns. [74]



Figura 2.1 – Componentes básicos de um espectrómetro FTIR. Adaptado de [74].

Tradicionalmente, estes equipamentos são utilizados recorrendo à transmissão da radiação infravermelha diretamente através da amostra. Atualmente, a reflectância total atenuada (ATR) tem sido a técnica de FTIR mais utilizada, devido às diversas vantagens que apresenta: não requer a preparação prévia das amostras, evitando contaminações e diluições com solventes; pode ser aplicada na análise de amostras líquidas e sólidas; requer uma pequena quantidade de amostra; é não-destrutiva; permite obter uma boa resolução e reprodutibilidade espectral. [74, 77-79] Esta técnica baseia-se na reflexão interna total, Figura 2.2. Quando um feixe de radiação infravermelha passa de um meio mais denso e com um maior índice de refração (como é o caso do cristal de ATR que pode ser constituído por materiais como o diamante, germânio e selenato de zinco), para um meio menos denso e com menor índice de refração (como é o caso da amostra que está em contacto direto com esse cristal), ocorre a reflexão a partir da superfície

interna do cristal, dando origem a uma onda evanescente de radiação que penetra ligeiramente na amostra (com uma profundidade de penetração que pode variar entre 0,5-5  $\mu\text{m}$ ), permitindo estudá-la e obter o seu espectro de infravermelho. [74, 75, 77-79]

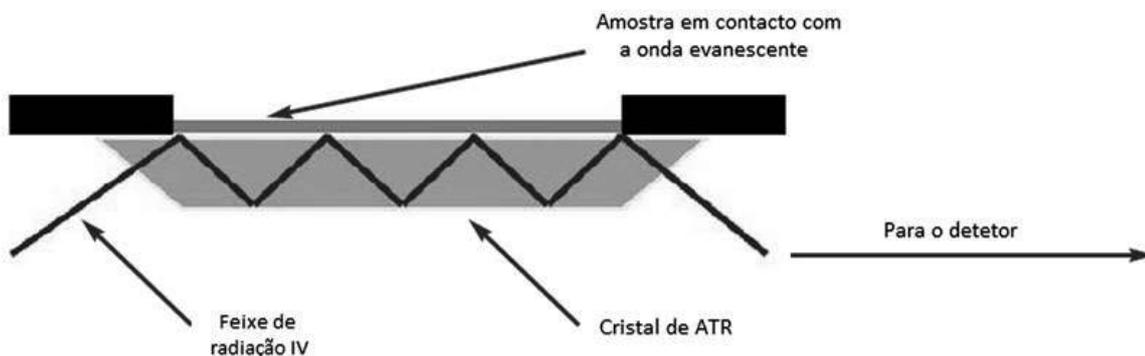


Figura 2.2 – Representação esquemática do fenómeno que ocorre no método de ATR. Adaptado de [77].

Este método é largamente aplicado no estudo de diversos materiais, nomeadamente os polímeros, sendo bastante versátil e eficaz na caracterização de materiais poliméricos considerados como provas forenses. [1, 74] Pode ser empregue para identificar a formulação (matriz polimérica e eventuais aditivos ou contaminantes que possam estar presentes), controlar processos de polimerização, caracterizar a estrutura, estudar e analisar as superfícies e investigar processos de degradação a que sejam sujeitos. [74, 78-80]

### Condições experimentais

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrómetro com transformada de Fourier Thermo Nicolet 380, o qual possui um detetor DTGS. Para proceder às análises em modo ATR, recorreu-se ao acessório Smart Orbit Diamond ATR da Thermo Scientific Nicolet. Os sacos de plástico foram colocados diretamente sobre este acessório, sendo que o local do cristal onde a amostra é analisada apresenta uma área de cerca de 13  $\text{mm}^2$ . Os dados foram adquiridos através do software OMNIC 8.0, na gama espectral entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 128 *scans*.

### 2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é um método de análise térmica que mede o fluxo de calor ( $dQ/dt$ ) entre uma amostra e uma referência em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlado. [25, 81-84] As transferências de energia térmica que ocorrem de ou para a amostra são detetadas e representadas em função da temperatura, sob a forma de uma curva de DSC. A partir dessa curva, podem ser determinadas várias propriedades físicas dos materiais, relacionadas com transições de fase (transições

endotérmicas, como fusão, evaporação ou reações endotérmicas, e transições exotérmicas, como cristalização ou reações exotérmicas). [1, 25, 81, 85]

Este é um dos métodos de análise térmica mais utilizados uma vez que requer pequenas quantidades de amostra (2-5 mg) e a gama de temperatura que suporta está entre -170 °C e 600 °C. [1, 81, 84] A amostra que se pretende estudar é geralmente preparada numa cápsula de alumínio (podendo também ser de platina, níquel, cobre ou quartzo) hermeticamente fechada e a amostra de referência é geralmente uma cápsula vazia ou preenchida com um material inerte. [1, 81, 82, 84, 85] As análises de DSC decorrem numa atmosfera controlada, geralmente de azoto ou hélio, com fluxo constante. [81, 82]

Existem dois tipos de sistemas de DSC: de fluxo de calor, em que a amostra e a referência são colocados num bloco onde estão inseridos o forno, os sensores e os suportes; e de potência compensada, no qual a amostra e a referência são colocados em blocos separados, sendo que cada um contém um suporte, um forno individual e um sensor de platina, Figura 2.3. No que respeita ao modo de operação deste último, a amostra e a referência são aquecidas a uma taxa de temperatura linear constante, dependente do programa de temperatura previamente definido, e são mantidas à mesma temperatura. Quando ocorre uma transição de fase, dependendo se o processo é endotérmico ou exotérmico, a amostra pode absorver ou libertar calor, respetivamente, de tal modo que a diferença de potência térmica que é necessária para que a temperatura seja mantida a mesma, é detetada pelos sensores e medida em função da temperatura. [81-84]

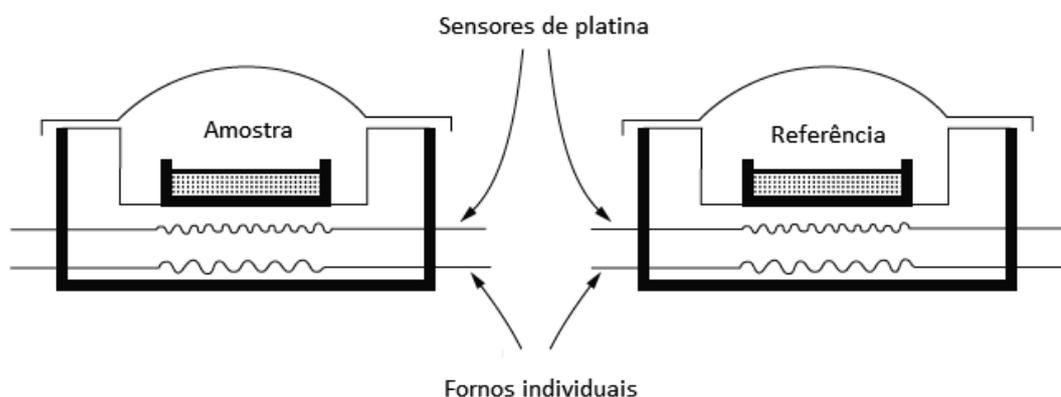


Figura 2.3 – Representação esquemática típica de um sistema de DSC de potência compensada. Adaptado de [81].

Esta metodologia é muito utilizada na caracterização das propriedades físicas e no estudo do comportamento térmico de polímeros, copolímeros, misturas de polímeros e compósitos. É muito útil na determinação da temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea e das correspondentes variações de entalpia, a partir das quais pode ser identificada a formulação. A presença de aditivos e o processamento aplicado na manufatura destes materiais podem suscitar alterações no comportamento térmico, pelo que este método também permite determinar a história térmica dos polímeros e caracterizar o processo utilizado na sua manufatura. [1, 81, 82, 85]

## Condições experimentais

Neste trabalho utilizou-se o calorímetro de potência compensada Perkin Elmer DSC 7, o qual está equipado com um sistema de refrigeração ajustado a  $-7,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo o fluido de refrigeração uma mistura de etilenoglicol/água (1:1, (v/v)), e com um sistema controlador TAC 7/DX. Como gás de purga foi utilizado o azoto, com um fluxo de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A calibração de temperatura foi realizada recorrendo a padrões de elevado grau de pureza: índio (Perkin Elmer,  $x = 99,99\%$ ,  $T_f = 156,60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e bifenilo (CRM LGC 2610,  $T_f = (68,93 \pm 0,03)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A calibração de entalpia foi efetuada com índio ( $\Delta_f H = 3286 \pm 13\text{ J/mol}$ ).<sup>[86]</sup>

As amostras foram preparadas em cápsulas de alumínio de  $30\text{ }\mu\text{L}$  hermeticamente fechadas, com massas entre 2-3 mg, cortadas em pequenos pedaços. Como referência foi utilizada uma cápsula idêntica vazia.

Para a caracterização das várias amostras foram realizados programas de aquecimento até à fusão seguido de arrefecimento. Os aquecimentos foram efetuados no intervalo de temperatura de  $25\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com velocidade de varrimento  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , enquanto os arrefecimentos foram efetuados no intervalo de temperatura de  $160\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com velocidade de varrimento  $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os dados foram adquiridos através do software Pyris Manager.

### 2.2.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) permite obter informação complementar àquela obtida através do método DSC.<sup>[25, 87]</sup> Tem como fundamento a medição da variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura e a uma atmosfera controlados.<sup>[81, 87]</sup> Essa variação é representada sob a forma de um termograma, que consiste numa sequência de etapas correspondentes a processos que envolvem perdas ou ganhos de massa.<sup>[1]</sup> Exemplos desses processos são a evaporação de componentes voláteis (humidade, solventes residuais ou aditivos) que possam estar presentes, a formação de produtos de reações de oxidação e a formação de produtos de degradação voláteis.<sup>[25, 81, 87]</sup> Assim, este método pode ser útil na caracterização da estabilidade térmica e oxidativa dos materiais, na análise da composição de misturas, na estimativa do tempo de vida do material e na deteção da presença de aditivos (especialmente enchimentos), humidade e componentes voláteis.<sup>[87]</sup>

Os instrumentos de análise termogravimétrica possuem como componente principal uma termobalança, que tem a capacidade de medir a massa em função da temperatura e do tempo.<sup>[81]</sup> As amostras são introduzidas no interior de um cadinho de alumina ou platina, o qual, por sua vez, é colocado num suporte que contém a balança e que se encontra no interior de um forno, Figura 2.4.<sup>[1]</sup> Como vantagens deste método tem-se que o equipamento utilizado pode operar numa ampla gama de temperaturas, entre  $25\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; é possível controlar a atmosfera através de

um gás de purga, podendo ser inerte (azoto, árgon ou hélio) ou oxidativa (ar); a quantidade de amostra requerida é relativamente pequena, da ordem de 5-10 mg. <sup>[1, 81]</sup> Ainda assim, apresenta a desvantagem de ser um método não seletivo, sendo que se a amostra analisada possuir contaminantes ou impurezas, estas serão incluídas na massa residual que prevalece no final da análise. <sup>[1]</sup>

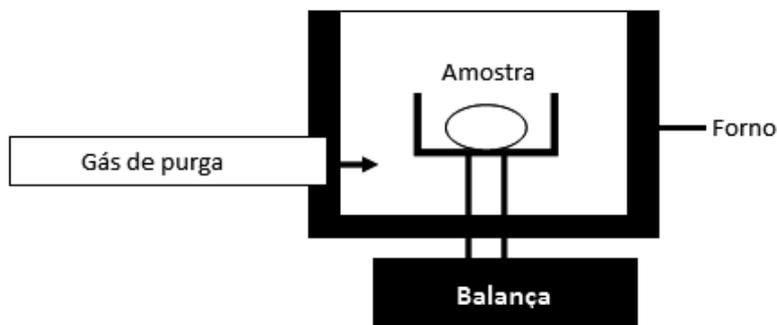


Figura 2.4 – Representação esquemática dos elementos básicos de uma termobalança de um instrumento de TGA. Adaptado de <sup>[88]</sup>.

Também este é um método que pode ser aplicado ao nível forense, no estudo de materiais poliméricos, uma vez que o processo de degradação a que cada material polimérico está sujeito é extremamente dependente da sua formulação, sendo que diferentes materiais, com diferentes formulações, apresentam diferentes comportamentos de degradação. <sup>[1, 25, 87]</sup>

### Condições experimentais

Os estudos de termogravimetria foram realizados com recurso ao equipamento Perkin Elmer STA 6000, ao qual está integrado um banho termostático Julabo F12-EH mantido a 15 °C por circulação de um fluido refrigerante (etanol). Como gás de purga foi utilizado o azoto, com um fluxo de 20 mL·min<sup>-1</sup>.

A calibração de temperatura foi realizada com base em padrões de elevado grau de pureza: índio (Perkin Elmer,  $x = 99,99\%$ ,  $T_f = 156,60\text{ °C}$ ), estanho (Perkin Elmer,  $T_f = 231,93\text{ °C}$ ) e zinco (Perkin Elmer,  $T_f = 419,217\text{ °C}$ ). <sup>[86]</sup> A verificação da calibração da massa foi realizada através da análise de carbonato de cálcio, sendo que a percentagem de perda de massa obtida coincidiu com a esperada.

As amostras foram colocadas num cadinho de alumina e pesadas numa balança analítica que integra o próprio equipamento, com massas entre 10-15 mg. Excepcionalmente, através deste método apenas foi analisado um saco da caixa 1 de cada marca, em três sítios aleatórios.

As análises foram efetuadas com velocidade de varrimento  $\beta = 20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 50-800 °C. Os dados foram adquiridos através do software Pyris Manager.

## 2.2.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-X (XRD) é um método de caracterização cristalográfica que permite estudar e caracterizar a disposição estrutural dos átomos em materiais sólidos e cristalinos. [13, 89]

O fenómeno de difração de raios-X resulta da interação da radiação de raios-X com a estrutura cristalina dos materiais. [89, 90] Um feixe de raios-X monocromático ao ser aplicado sobre uma amostra com algum grau de cristalinidade, vai ser difratado pelos seus átomos em diferentes direções através dos planos cristalográficos. [1, 89, 90] Considerando dois planos cristalográficos paralelos, a uma distância  $d$  um do outro, Figura 2.5, este fenómeno pode ser expresso pela lei de Bragg (equação 2.1), a qual menciona que as ondas refletidas pelos dois planos estão em fase se a diferença no seu percurso ótico corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação aplicada. [1, 13, 89, 91]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (equação 2.1)}$$

$n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, que corresponde ao ângulo entre o feixe de raios-X incidente e o plano cristalográfico. [1, 13, 89, 91] Quando a lei de Bragg é satisfeita, ocorrem interferências construtivas e, conseqüentemente, os feixes de raios-X vão ser difratados intensamente em determinadas direções pelos átomos presentes na estrutura cristalina. Através da medição dos ângulos e das intensidades desses feixes, obtém-se um padrão de difração (também designado difratograma) expresso por sinais estreitos e acentuados, que representam as periodicidades espaciais presentes no material. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, os feixes vão ser difratados noutras direções, ocorrendo interferências destrutivas e nenhuma intensidade é detetada. [1, 89]

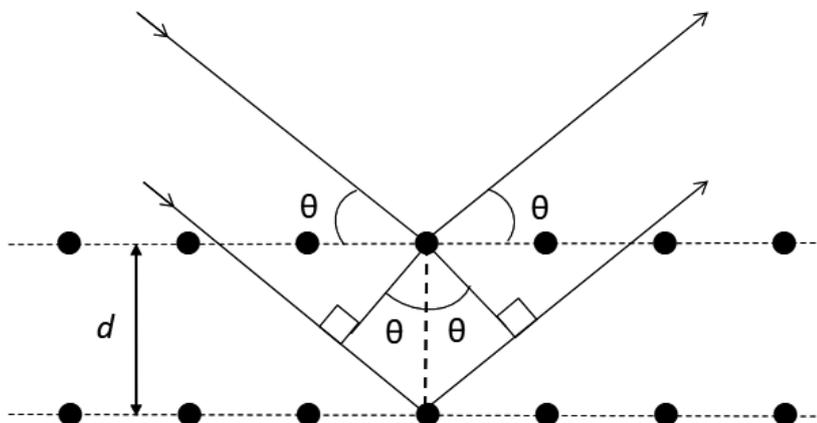


Figura 2.5 – Representação da lei de Bragg. Os pontos • representam os átomos presentes na estrutura cristalina. Adaptado de [1].

Este método também pode ser utilizado no estudo de materiais amorfos, sendo que os correspondentes padrões de difração são representados por “halos” ou sinais mais largos e difusos, ao invés de sinais bem acentuados. [1, 89]

Os difratômetros podem ser de monocristal ou de pó, sendo este último o mais utilizado, uma vez que tem a capacidade de detetar todas as possíveis difrações de Bragg que estão presentes numa amostra que contém vários cristais individuais de orientação aleatória. [13, 89] O modo mais comum em que estes operam é o de reflexão. Os elementos básicos destes instrumentos são um tubo de raios-X que gera o feixe, um monocromador, um suporte horizontal para amostra e um detetor que gira em torno da amostra, Figura 2.6. [1, 15]

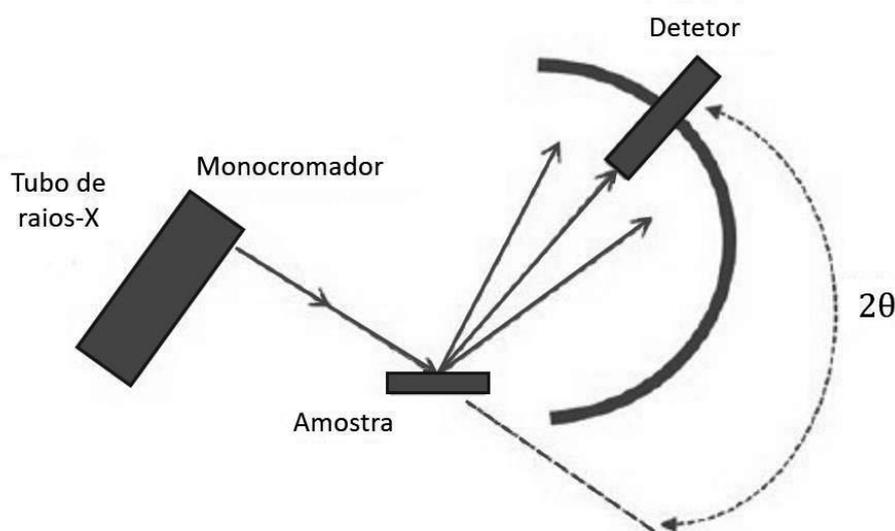


Figura 2.6 – Representação esquemática de um difratômetro em modo de reflexão. Adaptado de [1].

Cada material possui uma determinada estrutura cristalina, dando origem a padrões de difração em que os sinais apresentam posições e intensidades características, pelo que recorrendo a bases de dados que contêm os padrões de difração de inúmeros materiais inorgânicos e orgânicos, pode estabelecer-se uma comparação qualitativa e identificar a natureza das amostras analisadas. [89]

Este método também é muito aplicado em análises forenses, devido às vantagens que apresenta: é não-destrutivo, permitindo preservar as amostras recolhidas em locais de crime; permite a análise de pequenas quantidades de amostra, até mesmo vestigiais (da ordem dos  $\mu\text{g}$ ); pode ser utilizado para a análise de materiais orgânicos, inorgânicos e metálicos. É especialmente útil no estudo das características estruturais de materiais poliméricos, como a orientação molecular e o grau de cristalinidade, que são intrinsecamente dependentes do processo de manufatura a que os materiais foram sujeitos, e ainda na caracterização da formulação, através da deteção dos sinais correspondentes à matriz polimérica e a eventuais aditivos cristalinos presentes. [15, 61, 78, 92, 93]

## Condições experimentais

Os difratogramas de raios-X foram obtidos recorrendo ao difratómetro de pó Rigaku MiniFlex 600, equipado com um tubo de raios-X de 40 kV e 15 mA e com um detetor D/teX Ultra (detetor semi-condutor), disponibilizado pela Paralab na Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra. A radiação usada foi de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$ ). No modo de operação de reflexão, as medições foram efetuadas no intervalo entre  $5\text{-}50^\circ$  ( $2\theta$ ), a uma velocidade de varrimento de  $5^\circ/\text{min}$ . Os dados foram adquiridos recorrendo ao software PDXL 2.

As amostras foram colocadas num suporte com um design apropriado e foram analisadas diretamente.

### 2.2.5. Microscopia com Luz Polarizada

A microscopia com luz polarizada (PLM) é um tipo de microscopia ótica (OM, *Optical Microscopy*).<sup>[94]</sup> O uso de luz polarizada no microscópio ótico permite estudar as propriedades cristalográficas dos materiais, nomeadamente a sua estrutura e organização cristalina.<sup>[2, 6, 94, 95]</sup>

As ondas eletromagnéticas que compõem um feixe de luz podem ser descritas como vibrações nas direções perpendiculares à que esse feixe “viaja”. No entanto, quando um feixe de luz atravessa substâncias que possuem algum grau de organização, a direção dessas ondas é alterada. A luz que está confinada a apenas um plano de vibração é designada luz polarizada.<sup>[2, 6, 94, 96]</sup>

Num microscópio ótico, o dispositivo responsável pela polarização da luz é o polarizador, o qual é colocado entre a fonte de luz e a amostra. Para além deste, é também utilizado um analisador (um segundo polarizador) que é colocado a seguir à amostra no caminho da luz polarizada.<sup>[2, 6, 15, 94, 96]</sup>

Através deste método é possível distinguir entre materiais isotrópicos e anisotrópicos.<sup>[96]</sup> Na ausência de uma amostra, se o polarizador e o analisador estão alinhados paralelamente um em relação ao outro, a luz polarizada passa através do analisador e é reproduzida uma imagem. Se, por outro lado, o polarizador e o analisador estão alinhados perpendicularmente (ou seja, cruzados), obtém-se um campo de visão escuro, uma vez que o analisador não transmite a luz proveniente do polarizador, Figura 2.7. O mesmo é verificado quando a amostra analisada é isotrópica, como é o caso de materiais amorfos.<sup>[2, 6, 15, 94, 96]</sup>

Quando a luz polarizada é aplicada sobre amostras anisotrópicas, como é o caso de substâncias cristalinas (cujas moléculas estão orientadas preferencialmente numa direção), ocorre um fenómeno diferente, dado que estes materiais são birrefringentes, possuindo índices de refração diferentes nas direções paralela e perpendicular à orientação das suas moléculas. Se a luz polarizada vibrar segundo direções diferentes daquelas dos eixos da estrutura cristalina, ela vai ser dividida em duas ondas polarizadas que estão fora de fase (vibram perpendicularmente uma em

relação à outra, com velocidades diferentes), resultando numa imagem com cor e brilho intenso quando o polarizador e o analisador estão cruzados. [2, 6, 15, 94, 96] Na situação em que os eixos da estrutura cristalina são colocados numa posição paralela em relação à direção da luz polarizada, esta é designada posição de “extinção”, resultando num mínimo de intensidade e o campo de visão surge escuro. Este problema pode ser ultrapassado através da adição de uma lente de atraso de um quarto do comprimento de onda ( $\lambda/4$ ) entre o polarizador e a amostra ou através de uma rotação de  $45^\circ$  da amostra, induzindo uma posição onde a intensidade é máxima. [6, 94, 96]

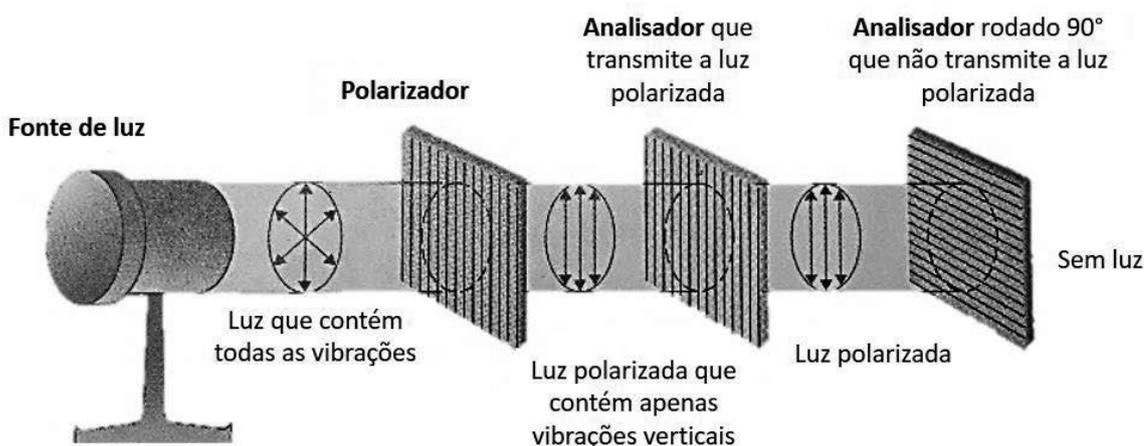


Figura 2.7 – Esquema ilustrativo de um microscópio de luz polarizada. Adaptado de [6].

Este método também é de grande interesse ao nível forense, especialmente no estudo da morfologia e da orientação das moléculas dos materiais poliméricos. Os polímeros semi-cristalinos, copolímeros ou aqueles que contêm componentes cristalinos são anisotrópicos, interagindo com a luz polarizada. [15, 94, 96] Esta técnica também pode ser útil para visualizar mais claramente marcas resultantes do processo de manufatura destes materiais. [1]

### Condições experimentais

Para a caracterização da morfologia dos sacos de plástico analisados recorreu-se a um microscópio de transmissão de luz polarizada, DMRB Leica.

As imagens foram obtidas com ampliações de 50x e 200x e fotografadas recorrendo a uma câmara Sony CCD-IRIS/RGB modelo DXC-151 AP.

As várias análises foram efetuadas com os polarizadores nas mesmas posições e com as mesmas intensidades para o feixe de luz e foram consideradas duas situações distintas: sem o polarizador e o analisador cruzados; com o polarizador e o analisador cruzados.

Os sacos de plástico foram colocados sobre o microscópio e visualizados nas duas direções demonstradas na Figura 2.8. As amostras cegas também foram analisadas em duas direções aleatórias, designadas D1 e D2.

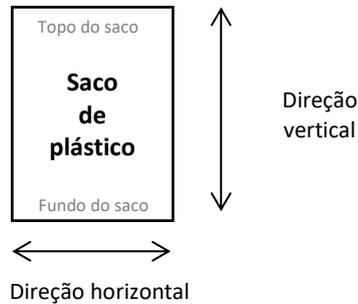


Figura 2.8 – Representação do saco de plástico e das direções consideradas na análise efetuada através da PLM.

## 2.3. Análise Estatística

Antes de ser transformada em conhecimento, a grande quantidade de informação obtida a partir dos métodos instrumentais de análise tem de ser analisada e processada. A estatística e os métodos computacionais têm-se tornado poderosas ferramentas para a exploração, extração e interpretação dessa informação química.

### 2.3.1. Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA, *Analysis of Variance*) é uma técnica estatística extremamente poderosa utilizada para distinguir e estimar as diferentes contribuições sobre a variância total observada, quando estão envolvidos diversos conjuntos de dados. As principais contribuições que podem ser distinguidas são a componente puramente aleatória, relacionada com a variabilidade dentro de cada amostra, e a componente sistemática, associada à variabilidade entre amostras, permitindo analisar se a diferença entre as várias amostras excede a contribuição aleatória, conduzindo a diferenças significativas entre os respetivos valores médios obtidos. <sup>[97, 98]</sup>

Para a aplicação desta técnica, certos pressupostos têm de ser considerados. Uma vez que a ANOVA se baseia no teste F (de Fisher), deve assumir-se que as amostras em causa seguem uma distribuição normal e independente, ainda que a forma como o teste F é aplicado não seja muito sensível a desvios da distribuição normal. Deve também considerar-se que existe homogeneidade da variância, ainda que se recomende a realização de um teste prévio para a sua avaliação. <sup>[97, 98]</sup>

Uma das abordagens mais simples é a ANOVA de fator único, a qual pretende verificar se um determinado fator (definido como A) induz variabilidade no conjunto de dados em estudo, para além da contribuição puramente aleatória. <sup>[99]</sup> Existe uma relação entre a variabilidade total, expressa pela soma de quadrados total ( $SS_T$ ), e as fontes de variação que contribuem para essa variabilidade, as somas de quadrados da componente aleatória ( $SS_{pe}$ ) e da componente devida ao fator A ( $SS_A$ ), a qual está representada na equação 2.2. <sup>[97-99]</sup>

$$SS_T = SS_{pe} + SS_A \text{ (equação 2.2)}$$

A mesma relação pode ser descrita com base nas variâncias, equação 2.3, sendo que ao dividir cada termo da equação 2.2 pelos respectivos graus de liberdade (gl),  $(n.m-1)$ ,  $(n(m-1))$  e  $(n-1)$ , onde  $n$  é o número de amostras ou níveis do fator e  $m$  o número de medições realizadas para cada amostra, obtêm-se as variâncias total ( $s_T^2$ ), puramente aleatória ( $s_{pe}^2$ ) e devida ao fator A ( $s_A^2$ ).<sup>[97-99]</sup>

$$s_T^2 = s_{pe}^2 + s_A^2 \text{ (equação 2.3)}$$

As hipóteses de trabalho são definidas através da forma apresentada nas equações 2.4 e 2.5. A hipótese nula (H0) considera que o fator não tem efeito sobre a variabilidade observada, enquanto que a hipótese alternativa (H1) sugere que o fator apresenta efeito sobre a variabilidade total do conjunto de dados.<sup>[97, 99]</sup>

$$H0: s_A^2 \leq s_{pe}^2 \text{ (equação 2.4)}$$

$$H1: s_A^2 > s_{pe}^2 \text{ (equação 2.5)}$$

O valor de teste (TV) determinado pela ANOVA é dado pela equação 2.6. Para que a hipótese nula seja aceite, o TV deve ser menor ou igual do que o valor crítico, dado por  $F_{\alpha(n-1, n(m-1))}^u$ , onde  $\alpha$  é o nível de significância e  $u$  indica que o teste é unilateral.<sup>[97]</sup>

$$TV = F = \frac{s_A^2}{s_{pe}^2} \text{ (equação 2.6)}$$

A conclusão a tirar também pode ser baseada no valor de prova (pH0), que expressa a probabilidade de aceitação da hipótese nula e fornece informação sobre o efeito do fator. Para valores de prova iguais ou superiores a 0,05, a hipótese nula é aceite, enquanto que valores de prova inferiores a 0,01 implicam a sua rejeição. Para valores intermédios, superiores ou inferiores a 0,03, sugerem, respetivamente, a aceitação ou rejeição dúbia da hipótese nula.<sup>[99]</sup> Os resultados obtidos a partir da ANOVA encontram-se genericamente apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais resultados obtidos através da aplicação da ANOVA.

Fonte de variação	SS	gl	$s^2$	F	Valor de prova	F crítico
Entre grupos	$SS_A$	$(n-1)$	$s_A^2$	TV	pH0	$F_{\alpha(n-1, n(m-1))}^u$
Dentro de grupos	$SS_{pe}$	$(n(m-1))$	$s_{pe}^2$			
Total	$SS_T$	$(n.m-1)$				

Para avaliar a homogeneidade da variância, o teste de Cochran é largamente utilizado, o qual permite a comparação de várias dispersões ou variâncias de  $n$  amostras distintas com  $m$  medições cada. Este teste permite analisar os valores extremos de variância, considerando as hipóteses de trabalho apresentadas nas equações 2.7 e 2.8, e comparando a variância máxima verificada ( $s_{max}^2$ ) com a soma das variâncias de todas as amostras ( $s_i^2$ ) através do valor de teste ( $C$ ) apresentado na equação 2.9. [97, 98]

$$H_0: s_{max}^2 \leq s_i^2 \text{ (equação 2.7)}$$

$$H_1: s_{max}^2 > s_i^2 \text{ (equação 2.8)}$$

$$TV = C = \frac{s_{max}^2}{\sum_i^n s_i^2} \text{ (equação 2.9)}$$

O valor de teste obtido é comparado com valores críticos apresentados em tabelas, sendo que se o valor de teste for igual ou inferior ao valor crítico, a hipótese nula é aceite, a qual menciona que a amostra correspondente à variância máxima não constitui um *outlier*. Caso a hipótese nula seja rejeitada, os resultados associados à amostra em questão têm de ser eliminados. [97, 98]

### Condições experimentais

A ANOVA de fator único foi aplicada para a análise dos resultados obtidos por DSC e TGA, recorrendo às ferramentas de análise estatística disponibilizadas pelo Microsoft Excel 2016.

## 2.3.2. Análise Multivariada

O crescente uso dos computadores, o desenvolvimento de estratégias computacionais e algoritmos avançados e a modernização dos métodos instrumentais de análise, aliados à vasta quantidade e complexidade dos dados obtidos nas diversas áreas da Química, levaram a que, em 1972, fosse criada uma nova disciplina designada Quimiometria, por Svante Wold e Bruce R. Kowalski. [100, 101] A Quimiometria consiste numa disciplina da Química que recorre a métodos matemáticos e estatísticos para medir ou selecionar procedimentos de forma eficaz e para fornecer o máximo de informação química relevante através da análise dos dados químicos obtidos. [100-102]

A análise multivariada engloba um conjunto de métodos estatísticos, aplicados pela Quimiometria, nos quais são utilizadas simultaneamente todas as variáveis em estudo para a interpretação do conjunto de dados. Apenas um pequeno número dessas variáveis representa a informação mais relevante, enquanto as restantes acabam por ter um papel pouco significativo face à interpretação dos resultados. [99, 102-104] Em todos estes métodos, os dados multivariados são expressos através de uma tabela ou matriz (formada por  $n$  linhas e  $m$  colunas), em que cada linha

corresponde a um objeto (amostra ou observação), e cada coluna corresponde a uma característica particular dos objetos (variável ou medição). Graficamente, cada objeto é representado por um ponto num espaço  $m$ -dimensional, com as coordenadas definidas pelas  $m$  variáveis. <sup>[102]</sup>

A análise multivariada pode ser aplicada com diferentes finalidades, entre as quais reduzir o conjunto de dados ou simplificar a sua interpretação, ordenar e agrupar objetos similares, detetar a presença de *outliers*, analisar a dependência entre as variáveis, ou ainda estabelecer uma previsão para outras variáveis ou objetos. <sup>[102, 103]</sup> Isso torna-a muito útil ao nível da Química Forense, especialmente quando se pretende estabelecer uma discriminação ou comparação. <sup>[38, 105-107]</sup>

Quando o objetivo da análise é verificar como é que os objetos em estudo se relacionam tendo como base as variáveis utilizadas, destacam-se dois métodos, a análise de agrupamento hierárquico (HCA, *Hierarchical Clustering Analysis*) e a análise de componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*). Ambos são métodos que envolvem uma análise exploratória dos dados e permitem obter informações complementares. <sup>[100-103]</sup> Estes métodos são bastante úteis quando não está previamente disponível informação sobre a estrutura do conjunto de dados, mas, enquanto que a HCA apenas permite definir os grupos não revelando a sua posição relativa, a PCA permite representar graficamente esses grupos, fornecendo informações precisas relativamente às suas posições. <sup>[108]</sup>

A aplicação destes métodos constitui uma etapa preliminar na avaliação do conjunto de dados para tentar compreender a sua estrutura, a fim de identificar as relações sistemáticas entre as variáveis em estudo e padrões e agrupamentos inerentes ao conjunto de dados, consistindo em métodos não supervisionados. <sup>[101, 102, 109]</sup>

Posteriormente, torna-se bastante útil validar os resultados obtidos através do desenvolvimento de modelos de classificação e regressão, e aplicar esses modelos a novos conjuntos de dados com o intuito de estabelecer previsões ou estimativas para o resultado esperado, tendo como base a informação externa sobre os grupos previamente definidos. Para tal, recorre-se a métodos supervisionados. <sup>[101, 109]</sup>

Para a implementação destes modelos de classificação e previsão, para além dos métodos matemáticos e estatísticos, como por exemplo a análise discriminante linear (LDA, *Linear Discriminant Analysis*), a Quimiometria recorre muitas vezes a métodos de *Machine Learning* (ML). <sup>[101, 110, 111]</sup>

A ML consiste numa abordagem da inteligência artificial (AI, *Artificial Intelligence*) e engloba um conjunto de métodos computacionais incorporados em algoritmos eficientes e robustos. Tem como objetivo extrair automaticamente informações relevantes e fazer previsões, baseando-se no conhecimento prévio sobre os dados. <sup>[101]</sup> As informações estruturais sobre o conjunto de dados são normalmente obtidas sob a forma de conjuntos de regras ou árvores de decisão, as quais constituem a base para instituir previsões sobre novas amostras. <sup>[109]</sup> Estes métodos também

podem ser aplicados para a análise exploratória de dados e combinam os conceitos fundamentais da ciência da computação com as ideias da estatística, probabilidades e otimização. [110]

Os algoritmos de *Machine Learning* (MLAs, *Machine Learning Algorithms*) são mais precisos do que os métodos estatísticos utilizados para estabelecer os modelos de classificação e de regressão. Um dos MLAs mais frequentemente utilizado é o *Random Forest* (RF). [109, 111]

Os métodos de ML, incluindo o RF, apresentam uma diversidade de aplicações para além da quimioinformática, tais como no diagnóstico médico, na bioinformática, no reconhecimento de imagens através da visão computacional, no reconhecimento da fala e da escrita, entre outras. [101, 110-114]

### 2.3.2.1. Análise de Agrupamento Hierárquico

A análise de agrupamento (CA, *Clustering Analysis*) tem como objetivo dividir o conjunto de dados em subconjuntos, agrupando os objetos de acordo com as suas semelhanças, de modo que exista homogeneidade dentro dos grupos e heterogeneidade entre grupos. [103, 115, 116]

A similaridade entre os objetos e/ou grupos é um dos pontos principais deste tipo de análise. [116] A maioria das medidas de similaridade ou de dissimilaridade baseiam-se numa função distância,  $d$ , definida genericamente entre dois pontos representativos de dois objetos num espaço multidimensional. A medida de dissimilaridade mais simples e mais comum é a distância Euclidiana, expressa pela equação 2.10, ainda que existam outras alternativas. [102, 116]

$$d_{(1,2)} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (X_{1,j} - X_{2,j})^2} \quad (\text{equação 2.10})$$

$X_1$  e  $X_2$  são os vetores de dados correspondentes aos objetos 1 e 2 e  $m$  é o número de variáveis. [116] A distância Euclidiana pode ser calculada para todos os pares de objetos e a matriz de dados inicial é transformada numa matriz de distâncias quadrada e simétrica, definida como uma matriz de dissimilaridade. [116] Quanto menor for a distância entre os objetos, maior será a semelhança entre eles e vice-versa. [103, 116]

A estimativa da medida de dissimilaridade é feita recorrendo a um critério de agrupamento (algoritmo). Os vários algoritmos disponíveis operam de modo distinto, de tal modo que ao serem aplicadas diferentes medidas de dissimilaridade e diferentes algoritmos, podem ser obtidos agrupamentos distintos. [102, 103, 116]

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) é um método que permite agrupar os objetos através de um processo iterativo aglomerativo ou divisivo. [115, 117] No caso do método aglomerativo, que é o mais comumente utilizado, cada objeto é inicialmente considerado como um grupo individual. Nas etapas seguintes do algoritmo, a partir da matriz de distâncias, os objetos e/ou grupos mais semelhantes são sequencialmente combinados para formar novos grupos, até que

todos os objetos tenham sido incluídos num único grupo. A representação das sucessivas associações estabelecidas pelo algoritmo é expressa sob a forma de um dendrograma, como apresentado na Figura 2.9. [108, 115-117]

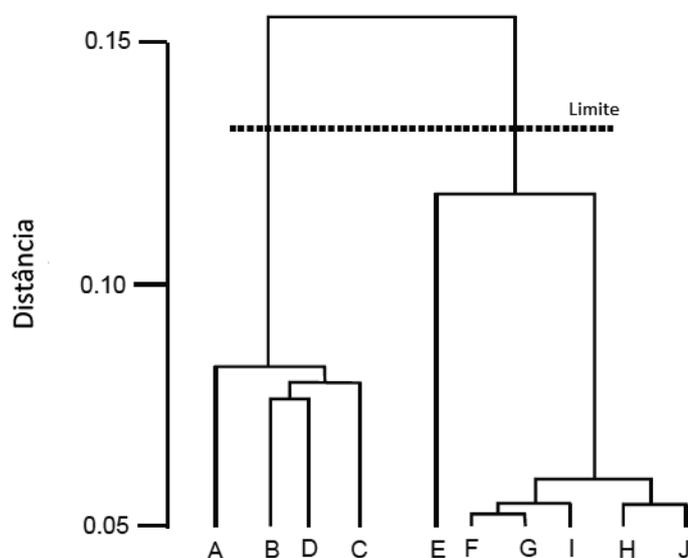


Figura 2.9 – Exemplo de um dendrograma que fornece uma representação bi-dimensional da similaridade entre os objetos definidos de A a J. A linha a tracejado define um possível nível limite para a determinação do número de grupos distintos formados. Adaptado de [116].

O número de grupos que são estabelecidos não precisa de ser previamente conhecido, e é definido através de um limite, como visualizado na Figura 2.9. [103, 116] Geralmente, essa definição baseia-se no senso comum, tendo em conta os “agrupamentos naturais” que são intuitivamente elucidados pelo conjunto de dados. [117]

Os critérios de agrupamento hierárquico mais comuns para determinar as distâncias entre grupos são a ligação simples (*single linkage*), no qual a distância corresponde à menor distância entre o par de objetos pertencentes a grupos distintos, a ligação completa (*complete linkage*), em que a distância é determinada como a maior distância entre dois objetos pertencentes a grupos distintos, a ligação média (*average linkage*), cuja distância entre dois grupos é definida como a média das distâncias entre todos os pares de objetos de cada grupo, o método do centróide (*centroid*), em que a distância entre dois grupos é definida como a distância entre os seus centróides, ou o método de *Ward*, em que os objetos vão sendo progressivamente agrupados através da minimização da variância entre os grupos. [100, 102, 103, 115] Estes métodos apresentam algumas limitações relativamente aos agrupamentos que definem. [117]

### 2.3.2.2. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais (PCA) constitui um dos métodos quimiométricos mais antigo e largamente aplicado na extração de informações relevantes a partir de grandes conjuntos

de dados. Tem como objetivo a redução da dimensionalidade desses conjuntos de dados que são representados por um elevado número de variáveis correlacionadas. [102, 103, 108, 116] No entanto, tende a preservar tanto quanto possível a variabilidade presente, o que é muito importante, por exemplo, quando se pretende estabelecer uma discriminação. [103, 118] A redução da dimensão do conjunto de dados ocorre através da transformação das variáveis originais em novas variáveis, as componentes principais (PCs, *Principal Components*). [116, 119] Geometricamente, os eixos que representam as variáveis originais são transformados em novos eixos, correspondentes às PCs, com o intuito de que esses novos eixos estejam na direção da variação máxima do conjunto de dados. [102, 116]

As PCs consistem em combinações lineares das variáveis originais e são ortogonais entre si. A combinação linear que representa a maior variabilidade presente nas variáveis originais corresponde à primeira componente principal (PC<sub>1</sub>), Figura 2.10. A segunda componente principal (PC<sub>2</sub>) corresponde à combinação linear que tem a maior parte da variância restante e que não está correlacionada com a primeira. A terceira componente principal (PC<sub>3</sub>) é ortogonal às PC<sub>1</sub> e PC<sub>2</sub> e contém a maior parte da informação que não está contida nestas duas últimas, e assim por diante. [102, 104, 116, 119]

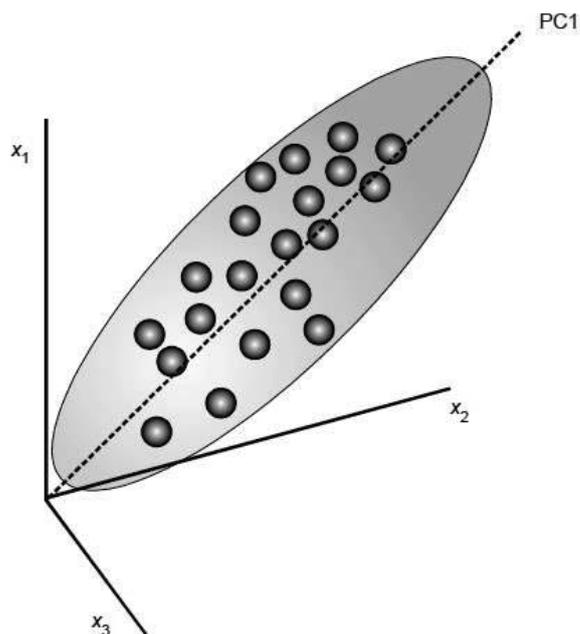


Figura 2.10 – Representação da primeira componente principal (PC<sub>1</sub>), que corresponde a um novo eixo que representa a combinação das variáveis originais, representadas pelo sistema de eixos  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ . Adaptado de [116].

A maior parte da variabilidade presente no conjunto de dados é expressa pelas primeiras PCs, de tal modo que esse pode ser representado num novo sistema de referência de componentes principais a duas ou três dimensões, facilitando a sua interpretação e descrevendo a maior parte da informação original através de um número consideravelmente menor de variáveis. [102-104, 119]

Para decidir qual o número de PCs que devem de ser consideradas, existem vários critérios, tais como o critério de Pearson ou regra dos 80%, o critério de Kaiser e ainda o método do *Scree Plot*. [102, 103]

As coordenadas das amostras no novo sistema de referência são designadas *scores* e os coeficientes de combinação linear que descrevem cada PC são designados *loadings*. [103, 104] A representação gráfica dos *scores* expõe as amostras no espaço das novas variáveis e permite encontrar semelhanças entre elas através da estrutura dos grupos formados, enquanto a representação dos *loadings* permite determinar o peso das variáveis originais em cada PC. [104] Nas duas representações, os planos são definidos por dois eixos descritos por um par de componentes principais, e a sua inspeção visual permite analisar a estrutura do conjunto de dados e identificar grupos de objetos. [102, 103]

### 2.3.2.3. *Random Forest*

O RF consiste num algoritmo ML proposto como método de regressão (obtenção de respostas quantitativas) e de classificação (obtenção de respostas qualitativas), cujo seu algoritmo se baseia num conjunto de múltiplas árvores de decisão. [120]

As árvores de decisão (DT, *Decision Tree*) estão entre os algoritmos de classificação e regressão (CART, *Classification and Regression Tree*) mais populares na análise de dados e no ML. [101, 102, 120] As regras de decisão (restrições e condições) que são impostas pelos algoritmos para efetuar a classificação dos objetos, estão organizadas hierarquicamente sob a forma de uma árvore, Figura 2.11, e são sucessivamente executadas desde a raiz até ao nó terminal ou folha da árvore, passando por nós internos, daí este método ser conhecido como árvore de decisão. [101, 111, 120] Estas árvores têm a vantagem de serem simples e de fácil interpretação, usando decisões binárias. No entanto, apresentam como desvantagens a sua elevada variância, dado que pequenas alterações no conjunto de dados considerado podem resultar em árvores completamente diferentes, e o facto de a previsão imposta a partir destas não ser tão precisa como a dos métodos estatísticos de classificação e regressão. [102, 120]

Uma forma de superar estas limitações é através da implementação de algoritmos como o RF. [102] Este consiste num método de aprendizagem em conjunto, onde são originadas múltiplas árvores de decisão, que são combinadas para estabelecer um modelo de previsão através da média de todas as respostas previstas (no caso de ser um método de regressão) ou do voto maioritário (no caso de ser um método de classificação). [114, 120] Consequentemente, este método permite construir modelos de classificação e regressão poderosos, melhorando a precisão da previsão e a sua robustez. Para além disso, pode ser aplicado em problemas em que estão envolvidas mais do que duas classes/grupos e permite ter uma visão sobre a importância relativa das variáveis consideradas. [109, 111, 112, 114, 120]

Para cada árvore, o algoritmo considera inicialmente um conjunto de treino (*training set*), constituído por objetos selecionados aleatoriamente a partir do conjunto de dados original. Para gerar o conjunto de treino da árvore seguinte, os dados que constituíam o anterior são repostos e ocorre uma nova seleção aleatória. Este processo é designado amostragem *bootstrap*.<sup>[102, 111, 114, 120]</sup> Isto implica que alguns dos dados podem ser utilizados mais do que uma vez e outros podem nunca ser usados. Aqueles que não são selecionados para fazer parte do conjunto de treino, são considerados fora-de-saco (OOB, *Out-Of-Bag*), podendo constituir um conjunto de teste (*test set*).<sup>[111, 120]</sup> Por outro lado, cada vez que uma divisão de uma árvore é efetuada, em cada nó da árvore, o algoritmo seleciona um subconjunto aleatório de variáveis a partir do conjunto original. Geralmente, o número de variáveis considerado é igual à raiz quadrada do número total de variáveis. Estas duas considerações definidas pelo algoritmo permitem criar árvores diferentes não correlacionadas, reduzindo o erro de generalização, bem como a variância relativamente às situações em que é apenas construída uma árvore de decisão.<sup>[111, 112, 114, 120]</sup>

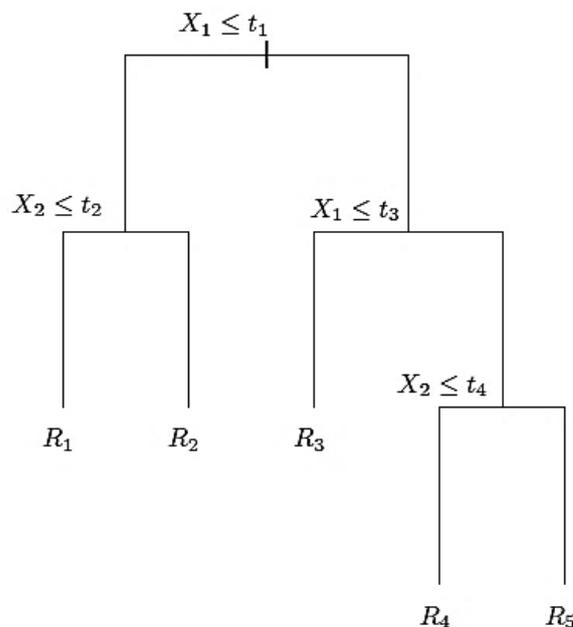


Figura 2.11 – Exemplo de uma árvore de decisão com questões numéricas ( $t_1 - t_4$ ) baseadas em duas variáveis,  $X_1$  e  $X_2$ , onde é atribuída a classe ( $R_1 - R_5$ ) para cada objeto. Retirado de<sup>[120]</sup>.

Para além do número de variáveis, outro parâmetro importante é o número de árvores, que deve ser suficientemente grande para abranger a variabilidade total do conjunto de dados e permitir uma boa precisão.<sup>[114]</sup>

Para avaliar o desempenho do modelo ajustado e para otimizar o valor dos parâmetros que o definem (número de árvores e de variáveis), pode estimar-se o erro de teste, que consiste no erro médio resultante do uso de um método de aprendizagem para prever a resposta de um objeto que não foi utilizado na construção do modelo, mas que faz parte do conjunto de teste.<sup>[120]</sup> Para tal,

geralmente recorre-se à validação cruzada (CV, *Cross-validation*), sendo a mais frequentemente utilizada a validação cruzada  $n$ -vezes (*n-fold cross-validation*).<sup>[109, 114, 120]</sup> Nesta, o conjunto de dados é dividido em  $n$  grupos, de tamanho aproximadamente igual (sendo que  $n$  é tipicamente 5 ou 10). O primeiro grupo é definido como o conjunto de teste e os restantes grupos são considerados o conjunto de treino. O modelo é definido a partir do conjunto de treino e é utilizado para prever as respostas para os objetos que fazem parte do conjunto de teste, sendo este processo repetido  $n$  vezes. Para estimar o erro de teste, no caso de o modelo ser de regressão, este é calculado a partir da média do erro quadrático médio (MSE, *Mean Square Error*) determinado em cada uma das  $n$  vezes, o qual permite quantificar até que ponto o valor da resposta previsto para uma dada observação é próximo do valor da resposta verdadeira para essa observação. No caso de o modelo ser de classificação, recorre-se ao número de observações mal classificadas para determinar o erro de classificação médio.<sup>[110, 111, 120]</sup> Os valores ótimos para os parâmetros correspondem àqueles cuja combinação dá origem a previsões com erros de teste pequenos.<sup>[111]</sup>

Uma alternativa para estimar o erro de teste passa pelo recurso ao subconjunto OOB, o qual é designado erro de teste OOB.<sup>[111]</sup> Esta consiste numa estimativa válida uma vez que a resposta para cada objeto é prevista usando apenas as árvores que não foram ajustadas utilizando essa observação. Quando o número de árvores é suficientemente grande, o erro de teste OOB é praticamente equivalente ao erro de teste obtido através da validação cruzada.<sup>[120]</sup>

#### **2.3.2.4. Condições experimentais para HCA, PCA e RF**

O processamento estatístico dos resultados obtidos através do conjunto de métodos instrumentais de análise referidos anteriormente foi realizado recorrendo ao software R, versão 3.1.1, com o IDE RStudio. Este conjunto proporciona uma linguagem e ambiente para computação estatística e para a execução de gráficos.

Inicialmente, foi realizado o estudo e interpretação do conjunto de dados que envolve as 84 amostras analisadas para as sete marcas, recorrendo aos métodos HCA e PCA. Pretendeu-se identificar a presença de estruturas de agrupamento naturais e averiguar se é possível estabelecer uma discriminação entre as diferentes marcas, através dos dendrogramas e das representações gráficas das PCs obtidas. Posteriormente, através da implementação do RF, foi desenvolvido um modelo de classificação e previsão tendo como base o conjunto de dados obtidos através de todos os métodos de análise. Esse modelo foi testado e validado recorrendo à validação cruzada e foi aplicado para classificar as amostras cegas nos grupos previamente definidos.

Para a HCA e PCA, foi realizada uma etapa de pré-processamento, na qual a matriz de dados foi dimensionada e centrada, isto é, normalizada, sendo transformada numa matriz de correlação.

As variáveis consideradas para a análise estatística foram, no caso dos resultados FTIR-ATR, a ausência (expressa pelo valor 1) ou presença (expressa pelo valor 0) de um conjunto de bandas

de absorção características de cada marca, excluindo as correspondentes ao polietileno. No caso da DSC, consideraram-se o número de máximos referentes ao pico de fusão (a presença de um máximo expresso pelo valor 0 e a presença de mais do que um máximo expressa pelo valor 1), a temperatura do primeiro máximo do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, também referentes ao primeiro máximo em ambos os casos. Para a TGA, incluiu-se o número de etapas de degradação (a presença de uma etapa de degradação expressa pelo valor 0 e a presença de duas etapas de degradação expressa pelo valor 1), a temperatura de degradação e a percentagem de perda de massa da primeira etapa de degradação. Para a XRD, considerou-se a ausência (expressa pelo valor 1) ou presença (expressa pelo valor 0) de um conjunto de sinais característicos de cada marca, excluindo aqueles correspondentes ao polietileno. Finalmente, para a PLM, considerou-se a ausência (expressa pelo valor 1) ou presença (expressa pelo valor 0) de um conjunto de características visíveis nas imagens obtidas através deste método (nomeadamente, “contém componentes cristalinos”, “contém marcas de processamento”, “as imagens obtidas nas duas direções são iguais” e “as imagens obtidas nas duas direções apresentam cores contrárias”).

Outro aspeto a ter em conta na realização destes métodos de análise estatística, é o facto de para o método TGA apenas ter sido analisado um saco da caixa 1, em três sítios aleatórios, de tal modo que os resultados obtidos foram repetidos quatro vezes com o intuito de se obter um número de amostras analisadas semelhante ao dos outros métodos.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussão

---



### 3. Resultados e Discussão

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos diferentes métodos de caracterização aplicados no estudo dos sacos de plástico, descritos no capítulo anterior, bem como os resultados provenientes das técnicas de análise estatística multivariada utilizadas.

#### 3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Total Atenuada

##### 3.1.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca

Procedeu-se à comparação dos resultados obtidos por FTIR-ATR nos três sítios aleatórios de cada saco analisado, sendo que na Figura 3.1 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1.

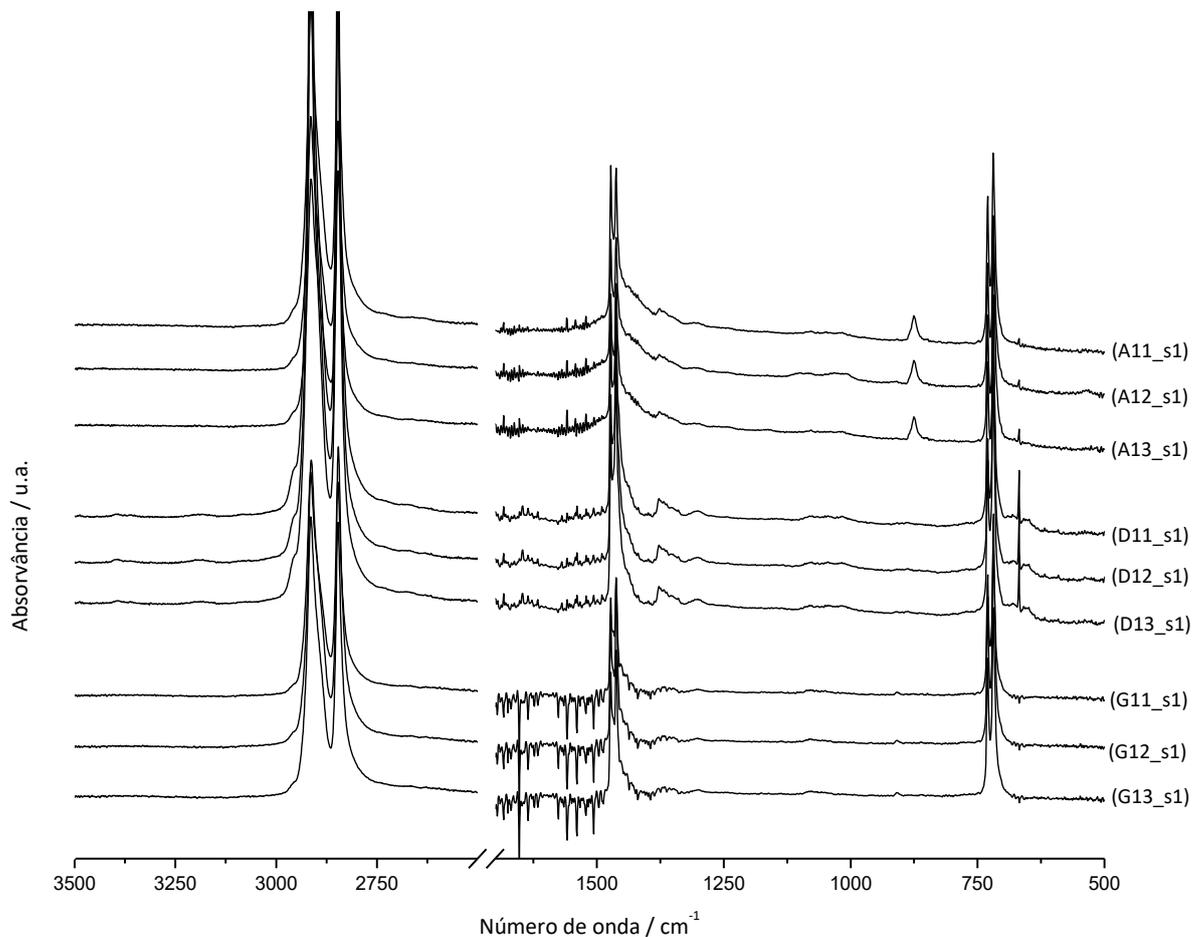


Figura 3.1 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1.

Os espectros de infravermelho correspondentes aos restantes sacos analisados das marcas A, D e G, cada um em três sítios aleatórios, são semelhantes aos exibidos na Figura 3.1 e estão apresentados nas Figuras A.1-A.3 para a marca A, A.12-A.14 para a marca D e A.23-A.25 para a marca G, do Anexo A.

Para todos os sacos analisados das marcas B e C foram obtidos espectros semelhantes aos espectros obtidos para os sacos da marca A, os quais se encontram apresentados nas Figuras A.4-A.7 para a marca B e nas Figuras A.8-A.11 para a marca C, do Anexo A. Para os sacos analisados das marcas E e F foram obtidos espectros idênticos aos espectros obtidos para os sacos da marca D, os quais se encontram exibidos nas Figuras A.15-A.18 para a marca E e A.19-A.22 para a marca F, do Anexo A.

Através da análise e interpretação destes espectros de infravermelho é possível verificar que não existem diferenças entre os resultados obtidos para cada saco. Para os três sítios aleatórios analisados obtiveram-se espectros semelhantes, não sendo identificada variabilidade dentro do mesmo saco através deste método.

Relativamente à comparação entre sacos da mesma marca, tem-se o exemplo exposto na Figura 3.2 para a marca A. Uma vez que não foram verificadas diferenças entre os três sítios analisados para cada saco, nessa Figura apenas foi representado o espectro de infravermelho obtido para um dos sítios (sítio 1) dos dois sacos analisados (s1 e s2) de cada caixa (A1 e A2).

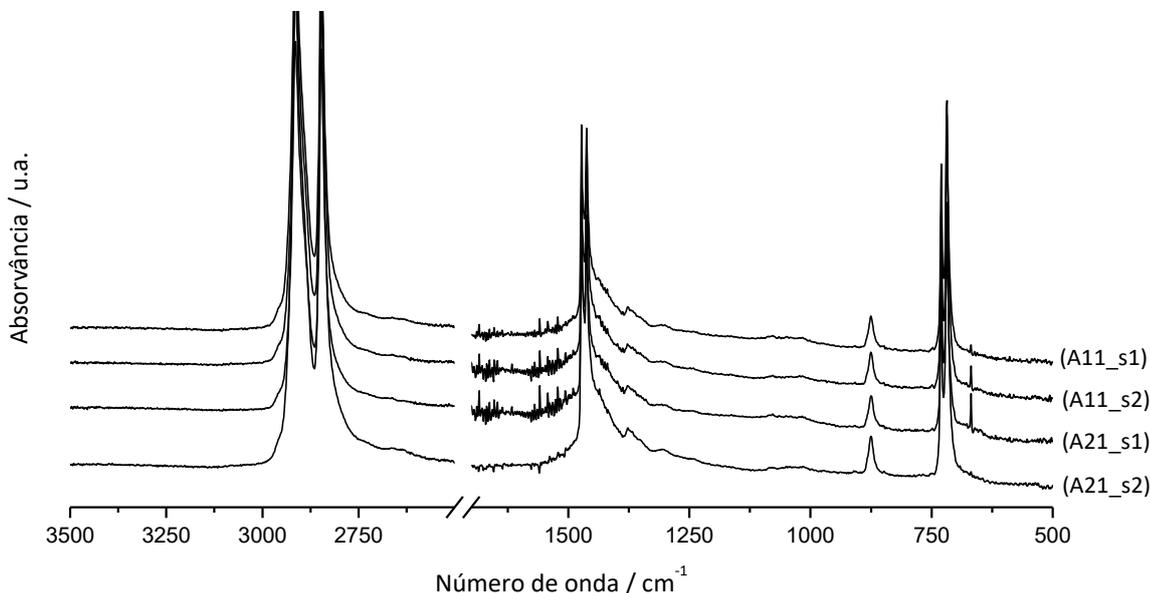


Figura 3.2 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras A11\_s1, A11\_s2, A21\_s1 e A21\_s2.

Analisando os espectros da Figura 3.2, é possível inferir que para sacos da mesma marca, pertencentes à mesma caixa, como é o caso dos exemplos apresentados para as amostras A11\_s1 e A11\_s2, não são observadas diferenças entre eles. O mesmo pode ser referido para sacos da mesma marca, mas pertencentes a caixas diferentes, como é o caso dos exemplos apresentados

para as amostras A11\_s1 e A21\_s1. Apenas o espectro de infravermelho obtido para a amostra A21\_s2 apresenta um menor ruído de fundo, o que poderá dever-se ao facto de estes resultados não terem sido obtidos no mesmo dia.

Para as restantes marcas, também não foram identificadas diferenças nos espectros de infravermelho obtidos para os sacos de plástico recolhidos a partir da mesma caixa ou de caixas diferentes. Os correspondentes espectros, que permitem estabelecer esta interpretação, encontram-se apresentados nas Figuras A.26 para a marca B, A.27 para a marca C, A.28 para a marca D, A.29 para a marca E, A.30 para a marca F e A.31 para a marca G, do Anexo A.

### 3.1.2. Comparação entre marcas

A comparação dos espectros de infravermelho obtidos para os sacos de plástico das várias marcas, encontra-se representada na Figura 3.3, onde são exibidos os espectros de cada marca referentes à análise do sítio 1 do saco 1 da caixa 1. Não tendo sido identificadas diferenças dentro do mesmo saco e entre sacos da mesma marca, considerou-se não ser necessária a comparação entre as restantes amostras analisadas para cada marca.

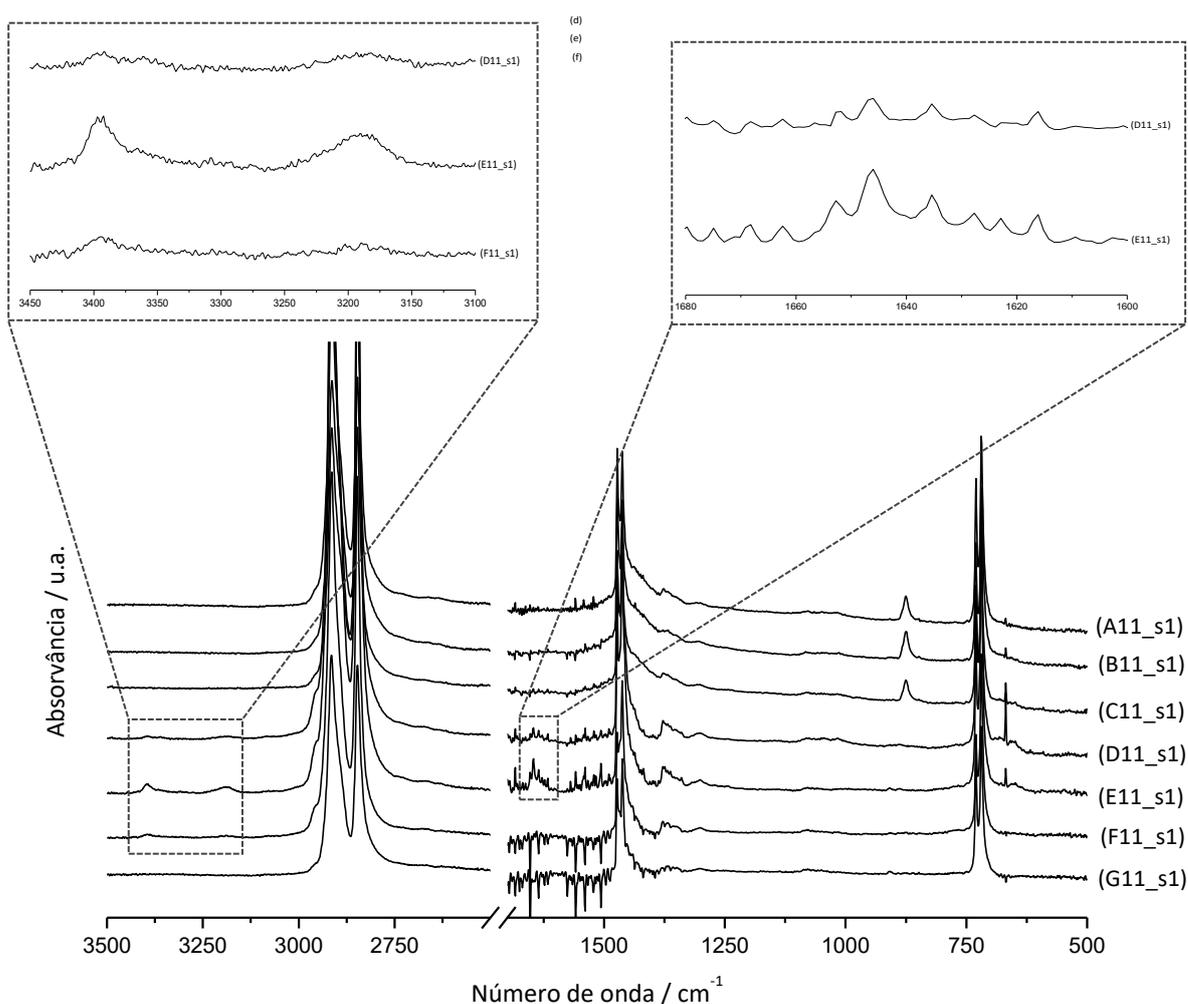


Figura 3.3 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1.

Para tentar identificar os principais componentes presentes na formulação dos sacos de plástico, procedeu-se a uma análise qualitativa mais detalhada dos espectros de infravermelho obtidos para cada uma das marcas. Na Tabela 3.1 encontram-se apresentadas as principais bandas de absorção identificadas em cada marca e as correspondentes possíveis atribuições.

Tabela 3.1 – Principais bandas de absorção no infravermelho identificadas para cada marca de saco de plástico estudada e as correspondentes possíveis atribuições e respetivo modo vibracional. [71, 74, 123-127]

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	Marcas	Possível atribuição	Modo vibracional
3395	D, E, F	Oleamida	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{as}}$
3188	D, E, F	Oleamida	$\nu(\text{NH}_2)_{\text{s}}$
2955	D, E, F	Oleamida	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$ e $\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$
2914	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$
2847	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$
1646	D, E	Oleamida	$\delta(\text{NH}_2)$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$
1473	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\delta(\text{CH}_2)$
1462	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\delta(\text{CH}_2)$
	A, B, C	Carbonato de cálcio	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{as}}$
1377	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$
1366	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\omega(\text{CH}_2)$
1351	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\omega(\text{CH}_2)$
1302	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$t\omega(\text{CH}_2)$
875	A, B, C	Carbonato de cálcio	$\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ fora do plano
730	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\rho(\text{CH}_2)$
718	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno	$\rho(\text{CH}_2)$
	A, B, C	Carbonato de cálcio	$\delta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ no plano

Onde  $\nu$  = alongação;  $\delta$  = deformação;  $\rho$  = deformação simétrica no plano;  $\omega$  = deformação simétrica fora do plano;  $t\omega$  = deformação assimétrica fora do plano; as = assimétrica; s = simétrica.

Todos os espectros foram obtidos através de uma subtração prévia do espectro de *background*, ainda assim são detetadas contribuições espectrais provenientes do vapor de água e do dióxido de carbono. As concentrações destes gases podem variar entre a medição do *background* e a obtenção do espectro de cada amostra, resultando em bandas de absorção indesejadas, mas sistemáticas, que são difíceis de controlar. Nas regiões entre  $4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  surgem as bandas de absorção correspondentes ao vapor de água, sendo que as bandas da primeira e segunda região são devidas, respetivamente, às vibrações de alongação

simétrica e alongação assimétrica e à deformação da molécula de água. Na região entre 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas de absorção correspondentes à alongação assimétrica da molécula de  $\text{CO}_2$  e, por volta de 670  $\text{cm}^{-1}$ , em alguns espectros surge uma banda correspondente à deformação da mesma molécula. <sup>[74, 121]</sup> As regiões acima de 3500  $\text{cm}^{-1}$  e entre 2500-1700  $\text{cm}^{-1}$  foram suprimidas nos espectros apresentados, devido ao facto de nessas regiões apenas estarem presentes bandas correspondentes ao vapor água e ao  $\text{CO}_2$ .

Os espectros de infravermelho obtidos para todas as marcas apresentam como principais bandas aquelas que surgem a 718  $\text{cm}^{-1}$ , 730  $\text{cm}^{-1}$ , 1302  $\text{cm}^{-1}$ , 1351  $\text{cm}^{-1}$ , 1366  $\text{cm}^{-1}$ , 1377  $\text{cm}^{-1}$ , 1462  $\text{cm}^{-1}$ , 1473  $\text{cm}^{-1}$ , 2847  $\text{cm}^{-1}$  e 2914  $\text{cm}^{-1}$ , as quais coincidem com as bandas características do PE, o componente maioritário presente na formulação de sacos de plástico. <sup>[71, 122]</sup> Assim, é possível concluir que todos os sacos considerados são formados por PE.

Para as marcas A, B e C, para além das bandas correspondentes ao PE, surge uma banda adicional a cerca de 875  $\text{cm}^{-1}$  que não aparece nos espectros obtidos para as outras marcas. Esta banda poderá corresponder ao carbonato de cálcio, o qual apresenta uma banda característica a cerca de 875  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>[7, 123, 124]</sup> Este composto apresenta outras bandas particulares a 714  $\text{cm}^{-1}$  e 1432  $\text{cm}^{-1}$ , as quais também poderão aparecer nos espectros obtidos para estas marcas, sobrepostas com as bandas do PE. Ainda assim, a banda do PE a 1462  $\text{cm}^{-1}$  surge mais larga do que a equivalente banda presente nos espectros das outras marcas, o que permite reforçar a ideia de que os sacos analisados das marcas A, B e C poderão conter carbonato de cálcio na sua composição, um aditivo frequentemente empregue como enchimento.

Nos espectros obtidos para as marcas D, E e F também foram identificadas bandas adicionais a cerca de 3395  $\text{cm}^{-1}$ , 3188  $\text{cm}^{-1}$ , 2955  $\text{cm}^{-1}$  e 1646  $\text{cm}^{-1}$ , que não estão evidentes nos espectros obtidos para as outras marcas. Essas bandas poderão corresponder à oleamida, um composto que é muitas vezes adicionado aos sacos de plástico como agente de deslizamento. <sup>[125-127]</sup> Estas bandas apresentam fraca intensidade, o que poderá indicar que este composto está presente em pequenas quantidades, sendo um componente minoritário, tal como esperado. Ainda assim, a identificação da banda a cerca de 1646  $\text{cm}^{-1}$  é dificultada, uma vez que está incluída numa das regiões características onde surgem as bandas do vapor de água. Essa banda é observada nos espectros obtidos para as marcas D e E, não sendo a sua presença tão evidente no caso da marca F.

Os espectros obtidos para a marca G não apresentam nenhuma banda identificativa desta marca. Esses espectros são apenas constituídos pelas bandas correspondentes ao PE, não possuindo bandas devidas a aditivos, o que não ocorre em mais nenhuma marca.

Deste modo, é possível discriminar os sacos de plástico de algumas das marcas analisadas, tendo como base os espectros de infravermelho obtidos para o conjunto de sacos analisados. É evidente uma variabilidade qualitativa, sendo que as marcas A, B e C podem ser distinguidas das restantes, mas são semelhantes entre si. As marcas D, E e F também podem ser diferenciadas das

outras marcas, mas são semelhantes entre si. A marca G é a única que é possível discriminar relativamente a todo o conjunto de marcas estudadas.

## 3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento

### 3.2.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca

Para a comparação dos resultados obtidos por DSC para os três sítios aleatórios analisados de cada saco de plástico, nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentadas as curvas de DSC correspondentes, respetivamente, ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, obtidas para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1.

As curvas de DSC obtidas para os restantes sacos analisados das marcas A, D e F são semelhantes às exibidas nas Figuras 3.4 e 3.5 e estão apresentadas nas Figuras B.1-B.6 para a marca A, B.23-B.28 para a marca D e B.37-B.42 para a marca F, do Anexo B.

Para todos os sacos analisados em três sítios aleatórios das marcas B, C e G foram obtidas curvas de DSC semelhantes àquelas dos sacos da marca A, as quais se encontram apresentadas nas Figuras B.7-B.14 para a marca B, B.15-B.22 para a marca C e B.43-B.50 para a marca G, do Anexo B. Para os sacos da marca E foram obtidas curvas análogas às correspondentes aos sacos da marca D, as quais estão expostas nas Figuras B.29-B.36 do Anexo B.

Os valores referentes às massas pesadas para cada uma das amostras analisadas das várias marcas encontram-se expostos na Tabela B.1 do Anexo B.

Através da visualização das curvas de DSC obtidas para os três sítios de cada saco analisados, não são observadas diferenças quanto ao número de máximos presentes no aquecimento e no arrefecimento do fundido. No entanto, algumas dessas curvas apresentam picos adicionais possivelmente correspondentes a ruído de fundo ou devido ao facto de os pedaços de amostra colocados nas cápsulas de alumínio não estarem uniformemente distribuídos.

Os resultados médios ( $\bar{x}$ ) obtidos para as temperaturas dos máximos ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ) que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, bem como os respetivos desvios padrão ( $s_x$ ), para cada saco analisado, encontram-se apresentados na Tabela B.2 do Anexo B. Os resultados médios obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada saco analisado, encontram-se apresentados na Tabela B.3 do Anexo B. Algumas das  $T_{f(onset)}$  e  $T_{c(onset)}$  obtidas para as marcas D, E e F foram determinadas manualmente, de tal modo que possíveis erros associados devem ser considerados. Para além disso, não foi possível determinar as  $T_{f(onset)}$  para o terceiro máximo que surge nas curvas de aquecimento obtidas para

as marcas D, E e F, e para o saco F1\_s1 não foi possível calcular a  $T_{c(onset)}$  do segundo máximo presente na curva de arrefecimento do fundido.

As  $T_{f(onset)}$  e  $T_{c(onset)}$  correspondem às temperaturas extrapoladas através da intersecção entre a tangente no ponto do pico onde o declive é máximo e a linha de base da curva de DSC. [1, 128] A temperatura obtida a partir do máximo do pico é mais fácil de determinar, no entanto é dependente da massa da amostra, pelo que, para contornar essa desvantagem quando se pretendem efetuar comparações, deve procurar-se não variar significativamente a quantidade das amostras analisadas e, muitas vezes, também se recorre às temperaturas *onset*. [1]

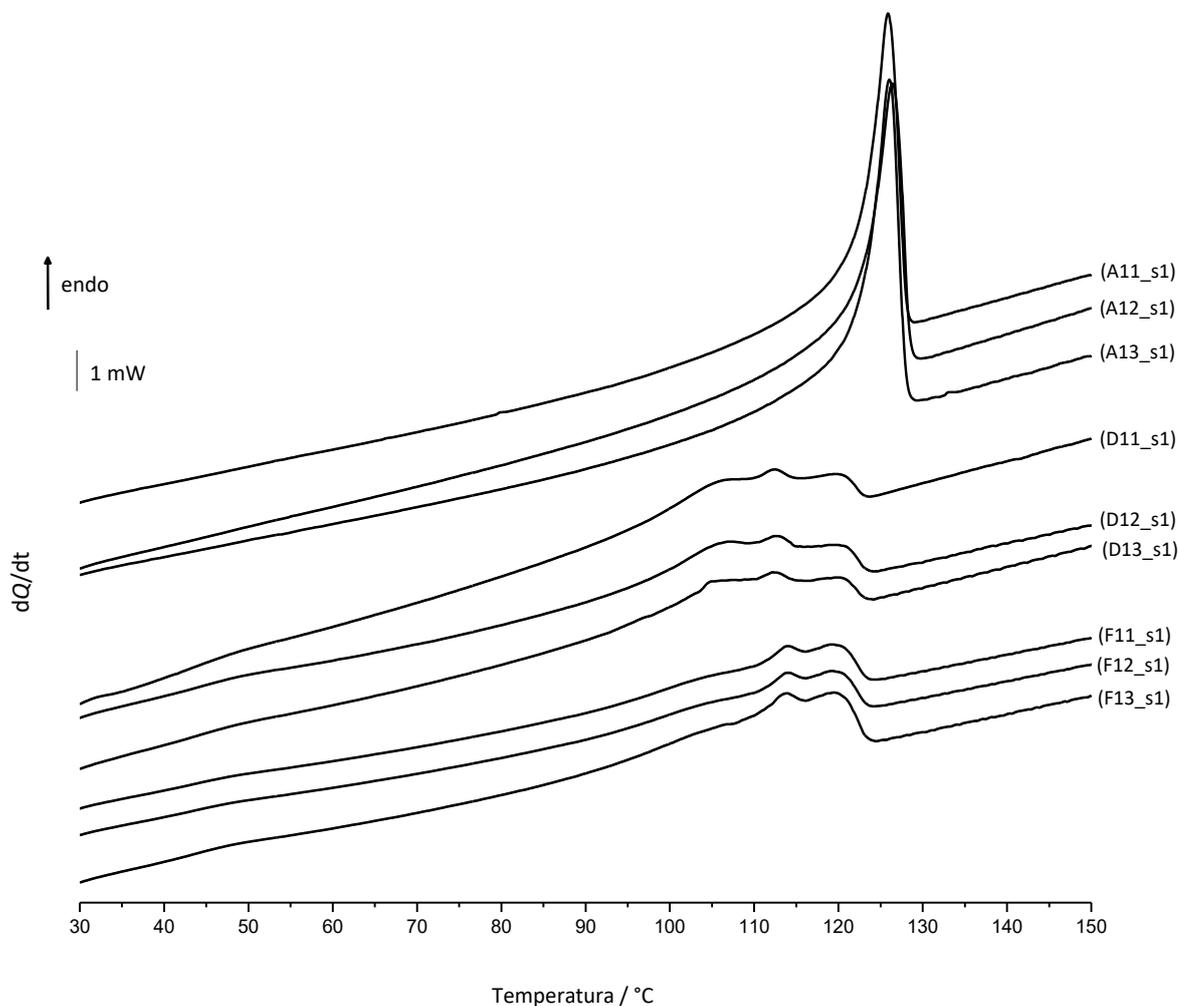


Figura 3.4 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, correspondentes ao aquecimento:  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Relativamente à comparação entre as curvas de DSC obtidas para sacos da mesma marca, tem-se o exemplo apresentado nas Figuras 3.6 e 3.7 para a marca A. Nessas Figuras são apenas representadas as curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido obtidas para um dos sítios analisados (sítio 1) dos dois sacos (s1 e s2) retirados de cada caixa (A1 e A2), a fim de estabelecer a comparação pretendida.

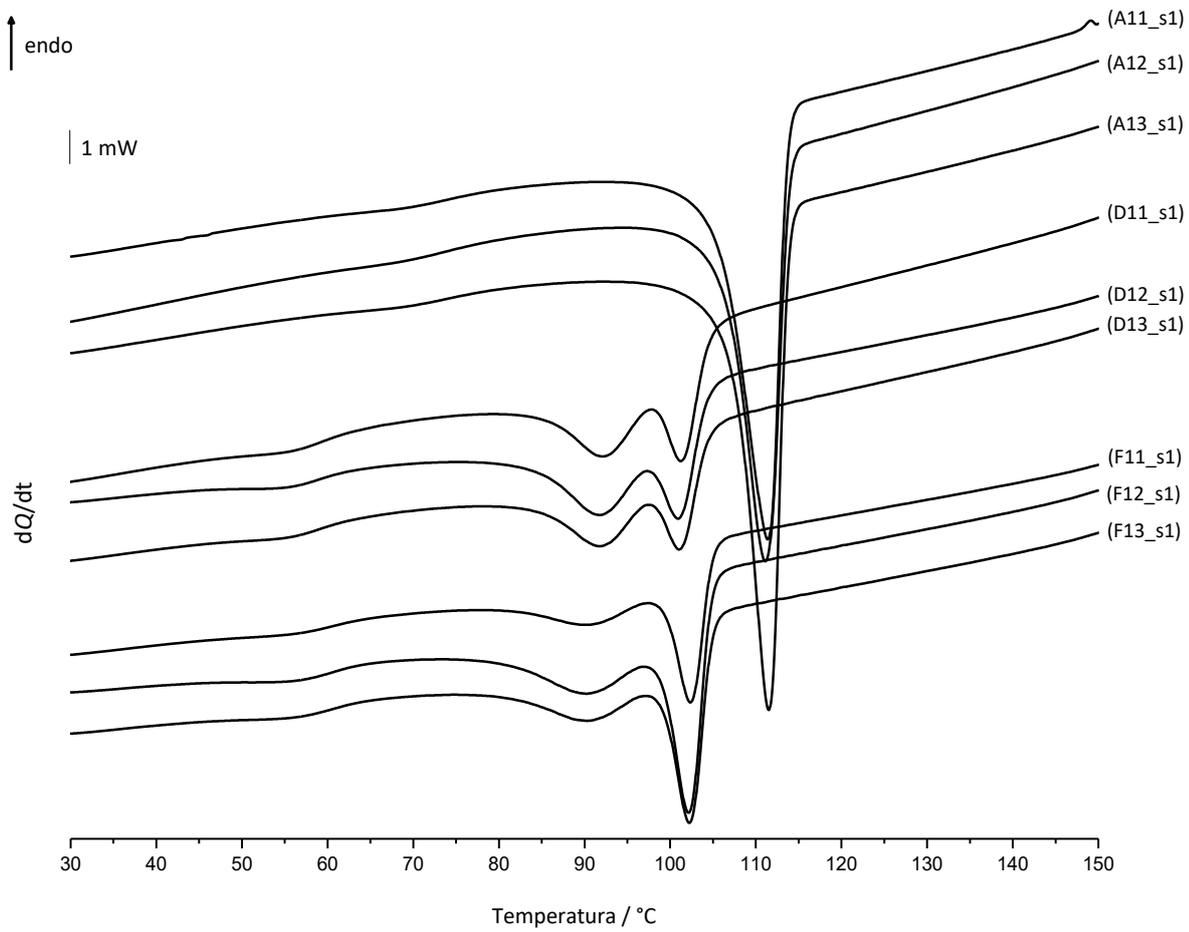


Figura 3.5 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido:  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

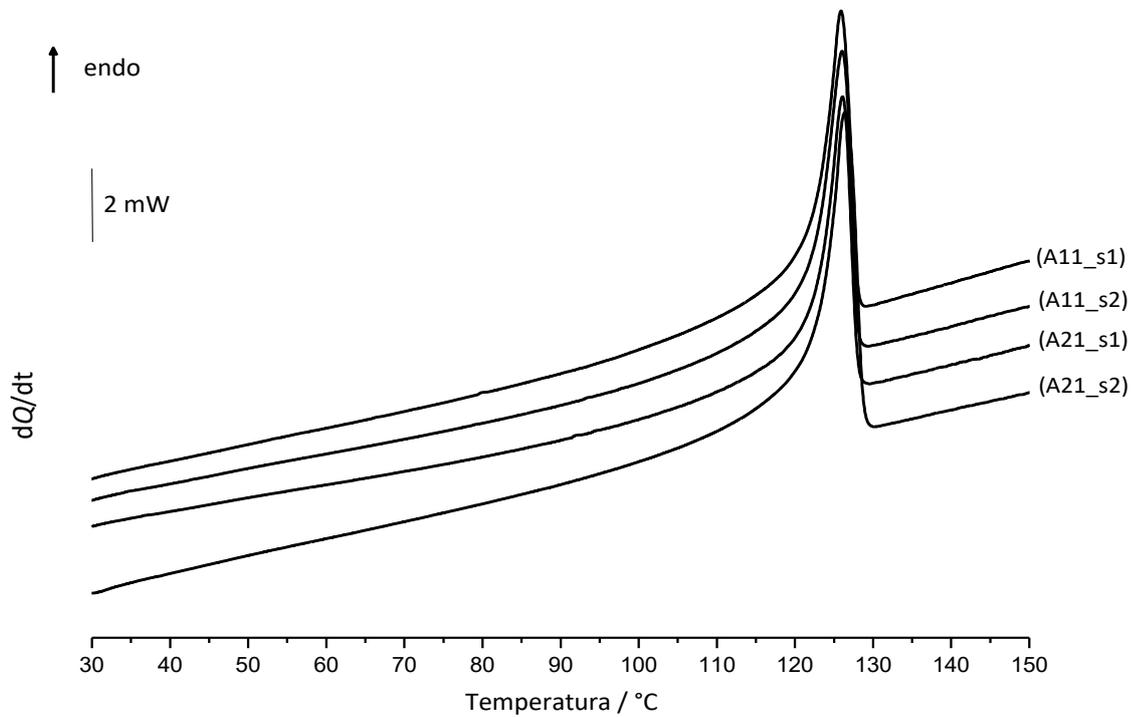


Figura 3.6 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, A11\_s2, A21\_s1 e A21\_s2, correspondentes ao aquecimento:  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

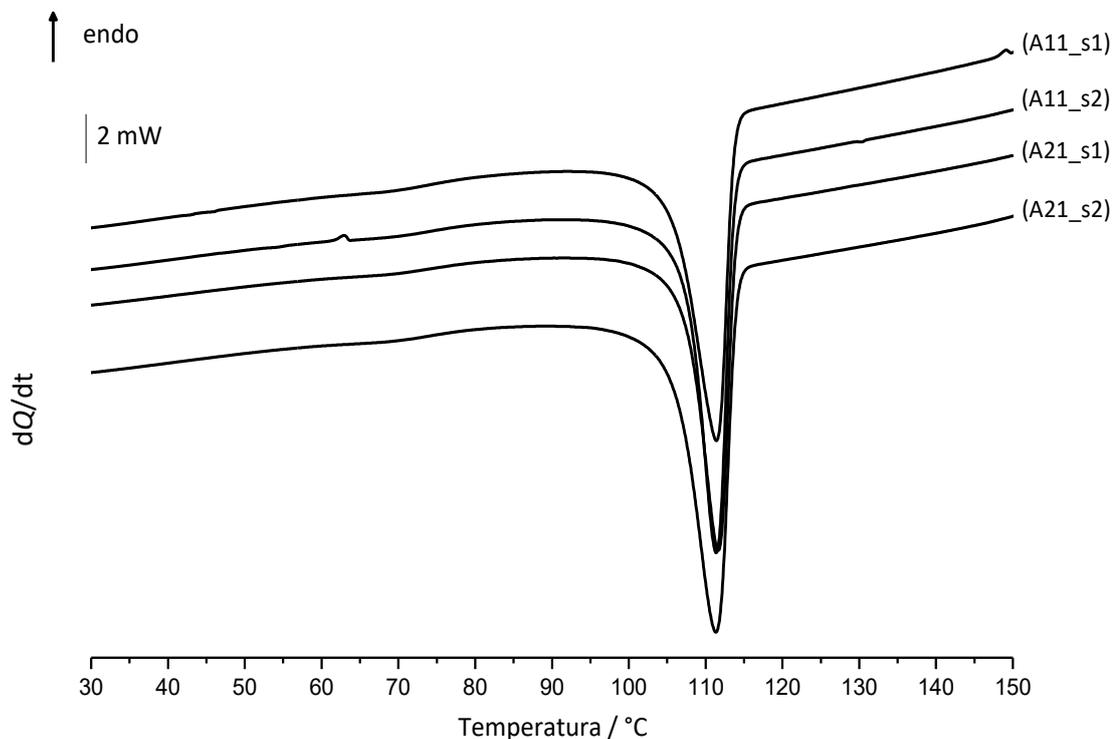


Figura 3.7 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, A11\_s2, A21\_s1 e A21\_s2, correspondentes ao arrefecimento do fundido:  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido que permitem instituir a mesma interpretação para as restantes marcas encontram-se apresentadas da mesma forma nas Figuras B.51 e B.52 para a marca B, B.53 e B.54 para a marca C, B.55 e B.56 para a marca D, B.57 e B.58 para a marca E, B.59 e B.60 para a marca F e B.61 e B.62 para a marca G, do Anexo B.

Analisando as curvas de DSC obtidas para os dois sacos pertencentes à mesma caixa e para os sacos pertencentes a caixas diferentes da mesma marca, através de uma inspeção visual não são detetadas dissemelhanças entre elas.

Os resultados médios obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada, encontram-se apresentados na Tabela B.4 do Anexo B. Os resultados médios obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada, estão expostos na Tabela B.5 do Anexo B.

Para o estudo da variabilidade entre sacos pertencentes à mesma marca, recorreu-se ao teste ANOVA, tendo como base os resultados obtidos para os três sítios analisados de cada um dos sacos. Previamente, foi realizado o teste de Cochran, a fim de avaliar a homogeneidade da variância dentro de cada marca. Para ambos os testes, foi considerado o nível de significância  $\alpha=0,05$ .

Os valores de teste (TV) e os valores críticos obtidos através do teste de Cochran, para todas as marcas estudadas e considerando as temperaturas dos máximos presentes no pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização para os primeiros e segundos máximos, encontram-se resumidos nas Tabelas B.6 e B.7 do Anexo B. Uma vez que todos os valores de TV obtidos são inferiores aos respectivos valores críticos, pode concluir-se que a hipótese nula é aceite, existindo homogeneidade da variância dentro de cada marca. Para a marca F apenas foi possível calcular a  $T_{c2 (onset)}$  para a segunda caixa, pelo que, neste caso, o valor crítico considerado foi diferente.

Existindo homogeneidade da variância dentro de cada marca estudada, foi possível aplicar a ANOVA de fator único. Os resultados obtidos para os valores de prova (pH0), considerando as temperaturas do máximo do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização determinadas para as amostras das marcas A, B, C e G, encontram-se apresentados na Tabela 3.2. Para as marcas D, E e F, os valores de prova obtidos, considerando as temperaturas dos máximos do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, estão resumidos nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas do máximo do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização determinadas para as amostras das marcas A, B, C e G.

Marca	Sacos	$T_1$	$T_{f1 (onset)}$	$T_{c1 (onset)}$
		pH0	pH0	pH0
A	A1_s1, A1_s2, A2_s1, A2_s2	0,713	0,150	0,247
B	B1_s1, B1_s2, B2_s1, B2_s2	0,647	0,499	0,074
C	C1_s1, C1_s2, C2_s1, C2_s2	0,284	0,544	0,126
G	G1_s1, G1_s2, G2_s1, G2_s2	0,770	0,991	0,867

Para as marcas A, B, C e G, uma vez que todos os valores de pH0 são superiores a 0,05, pode concluir-se que a hipótese nula é aceite, de tal modo que a variância associada ao conjunto de dados considerado é puramente aleatória, não existindo diferenças significativas entre os sacos analisados de cada uma destas marcas. Os resultados obtidos para os sacos destas marcas, referentes às temperaturas mencionadas, são concordantes dentro de cada marca.

O mesmo é verificado para as marcas D, E e F na maior parte dos casos, ainda que sejam nomeadas algumas exceções. Os valores de pH0 obtidos a partir das  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_{f2 (onset)}$  e  $T_{c1 (onset)}$  para a marca F são inferiores a 0,05, pelo que a hipótese nula não é aceite, existindo diferenças significativas entre os sacos desta marca. Uma situação semelhante foi identificada para a marca D, em que o valor de pH0 obtido a partir da  $T_{c2 (onset)}$  é inferior a 0,05. Para a marca E, a partir da  $T_{c1 (onset)}$  foi obtido um valor de pH0 aproximadamente igual a 0,05, pelo que a hipótese nula é

aceite, não existindo diferenças significativas entre os sacos desta marca. Deste modo, pode concluir-se que existe variabilidade dentro das marcas D e F.

Tabela 3.3 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas dos máximos do pico de fusão determinadas para as amostras das marcas D, E e F.

Marca	Sacos	$T_1$	$T_2$	$T_3$
		pH0	pH0	pH0
D	D1_s1, D1_s2, D2_s1, D2_s2	0,929	0,786	0,055
E	E1_s1, E1_s2, E2_s1, E2_s2	0,492	0,457	0,377
F	F1_s1, F1_s2, F2_s1, F2_s2	0,751	0,000	0,029

Tabela 3.4 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), considerando as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos determinadas para as amostras das marcas D, E e F.

Marca	Sacos	$T_{f1} (onset)$	$T_{f2} (onset)$	$T_{c1} (onset)$	$T_{c2} (onset)$
		pH0	pH0	pH0	pH0
D	D1_s1, D1_s2, D2_s1, D2_s2	0,385	0,524	0,297	0,000
E	E1_s1, E1_s2, E2_s1, E2_s2	0,230	0,455	0,049	0,672
F	F1_s1, F1_s2, F2_s1, F2_s2	0,090	0,002	0,000	-

### 3.2.2. Comparação entre marcas

No que respeita à comparação entre as curvas de DSC obtidas para os sacos de plástico das várias marcas, esta encontra-se representada nas Figuras 3.8 e 3.9, onde são exibidas, respetivamente, as curvas do aquecimento e do arrefecimento do fundido, obtidas para cada marca, referentes à análise do sítio 1 de saco 1 da caixa 1 de cada marca.

Comparando as curvas de DSC, podem ser detetados dois comportamentos térmicos distintos que permitem discriminar alguns dos sacos de plástico das marcas estudadas. Para as marcas A, B, C e G, é identificado apenas um máximo nas curvas correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, informativo de que os sacos de plástico destas marcas são formados por um único tipo de PE. Para as marcas D, E e F, as curvas de DSC correspondentes ao aquecimento são caracterizadas pela presença de uma transição endotérmica numa gama larga de temperaturas, a qual apresenta três máximos, e as curvas de DSC correspondentes ao arrefecimento do fundido apresentam uma transformação exotérmica numa gama larga de temperaturas, com dois máximos, o que permite inferir que os sacos de plástico destas marcas são formados por uma mistura homogénea de alguns dos tipos de PE devido ao facto de esses picos não estarem bem definidos

nem separados. [7, 66] Nas curvas de DSC do aquecimento obtidas para as amostras da marca F, o pico de fusão também é complexo mas apresenta um aspeto distinto daquele presente nas curvas obtidas para as marcas D e E, sendo que o primeiro máximo é mais largo e difuso, o que permite discriminar diretamente a marca F das marcas D e E.

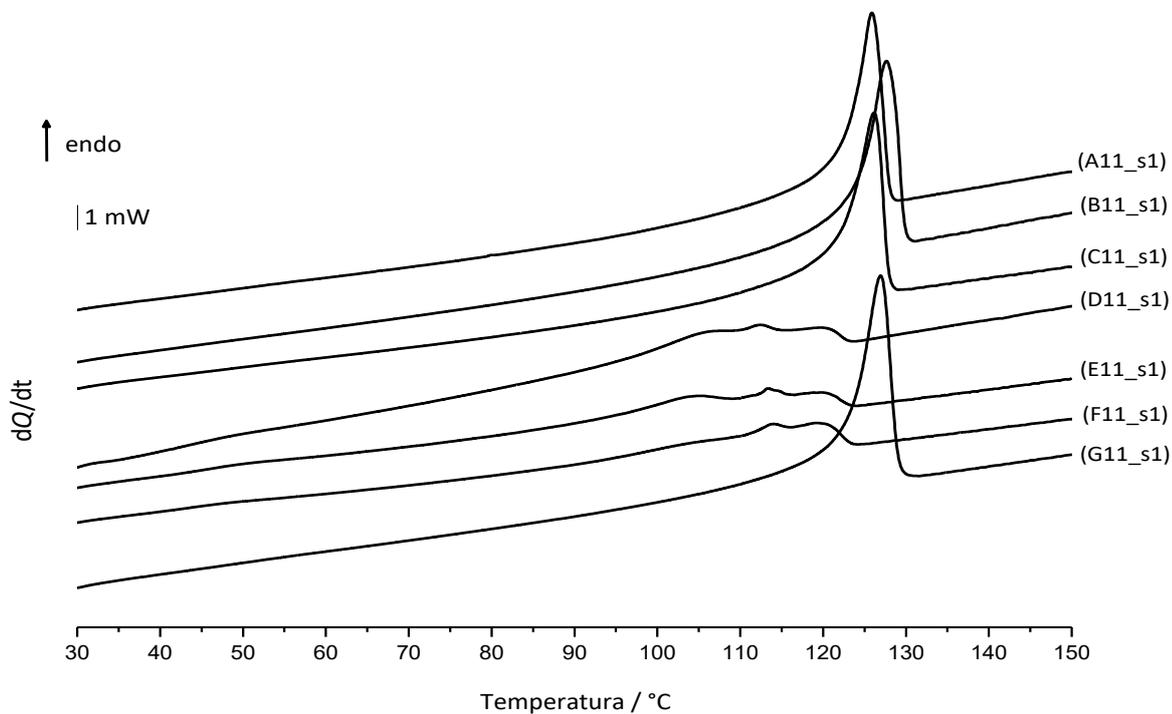


Figura 3.8 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1, correspondentes ao aquecimento:  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

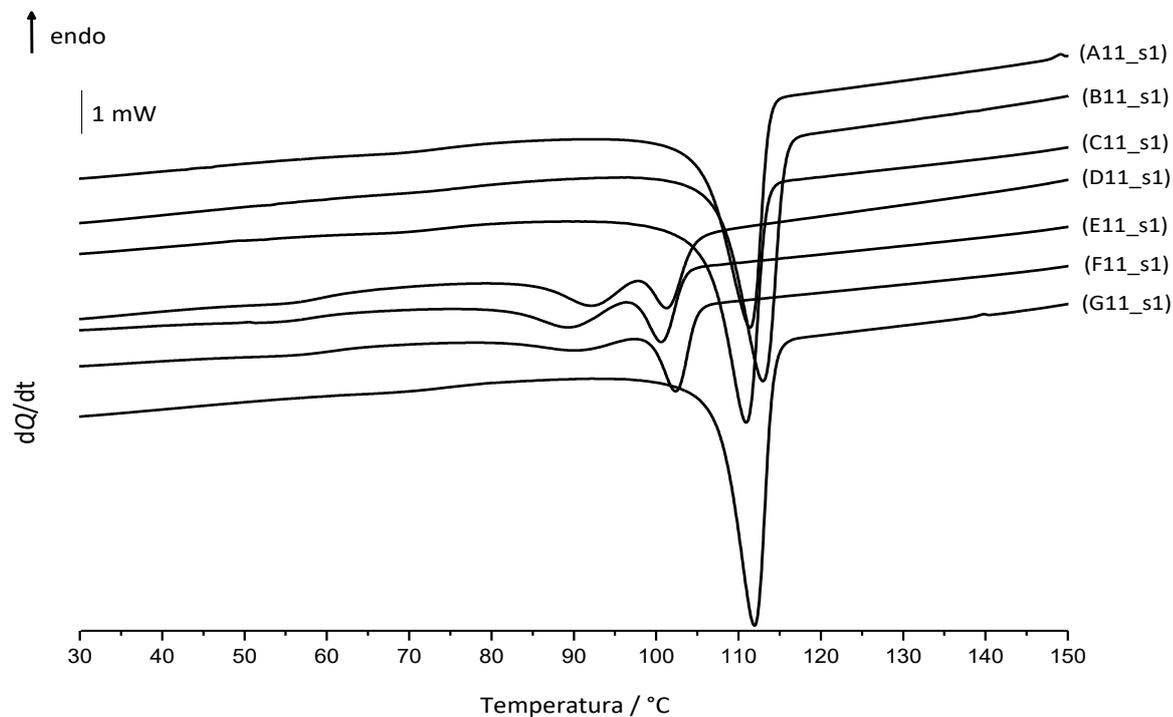


Figura 3.9 – Curvas de DSC obtidas para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido:  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os resultados médios obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, bem como os respetivos desvios padrão, para cada marca analisada, encontram-se apresentados na Tabela 3.5. Os resultados médios obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada marca analisada, encontram-se apresentados Tabela 3.6.

Tabela 3.5 – Resultados médios ( $\bar{x}$ ) obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão ( $s_x$ ), para cada marca analisada.

Marca	$T_1 / ^\circ\text{C}$		$T_2 / ^\circ\text{C}$		$T_3 / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A	126,2	0,2	-	-	-	-
B	128,3	0,5	-	-	-	-
C	126,0	0,3	-	-	-	-
D	105,8	0,8	112,5	0,3	120,7	0,3
E	104,4	0,8	113,4	0,4	120,4	0,2
F	105	1	114,3	0,6	120,6	0,5
G	127,1	0,3	-	-	-	-

Tabela 3.6 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas *onset* de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada marca analisada.

Marca	$T_{f1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{f2(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c2(onset)} / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A	122,2	0,4	-	-	113,8	0,1	-	-
B	123,8	0,4	-	-	115,57	0,05	-	-
C	121,7	0,5	-	-	113,34	0,07	-	-
D	92	3	101	2	104,54	0,09	102,5	0,4
E	91	3	104	2	103,40	0,09	101,0	0,2
F	84	1	107	1	105,8	0,9	-	-
G	122,6	0,4	-	-	114,14	0,09	-	-

Para os sacos de plástico das marcas A, B, C e G, cujas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento apresentam apenas um máximo, é possível inferir que o tipo de PE presente na sua formulação é o HDPE, dado que as temperaturas do máximo observadas se encontram na gama de temperaturas correspondente a este tipo de PE, tal como referido na Tabela 1.4 do Capítulo 1, em que  $T_f(\text{HDPE}) = 125\text{-}132\text{ }^\circ\text{C}$ . Para além disso, também as temperaturas *onset* de fusão obtidas estão de acordo com o previsto. [128]

Para os sacos de plástico das marcas D, E e F, cujas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento apresentam três máximos, é possível concluir que estes são formados por uma mistura de vários tipos de PE. Tendo em conta os valores obtidos para as temperaturas desses máximos, aponta para que os sacos destas marcas poderão ser constituídos por uma mistura de LDPE e LLDPE, uma vez que  $T_f(\text{LDPE}) = 98\text{-}115\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_f(\text{LLDPE}) = 100\text{-}125\text{ }^\circ\text{C}$ , tal como mencionado na Tabela 1.4 do Capítulo 1. Devido ao facto de, para estas marcas, terem sido obtidas múltiplas temperaturas que caracterizam o pico de fusão, torna-se difícil definir uma única temperatura de fusão para as respetivas amostras. [7, 66]

Considerando os resultados obtidos para a doze amostras analisadas de cada marca, referentes aos quatro sacos, foi também aplicada a ANOVA e, previamente, o teste de Cochran, para o nível de significância  $\alpha=0,05$ .

Os valores de teste e os valores críticos obtidos através do teste de Cochran para os dois conjuntos de dados constituídos pelas marcas que apresentaram as curvas de DSC mais semelhantes e a partir das quais não foi possível estabelecer uma discriminação, encontram-se apresentados na Tabela B.8 para as marcas A, B, C e G, e na Tabela B.9 para as marcas D e E, do Anexo B, considerando as temperaturas dos máximos presentes no pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização para os primeiros e segundos máximos.

Para o conjunto formado pelas marcas A, B, C e G, os valores de TV obtidos são inferiores inferior ao respetivo valor crítico, pelo que a hipótese nula é aceite, permitindo concluir que existe homogeneidade da variância dentro desse conjunto de dados.

No caso do conjunto formado pelas marcas D e E, os valores de TV obtidos a partir das  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_{f1(\text{onset})}$ ,  $T_{f2(\text{onset})}$  e  $T_{c1(\text{onset})}$  são inferiores ao respetivo valor crítico, pelo que a hipótese nula é aceite, isto é, existe homogeneidade da variância dentro do conjunto de dados formado pelas marcas D e E. O valor de TV obtido a partir das  $T_{c2(\text{onset})}$  é superior ao correspondente valor crítico, pelo que a hipótese nula tem de ser rejeitada, levando a concluir que não existe homogeneidade da variância entre as marcas consideradas, tendo em conta esta temperatura.

Após ter sido identificada homogeneidade da variância dentro dos conjuntos de dados referidos, foi aplicada a ANOVA de fator único, sendo que os resultados obtidos para os valores de prova, considerando as temperaturas do máximo do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização determinadas para as amostras das marcas A, B, C e G, encontram-se

apresentados na Tabela 3.7. Para as marcas D e E, os valores de prova obtidos, considerando as temperaturas dos máximos do pico de fusão e as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, estão resumidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.7 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados pelas temperaturas do máximo do pico de fusão e pelas temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, referentes ao grupo constituído pelas marcas A, B, C e G.

Marcas	$T_1$	$T_{f1} (onset)$	$T_{c1} (onset)$
	pH0	pH0	pH0
A, B, C, G	0,000	0,000	0,000
A, C, G	0,000	0,000	0,000
A, C	0,130	-	-
A, G	-	0,013	0,000

Tabela 3.8 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados pelas temperaturas dos máximos do pico de fusão e pelas temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, referentes ao grupo constituído pelas marcas D e E.

Marcas	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_{f1} (onset)$	$T_{f2} (onset)$	$T_{c1} (onset)$	$T_{c2} (onset)$
	pH0	pH0	pH0	pH0	pH0	pH0	pH0
D, E	0,000	0,000	0,011	0,349	0,008	0,000	0,000

Para o conjunto de dados formado pelas marcas A, B, C e G, os valores de pH0 obtidos a partir das temperaturas referidas são inferiores a 0,05, levando a que hipótese nula não seja aceite devido à presença de efeito do fator marca. Eliminando os conjuntos de dados referentes às marcas que contribuem para essas diferenças (pela ordem apresentada, B e G no caso da  $T_1$ , Figuras B.63 e B.64 do Anexo B; B e C no caso das  $T_{f1} (onset)$  e  $T_{c1} (onset)$ , Figuras B.65 e B.66 e Figuras B.67 e B.68 do Anexo B, respetivamente), também se obtiveram valores de pH0 inferiores a 0,05, pelo que a hipótese nula é novamente rejeitada, o que permite concluir que a variância expressa por estas marcas não é puramente aleatória, as quais podem ser discriminadas, pois existe efeito do fator marca. Excepcionalmente, considerando a  $T_1$ , após eliminadas as marcas obtidas, obteve-se um valor de pH0 superior a 0,05, de tal modo que se pode considerar que não existem diferenças entre as marcas A e C relativamente a esta temperatura.

Para o conjunto de dados constituído pelas marcas D e E, os valores de pH0 obtidos a partir das  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_{f2} (onset)$ ,  $T_{c1} (onset)$  e  $T_{c2} (onset)$  são inferiores a 0,05, pelo que a hipótese nula é rejeitada, permitindo concluir que existe efeito do fator marca, expresso por diferenças significativas entre estas marcas, as quais podem ser discriminadas. A partir das  $T_{f1} (onset)$

obteve-se um valor de pH0 superior a 0,05, pelo que a hipótese nula é aceite, podendo-se considerar que, tendo em conta esta temperatura, não existem diferenças significativas entre as marcas D e E.

Deste modo, é possível discriminar os sacos de plástico do conjunto de marcas estudado, através de pelo menos uma das variáveis consideradas.

### 3.3. Análise Termogravimétrica

#### 3.3.1. Comparação dentro do mesmo saco

Para a comparação dos três sítios analisados de cada saco de plástico, as curvas de TGA em função da temperatura e as respetivas derivadas, obtidas para as amostras A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1, encontram-se apresentadas na Figura 3.10, e as correspondentes curvas obtidas para as amostras D11\_s1, D12\_s1 e D13\_s1, estão expostas na Figura 3.11.

Para os sacos analisados das marcas B e C foram obtidas curvas semelhantes às dos sacos da marca A, as quais se encontram apresentadas nas Figuras C.1 e C.2 para a marca B e C.3 e C.4 para a marca C, do Anexo C. Para os sacos analisados das marcas E, F e G foram obtidas curvas idênticas àquelas obtidas para os sacos da marca D, as quais se encontram expostas nas Figuras C.5 e C.6 para a marca E, C.7 e C.8 para a marca F e C.9 e C.10 para a marca G, do Anexo C.

Os valores referentes às massas pesadas para cada uma das amostras de sacos de plástico analisadas por este método, estão apresentados na Tabela C.1 do Anexo C.

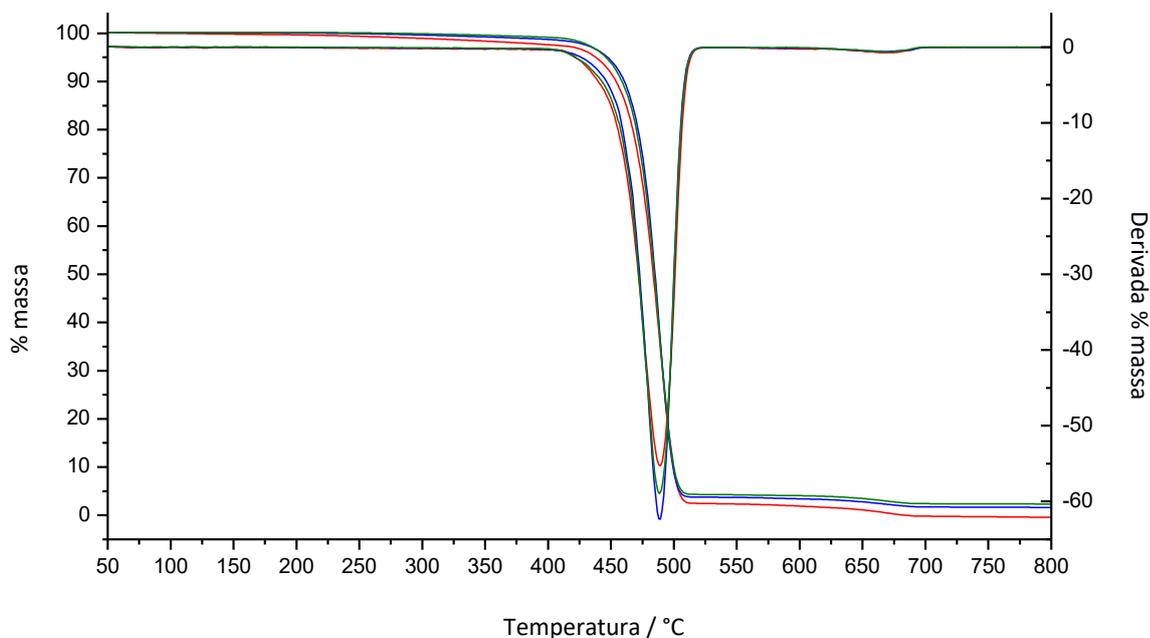


Figura 3.10 – Curvas de TGA e respetivas derivadas obtidas para as amostras A11\_s1 (vermelho), A12\_s1 (azul) e A13\_s1 (verde):  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

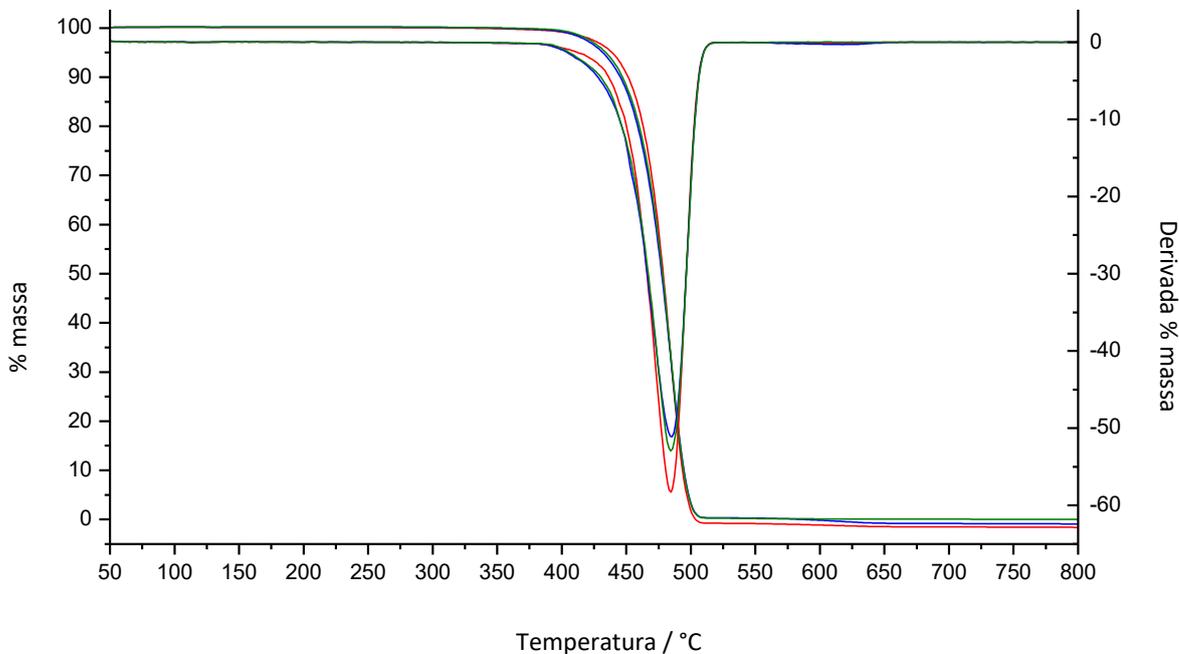


Figura 3.11 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras D11\_s1 (vermelho), D12\_s1 (azul) e D13\_s1 (verde):  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Através da observação dos termogramas e das respectivas derivadas, obtidos para o conjunto de sacos recolhidos das diferentes marcas, não são identificadas diferenças entre os três sítios analisados de cada saco. Os resultados médios obtidos e os respetivos desvios padrão, para as temperaturas de degradação ( $T_d$ ), para as percentagens de perda de massa referentes à primeira e segunda etapas de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, para cada saco analisado, encontram-se apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Resultados médios e respetivos desvios padrão obtidos, a partir das curvas de TGA e correspondentes derivadas, para as temperaturas de degradação ( $T_d$ ) e para as percentagens de perda de massa referentes à primeira e segunda etapas de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, para os diferentes sacos analisados.

Saco	$T_{d1} / ^\circ\text{C}$		$T_{d2} / ^\circ\text{C}$		Perda de massa (1ª etapa) / %		Perda de massa (2ª etapa) / %		Componentes inorgânicos / %	
	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$
A1_s1	489,1	0,4	671,0	0,9	95,9	0,8	2,2	0,4	4,1	0,8
B1_s1	488,9	0,2	673	5	94,9	0,2	2,6	0,4	5,1	0,2
C1_s1	488,3	0,9	671	4	95,9	0,3	2,3	0,2	4,1	0,3
D1_s1	484,9	0,5	-	-	100,1	0,5	-	-	-	-
E1_s1	485	1	-	-	100,0	0,1	-	-	-	-
F1_s1	485,0	0,2	-	-	99,60	0,09	-	-	-	-
G1_s1	488,9	0,9	-	-	99,5	0,2	-	-	-	-

As temperaturas de degradação para as duas etapas foram determinadas a partir da derivada da curva de TGA, correspondendo às temperaturas dos máximos presentes na derivada, as quais, por sua vez, correspondem aos pontos de inflexão presentes na curva de TGA. Ainda, as percentagens de componentes inorgânicos correspondem às percentagens de massa residual que persistem após ocorrer o primeiro processo de degradação.

### 3.3.2. Comparação entre marcas

Relativamente à comparação entre as curvas de TGA e as respectivas derivadas obtidas para os sacos analisados das diferentes marcas, na Figura 3.12 encontram-se apresentadas as referidas curvas obtidas para o sítio 1 analisado de cada saco.

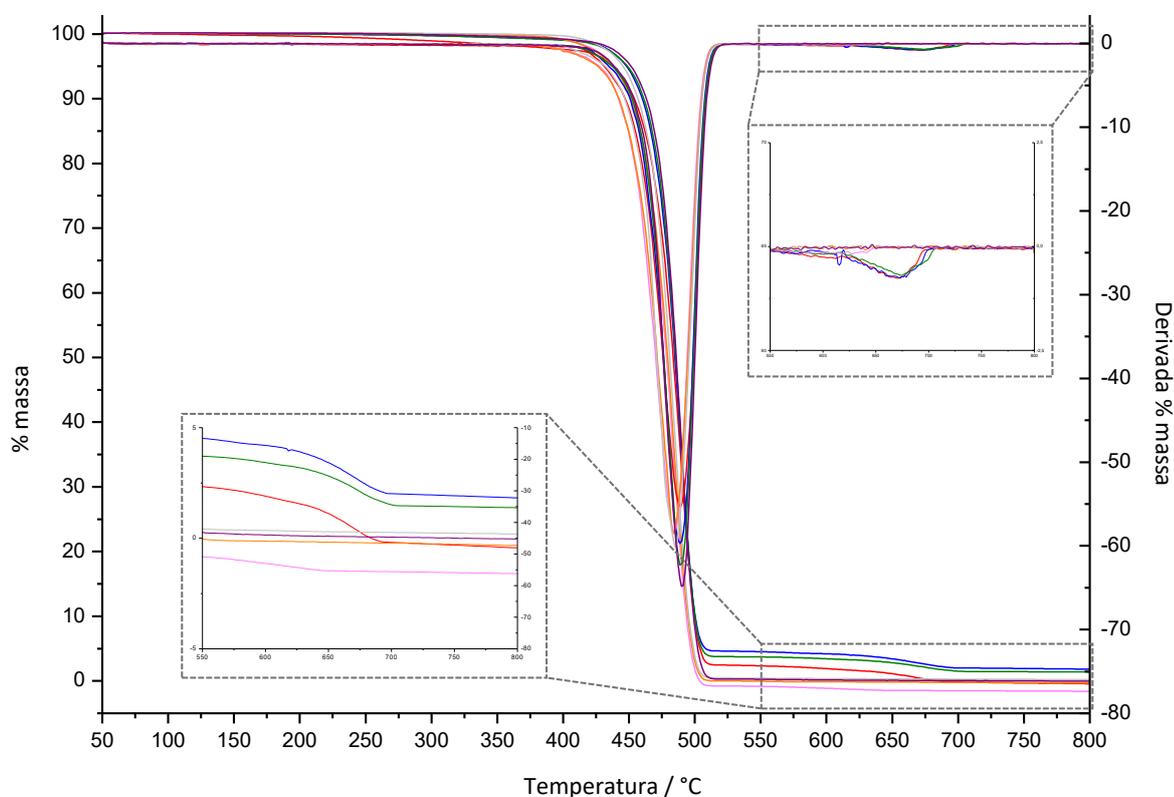


Figura 3.12 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras A11\_s1 (vermelho), B11\_s1 (azul), C11\_s1 (verde), D11\_s1 (rosa), E11\_s1 (laranja), F11\_s1 (cinzento) e G11\_s1 (roxo):  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Estabelecendo uma comparação qualitativa através dos termogramas e respectivas derivadas apresentados na Figura 3.12, as setes marcas podem ser divididas, numa primeira fase, em dois grupos distintos. Para as marcas A, B e C, as correspondentes curvas de degradação térmica exibem duas etapas de degradação, enquanto que os sacos das marcas D, E, F e G apresentam um único processo de decomposição. A primeira etapa que ocorre nas marcas A, B e C e, paralelamente, a única etapa de degradação que é observada para as marcas D, E, F e G, corresponderá à degradação da matriz polimérica. A segunda etapa de degradação que permite distinguir as marcas

A, B e C das outras marcas, dever-se-á à degradação de eventuais aditivos inorgânicos que estejam presentes na sua formulação.

A análise efetuada por TGA sustenta a hipótese de que todos os sacos de plástico considerados são constituídos por PE, pois, analisando os resultados apresentados na Tabela 3.9 para todas as marcas, a primeira etapa de degradação ocorre por volta de 485–489 °C, valores aproximados daqueles previstos, onde é referida uma temperatura de degradação de 455 °C <sup>[129]</sup> ou de 465 °C <sup>[130]</sup>. O facto de os valores obtidos serem superiores àqueles esperados poderá dever-se à presença de aditivos nos sacos de plástico, os quais induzem alterações na temperatura de degradação do PE. <sup>[1]</sup> Por outro lado, a velocidade de varrimento considerada influencia o processo de degradação térmica, podendo também conduzir a variações nas temperaturas de degradação obtidas. <sup>[87]</sup>

A segunda etapa de degradação presente nas curvas de TGA obtidas para as marcas A, B e C poderá corresponder à degradação do carbonato de cálcio, que, tal como já foi verificado através do método FTIR-ATR, apenas se encontra presente nos sacos destas marcas. Esta etapa de degradação ocorre a temperaturas próximas da referida para o carbonato de cálcio,  $T_d(\text{CaCO}_3) = 666 \text{ °C}$ . <sup>[129]</sup> Ainda assim, não é descartada a hipótese de que os sacos de plástico destas marcas poderão conter outros componentes inorgânicos (aditivos) para além deste. Se apenas estivesse presente  $\text{CaCO}_3$ , a percentagem de massa residual obtida após a primeira etapa de degradação corresponderia à percentagem de  $\text{CaCO}_3$  presente e a percentagem de CaO que se forma a partir da sua degradação deveria coincidir com percentagem de massa residual obtida no final da análise. No entanto, tal como apresentado na Tabela 3.10, isso não se verifica, pelo que não é possível determinar a percentagem de carbonato de cálcio, apenas se pode considerar a percentagem de componentes inorgânicos presentes nos sacos de plásticos destas marcas.

Tabela 3.10 – Resultados médios e respetivos desvios padrão obtidos por TGA para as percentagens de massa residual obtidas no final da primeira e segunda etapas de degradação, bem como as percentagens de CaO previstas considerando apenas a presença de  $\text{CaCO}_3$  como aditivo inorgânico, para os sacos das marcas A, B e C.

Saco	Massa residual no final da 1ª etapa / %		Percentagem de CaO prevista / %		Massa residual no final da 2ª etapa / %	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A1_s1	4,1	0,8	2,3	0,9	1	1
B1_s1	5,1	0,2	2,9	0,1	2,1	0,4
C1_s1	4,1	0,3	2,3	0,2	1,6	0,2

Considerando os resultados obtidos para as três amostras analisadas de cada marca, foi aplicada a ANOVA e o teste de Cochran, para  $\alpha=0,05$ , tendo como base os dois grupos

anteriormente definidos onde são incluídas as marcas que apresentam comportamentos térmicos semelhantes, isto é, um formado pelas marcas A, B e C e outro pelas marcas D, E, F e G.

Os valores de teste obtidos através do teste de Cochran, considerando as temperaturas de degradação e as percentagens de perda de massa da primeira e segunda etapas, bem como as percentagens de componentes inorgânicos, encontram-se apresentados na Tabela C.2 do Anexo C. Para todas as variáveis consideradas, os valores de TV obtidos são inferiores ao respetivo valor crítico, permitindo concluir que existe homogeneidade da variância dentro dos dois grupos. Excepcionalmente, a partir das percentagens de perda de massa da etapa de degradação obtidas para as marcas D, E, F e G, obteve-se um valor de TV superior ao correspondente valor crítico. A marca D constitui um *outlier* de variância, Figura C.6 do Anexo C, e pode ser discriminada das marcas E, F e G com base nesta variável, entre as quais, por sua vez, existe homogeneidade da variância.

Os resultados obtidos para os valores de prova através da ANOVA, considerando as mesmas variáveis, encontram-se apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Resultados obtidos para os valores de prova (pH0) através da aplicação do teste ANOVA de fator único ( $\alpha=0,05$ ), a partir das temperaturas de degradação e percentagens de perda de massa da primeira e segunda etapas de degradação, bem como das percentagens de componentes inorgânicos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B e C e pelas marcas D, E, F e G.

Marcas	$T_{d1}$	$T_{d2}$	% perda de massa (1ª etapa)	% perda de massa (2ª etapa)	% componentes inorgânicos
	pH0	pH0	pH0	pH0	pH0
A, B, C	0,252	0,656	0,090	0,259	0,090
D, E, F, G	0,001	-	-	-	-
D, E, F	0,855	-	-	-	-
E, F, G	-	-	0,007	-	-
F, G	-	-	0,514	-	-

Para o conjunto de dados formado pelas marcas A, B e C, os valores de pH0 obtidos são superiores a 0,05, pelo que a hipótese nula é aceite, isto é, a variância entre estas marcas é puramente aleatória, de tal modo que não podem ser discriminadas.

Para os conjuntos de dados constituídos pelas marcas D, E, F e G e pelas marcas E, F e G (caso em que a marca D foi eliminada com base na percentagem de perda de massa da etapa de degradação), os valores de pH0 obtidos são inferiores a 0,05, pelo que existe efeito do fator marca. Ao eliminar os conjuntos de dados referentes às marcas que contribuem para as diferenças significativas evidenciadas (G no caso das  $T_{d1}$ , Figura C.7 do Anexo C; E no caso da percentagem de perda de massa da etapa de degradação, Figura C.8 do Anexo C), obtiveram-se valores de pH0

superiores a 0,05, o que permite concluir que não existe variabilidade entre as marcas restantes (D, E e F no caso da  $T_{d1}$  e F e G no caso da percentagem de perda de massa da etapa de degradação).

### 3.4. Difração de Raios-X

#### 3.4.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca

Os difratogramas obtidos, através do método XRD, para os três sítios aleatórios analisados de cada saco, encontram-se apresentados na Figura 3.13, para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, E11\_s1, E12\_s1, E13\_s1, G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1.

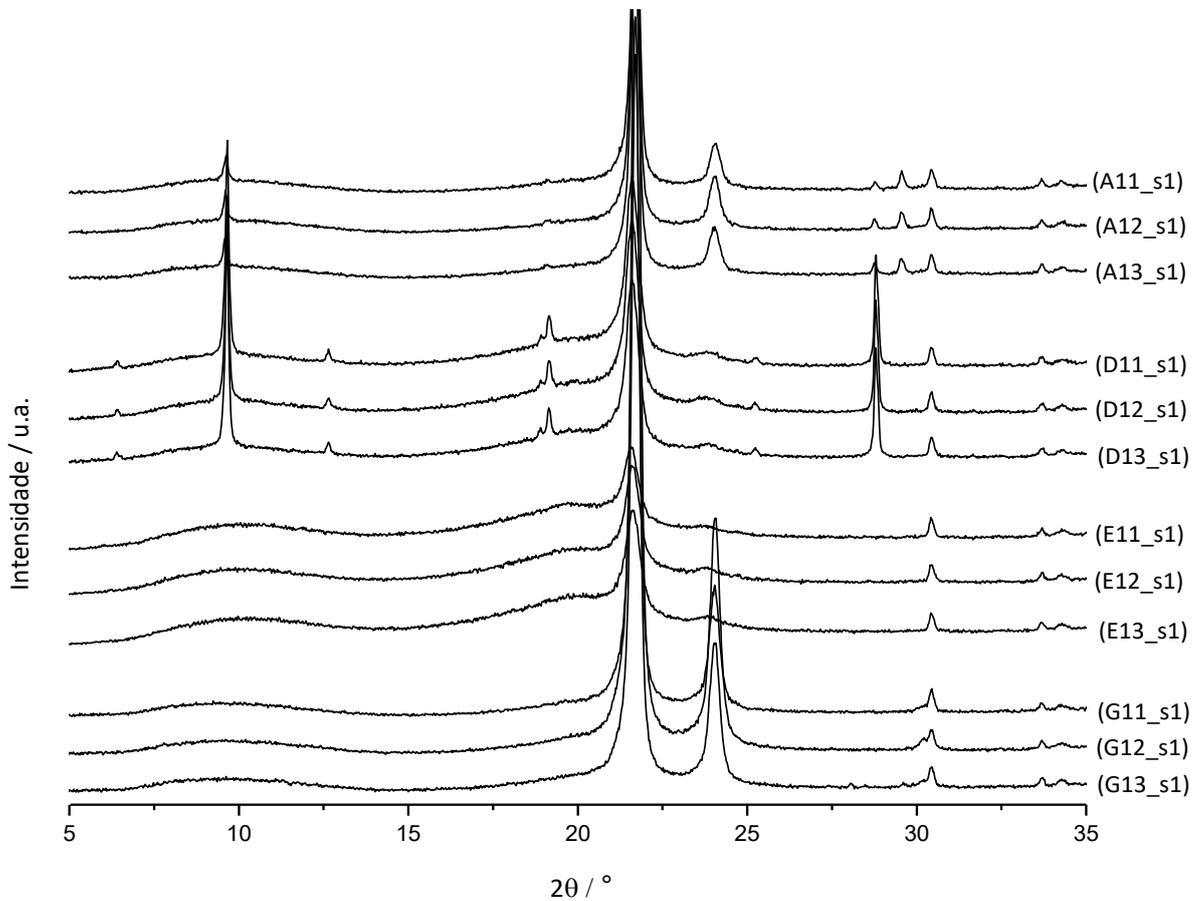


Figura 3.13 – Difratogramas obtidos para as amostras A11\_s1, A12\_s1, A13\_s1, D11\_s1, D12\_s1, D13\_s1, E11\_s1, E12\_s1, E13\_s1, G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1.

Os difratogramas correspondentes aos restantes sacos analisados das marcas A, D, E e G são semelhantes aos exibidos na Figura 3.13 e estão apresentados nas Figuras D.1-D.3 para a marca A, D.12-D.14 para a marca D, D.15-D.17 para a marca E e D.22-D.24 para a marca G, do Anexo D. Para todos os sacos analisados das marcas B e C foram obtidos difratogramas semelhantes àqueles obtidos para a marca A, os quais se encontram expostos nas Figuras D.4-D.7 para a marca B e D.8-D.11 para a marca C, do Anexo D. Para os sacos analisados da marca F foram obtidos

difratogramas análogos àqueles obtidos para a marca D, os quais estão apresentados nas Figuras D.18-D.21 do Anexo D.

Analisando os difratogramas obtidos para os três sítios analisados de cada saco do conjunto de marcas recolhido, estes são qualitativamente semelhantes, apresentando os mesmos sinais, pelo que não foi identificada variabilidade dentro de cada saco analisado. No entanto, são observadas pequenas alterações na intensidade dos sinais presentes nos difratogramas obtidos para alguns dos sacos, podendo ocorrer como consequência da posição das amostras no suporte e algumas poderão ter ficado menos esticadas do que outras. <sup>[12]</sup>

Relativamente à comparação entre os difratogramas obtidos para sacos da mesma marca, tem-se o exemplo apresentado na Figura 3.14 para a marca A. Uma vez que não foram verificadas diferenças entre os três sítios analisados para cada saco, apenas foi representado o difratograma correspondente ao sítio 1 analisado de cada saco de ambas as caixas.

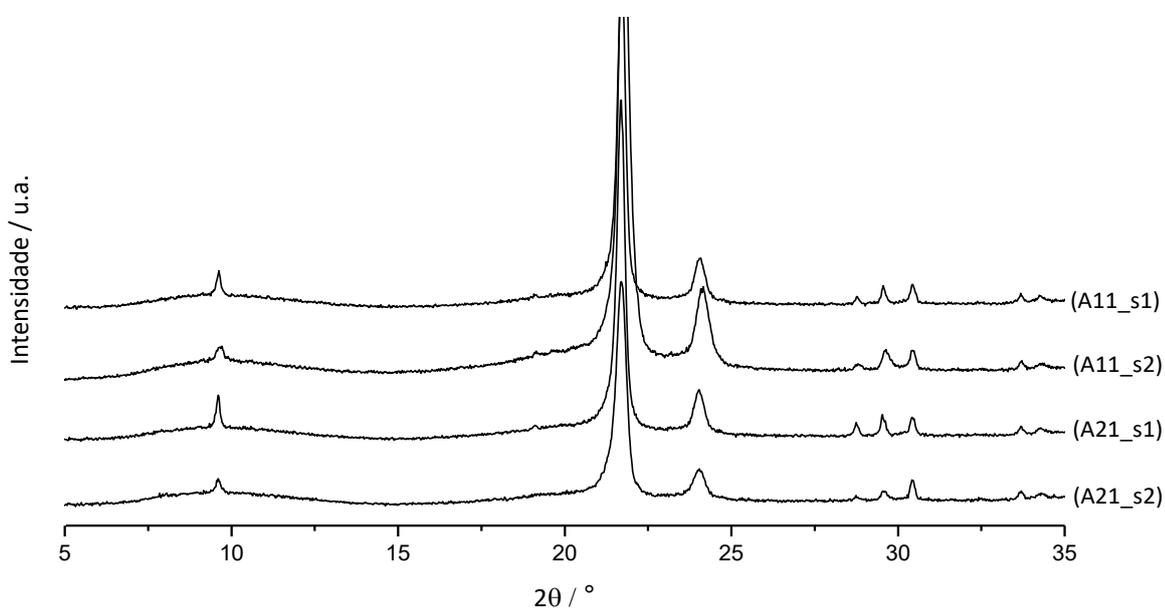


Figura 3.14 – Difratogramas obtidos para as amostras A11\_s1, A11\_s2, A21\_s1 e A21\_s2.

Visualizando os difratogramas exibidos na Figura 3.14, pode concluir-se que não existe variabilidade entre os sacos da mesma marca pertencentes à mesma caixa, sendo que os exemplos apresentados para as amostras A11\_s1 e A11\_s2, possuem o mesmo conjunto de sinais. O mesmo é verificado para os sacos analisados da mesma marca, mas pertencentes a caixas diferentes, como é o caso dos exemplos apresentados para as amostras A11\_s1 e A21\_s1, entre os quais não são identificadas diferenças.

Para as restantes marcas, também não foram identificadas diferenças nos difratogramas obtidos para os sacos de plástico da mesma marca retirados da mesma caixa ou de caixas diferentes. Os correspondentes difratogramas que permitem estabelecer esta interpretação encontram-se apresentados nas Figuras D.25 para a marca B, D.26 para a marca C, D.27 para a marca D, D.28 para a marca E, D.29 para a marca F e D.30 para a marca G, do Anexo D.

Ainda assim, também neste caso ocorrem pequenas variações relativamente à intensidade dos sinais presentes nos difratogramas obtidos para alguns dos sacos da mesma marca analisados.

### 3.4.2. Comparação entre marcas

Relativamente à comparação entre os difratogramas obtidos para os sacos analisados das diferentes marcas, na Figura 3.15 encontram-se apresentados os difratogramas correspondentes ao sítio 1 analisado do saco 1 da caixa 1 para cada marca.

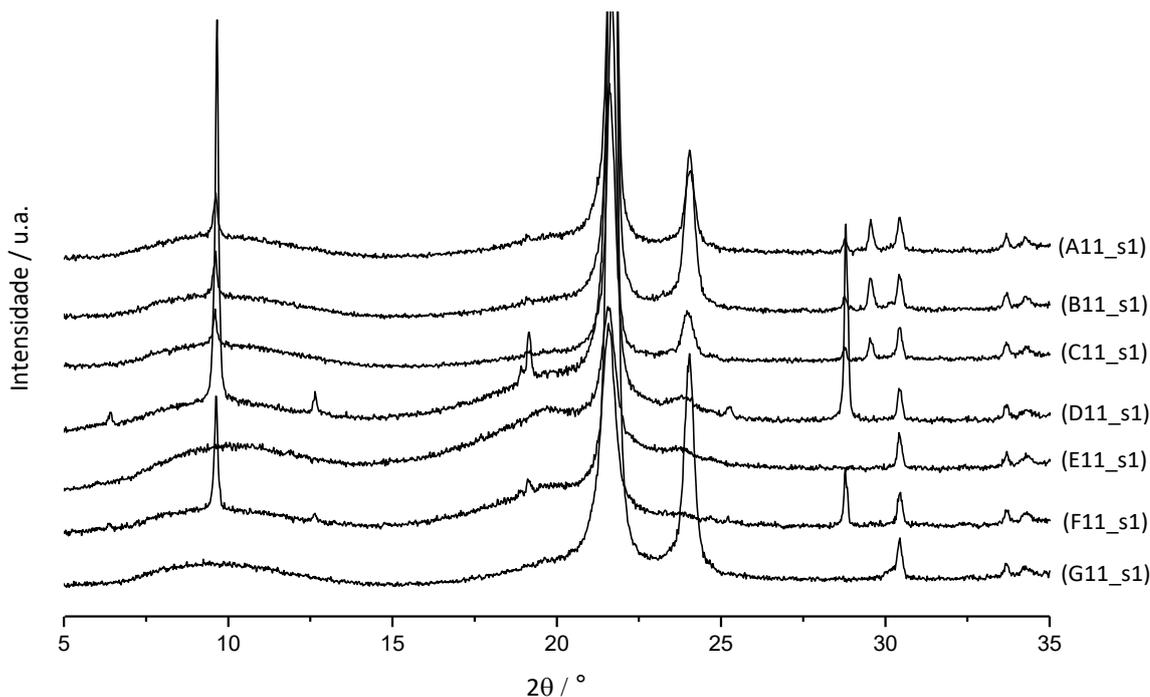


Figura 3.15 – Difratogramas obtidos para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1.

Como forma de tentar estabelecer uma identificação qualitativa dos sinais presentes nos difratogramas obtidos para cada marca, procedeu-se a uma análise mais detalhada dos mesmos. Na Tabela 3.12 encontram-se resumidos os principais sinais identificados em cada marca, bem como as correspondentes possíveis atribuições.

Os sinais a cerca de 30,4°, 33,7°, 34,3°, bem como o sinal largo que surge sob a forma de um “halo” a cerca de 9,1°, são devidos ao suporte utilizado para a análise do conjunto de amostras referido, cujo correspondente difratograma se encontra apresentado na Figura D.31 do Anexo D.

A gama para o estudo dos sinais presentes nos difratogramas das várias amostras foi cingida à região entre 5-35°, uma vez que, acima dessa região, a identificação de sinais devidos a eventuais componentes que possam estar presentes nos sacos de plástico é dificultada por ocorrer uma constante sobreposição com os principais sinais provenientes do suporte (a cerca de 36,3°, 37,5°, 40,6° e 43,8°).

Tabela 3.12 – Principais sinais identificados em cada marca através dos difractogramas obtidos, bem como as correspondentes possíveis atribuições. [12, 123, 131, 132]

<b>2θ / °</b>	<b>Marcas</b>	<b>Possível atribuição</b>
6,4	D, F	Talco
9,1	A, B, C, D, E, F, G	Suporte
9,6	A, B, C, D, F	Talco
12,6	D, F	Talco
18,9	D, F	Talco
19,1	A, B, C, D, F	Talco
19,7	D, E, F	Polietileno
21,6	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno
24,0	A, B, C, D, E, F, G	Polietileno
	A, B, C	Carbonato de cálcio
25,3	D, F	Talco
28,8	A, B, C, D, F	Talco
29,6	A, B, C	Carbonato de cálcio
30,4	A, B, C, D, E, F, G	Suporte
33,7	A, B, C, D, E, F, G	Suporte
34,3	A, B, C, D, E, F, G	Suporte

Analisando os difratogramas obtidos para o conjunto de sacos das várias marcas, é comum em todos eles a presença de dois sinais a 21,6° e 24,0°, os quais coincidem com os dois principais sinais devidos ao PE. [12, 131] Mais uma vez é corroborada a hipótese de que os sacos analisados são formados por uma matriz polimérica de PE. Relativamente à intensidade desses sinais, ocorre variação entre as diferentes marcas, mas mantém-se praticamente constante dentro de cada marca. Os sinais do PE surgem com maior intensidade para as marcas A, B e G, com intensidade média para a marca C, e com pequena intensidade para as marcas D, E e F.

As alterações na intensidade dos sinais do PE, para além de poderem derivar da razão já anteriormente mencionada relativa à posição dos sacos no suporte, poderão também estar relacionadas com o tipo de PE presente nos sacos de cada marca. Para sacos que são formados por HDPE, os principais sinais correspondentes são mais intensos e mais estreitos. Por outro lado, para sacos que são formados por LDPE e LLDPE, os correspondentes sinais surgem nos respetivos difratogramas com menor intensidade, sendo que o sinal a cerca de 23-24° é praticamente impercetível no caso do LDPE e surge um sinal adicional por volta dos 19°, o qual aparece mais isolado no caso do LDPE e sob a forma de um sinal largo no caso do LLDPE. [8] Consequentemente,

os sacos das marcas A, B, C e G poderão eventualmente ser formados por HDPE, devido ao facto de os correspondentes sinais surgirem mais intensos nos difratogramas e estes não apresentarem o sinal a cerca de  $19^\circ$ . Já os sacos das marcas D, E e F poderão ser formados por uma mistura de LDPE e LLDPE, dado que os correspondentes difratogramas apresentam um sinal largo por volta dos  $19,7^\circ$  e o sinal a  $24^\circ$  quase não é visível, factos característicos destes tipos de PE. Estas considerações estão de acordo com o que foi previsto através do método DSC.

Os restantes sinais identificados em cada uma das marcas não correspondem ao polímero referenciado, sendo provavelmente devidos a aditivos cristalinos e inorgânicos que estejam presentes na formulação dos sacos de plástico. <sup>[12]</sup>

Nos difratogramas obtidos para as marcas A, B e C é evidenciado um sinal característico destas marcas que não surge nas restantes, a cerca de  $29,6^\circ$ , o qual é referido como pertencendo ao carbonato de cálcio. <sup>[123]</sup> Para a gama angular que é considerada, também é mencionado um sinal a cerca de  $23,1^\circ$  correspondente ao carbonato de cálcio, sendo que nos difratogramas obtidos o sinal análogo poderá surgir sobreposto com o sinal do PE que aparece a  $24,0^\circ$ . <sup>[123]</sup> Através dos métodos FTIR-ATR e TGA, este composto foi igualmente identificado nos sacos das mesmas marcas.

Os difratogramas obtidos para as marcas D e F consistem naqueles onde está presente um maior número de sinais devidos a aditivos, os quais surgem a cerca de  $6,4^\circ$ ,  $9,6^\circ$ ,  $12,6^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $25,3^\circ$  e  $28,8^\circ$ , que poderão corresponder ao talco, um aditivo empregue nos sacos de plástico como agente anti-bloqueio para facilitar o processo de abertura dos mesmos. <sup>[9, 131, 132]</sup> No entanto, esses sinais apresentam maior intensidade para a marca D do que para a marca F, sendo que em alguns dos difratogramas obtidos para a marca F, os sinais a cerca de  $6,4^\circ$ ,  $18,9^\circ$  e  $25,3^\circ$ , não são nitidamente identificados. Este facto permite distinguir estas duas marcas.

Os principais sinais do talco a cerca de  $9,6^\circ$  e  $28,8^\circ$ , também aparecem nos difratogramas obtidos para as marcas A, B e C, o que permite considerar que os sacos destas marcas também poderão conter talco, mas em muito menor quantidade, uma vez que os restantes sinais ( $6,4^\circ$ ,  $12,6^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $19,1^\circ$  e  $25,3^\circ$ ) não estão presentes, ainda que a cerca de  $19,1^\circ$  apareça um pequeno sinal em alguns dos difratogramas obtidos para estas marcas. Outro facto que permite suportar a ideia de que este componente está presente, mas em pequena quantidade, é não ter sido identificada a sua presença através do método FTIR-ATR.

Para as marcas E e G não é identificado mais nenhum sinal para além daqueles correspondentes ao PE e ao suporte, não podendo ser definido nenhum sinal característico dessas marcas. Ainda assim, nos difratogramas correspondentes à marca E é visualizado o sinal largo a cerca de  $19,7^\circ$ , resultante do tipo de PE presente, o qual não é detetado no caso da marca G.

Consequentemente, através deste método foi possível discriminar os sacos das marcas A, B e C das restantes, mas não entre si. Os sacos das marcas D e F também foram discriminados dos sacos das restantes marcas, bem como entre si, pois, apesar de os correspondentes difratogramas apresentarem os mesmos sinais, eles surgem com diferentes intensidades para as duas marcas.

Também para os sacos das marcas E e G foi possível estabelecer uma discriminação entre si e relativamente aos sacos das restantes marcas.

### 3.5. Microscopia com Luz Polarizada

#### 3.5.1. Comparação dentro do mesmo saco e dentro da mesma marca

Para a comparação dos três sítios aleatórios analisados de cada saco de plástico, tem-se as imagens obtidas por PLM apresentadas nas Figuras 3.16 para as amostras A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1, 3.17 para as amostras D11\_s1, D12\_s1 e D13\_s1, 3.18 para as amostras E11\_s1, E12\_s1 e E13\_s1, 3.19 para as amostras F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, 3.20 para as amostras G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1, as quais são referentes à análise com os sacos nas direções vertical (1) e horizontal (2), e com o polarizador e o analisador não cruzados (a) e cruzados (b). Nestas Figuras apenas são apresentadas as imagens obtidas com a ampliação mais adequada em cada caso, a qual permite uma melhor visualização das características morfológicas dos sacos destas marcas. As imagens obtidas para as mesmas amostras com a outra ampliação, encontram-se expostas nas Figuras E.1 e E.2 para a marca A, E.47 e E.48 para a marca D, E.61 e E.62 para a marca E, E.75 e E.76 para a marca F, e E.89 e E.90 para a marca G, do Anexo E.

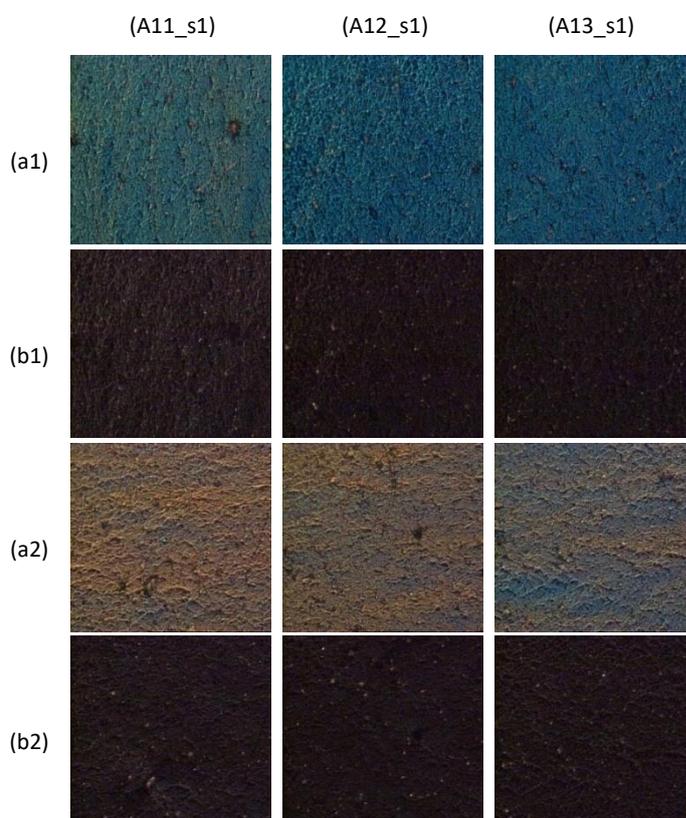


Figura 3.16 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados (b), para a ampliação de 200x.

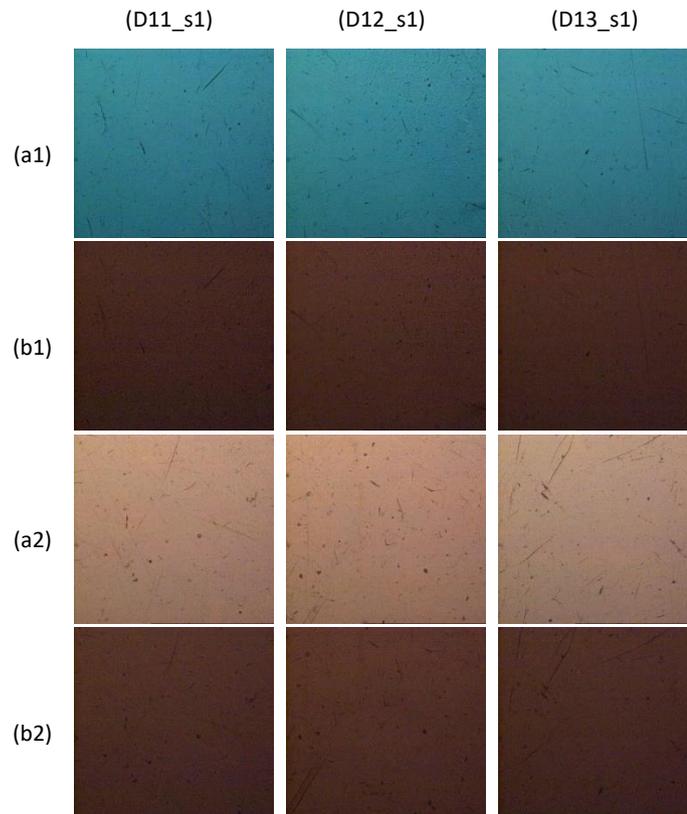


Figura 3.17 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras D11\_s1, D12\_s1 e D13\_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados (b), para a ampliação de 50x.

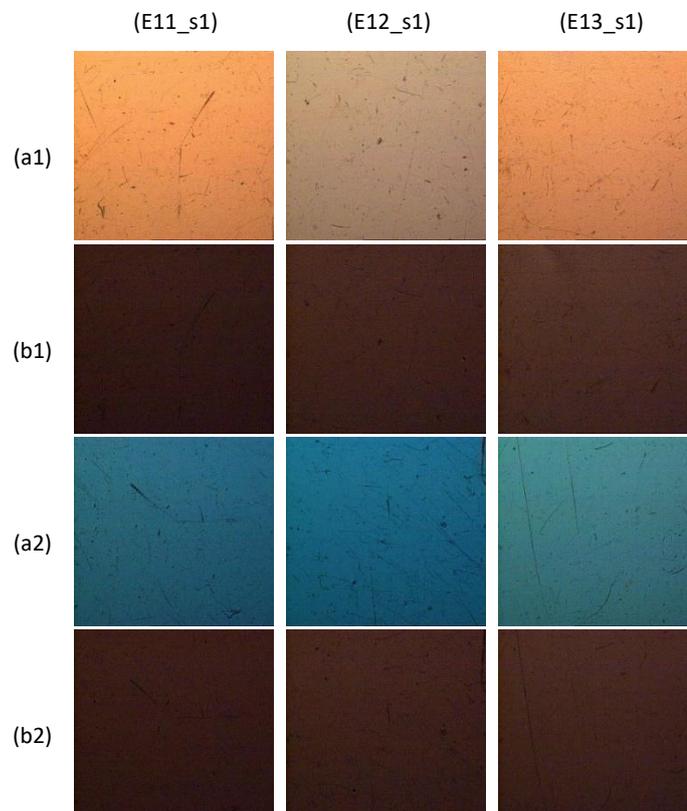


Figura 3.18 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras E11\_s1, E12\_s1 e E13\_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados (b), para a ampliação de 50x.

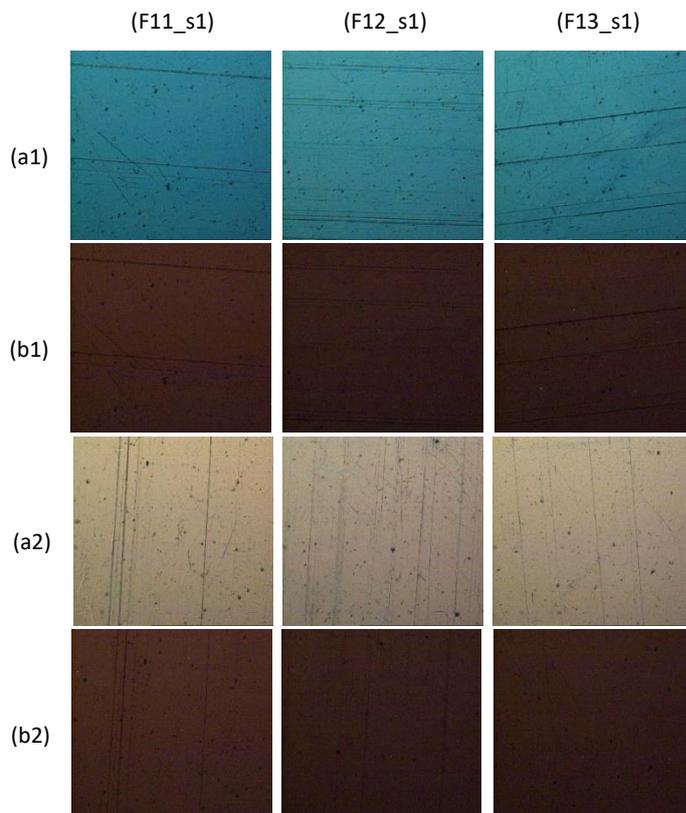


Figura 3.19 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados (b), para a ampliação de 50x.

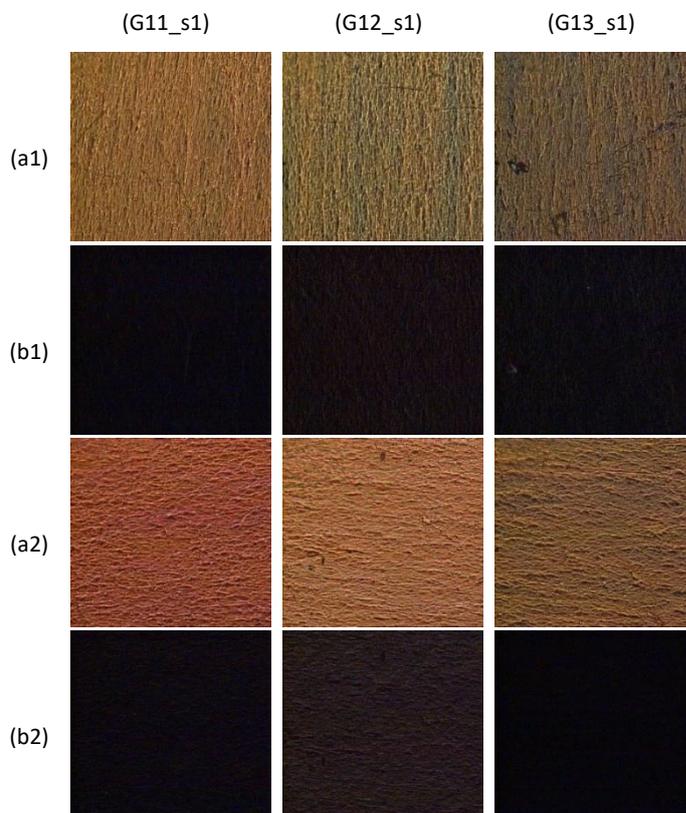


Figura 3.20 – Imagens obtidas através da técnica PLM para as amostras G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1, com o saco de plástico nas direções vertical e horizontal (1 e 2, respetivamente), sem o polarizador e analisador cruzados (a) e com o polarizador e o analisador cruzados (b), para a ampliação de 200x.

As imagens obtidas para os restantes sacos analisados das marcas A, D, E, F e G são semelhantes às expostas nas Figuras anteriormente referidas para as respetivas marcas e encontram-se apresentadas nas Figuras E.3-E.14 para a marca A, E.49-E.60 para a marca D, E.63-E.74 para a marca E, E.77-E.88 para a marca F, e E.91-E.102 para a marca G, do Anexo E.

Para todos os sacos analisados das marcas B e C foram obtidas imagens semelhantes àquelas obtidas para os sacos da marca A, sendo que as correspondentes imagens obtidas com as ampliações de 50x e 200x, nas duas direções dos sacos, encontram-se expostas nas Figuras E.15-E.30 para a marca B e E.31-E.46 para a marca C, do Anexo E.

Examinando o conjunto de imagens correspondentes a cada saco de plástico estudado, pode verificar-se que, dentro desses sacos, as imagens adquiridas para cada um dos três sítios analisados são semelhantes, possuindo as mesmas características individuais. O mesmo é verificado entre sacos pertencentes à mesma marca. No entanto, algumas variações são identificadas relativamente às cores obtidas nessas imagens, as quais poderão dever-se a pequenas oscilações nas condições utilizadas em cada análise, nomeadamente a posição do polarizador e do analisador, ainda que em alguns casos essas diferenças não são muito significativas. Isto implica que não seja possível afirmar com certeza que não existe variabilidade dentro de cada saco e entre sacos da mesma marca.

### **3.5.2. Comparação entre marcas**

As diferenças estruturais e químicas dos materiais poliméricos são, muitas vezes, pouco significantes ou até mesmo irrelevantes. No entanto, no caso dos sacos de plástico, o processo de manufatura que é aplicado no seu fabrico pode induzir características morfológicas e texturas distintas, as quais são facilmente detetadas através da PLM. <sup>[8]</sup> Essas características têm demonstrado ser elementos bastante úteis para a discriminação dos sacos de plástico. <sup>[11]</sup>

Um aspeto que os sacos de plástico de todas as marcas estudadas partilham é que as imagens obtidas nas duas direções dão origem a resultados distintos, os quais, por sua vez, variam de marca para marca.

Através da análise do conjunto de imagens obtidas para as marcas A, B e C, é identificada a presença de componentes cristalinos, refletida por pontos pretos nas imagens obtidas sem o polarizador e o analisador estarem cruzados e por pontos brilhantes num fundo preto para as imagens que foram adquiridas com o polarizador e analisador cruzados. Esses componentes cristalinos, que surgem apenas nos sacos destas marcas, podem coincidir com o aditivo inorgânico que foi identificado através dos métodos instrumentais anteriormente aplicados, ou seja, o carbonato de cálcio. Ainda, nestes sacos, também são visualizadas outras características morfológicas, nomeadamente a presença de textura e não homogeneidade na matriz polimérica, as quais não são evidentes nos sacos das outras marcas.

Por outro lado, não é possível estabelecer um ponto discriminatório entre estas marcas. Os sacos das marcas A e C apresentam cores semelhantes para as imagens obtidas com os sacos na vertical, bem como para aquelas em que os sacos foram analisados na horizontal, mas cores distintas para as duas direções. Contrariamente, alguns dos sacos da marca B apresentam cores semelhantes para as imagens obtidas com os sacos nas duas direções, como exibido, por exemplo, nas Figuras E.15-E.18 do Anexo E para o saco B1\_s1. No entanto, isso não é constante no conjunto total de sacos analisados da marca B, não permitindo discriminá-los claramente dos sacos das marcas A e C.

Nas imagens obtidas para os sacos das marcas D, E e F também são detetadas algumas inclusões na matriz polimérica que, através das imagens obtidas para a ampliação de 200x, demonstram um carácter cristalino. Essas inclusões podem ser devidas à presença de aditivos inorgânicos (que no caso das marcas D e F poderão corresponder ao talco) ou então a contaminações provenientes do fabrico destes sacos, que induziram defeitos na matriz polimérica.

Para as marcas D e E, as imagens obtidas nas duas direções são praticamente homogéneas, apresentando apenas pequenas marcas associadas ao manuseamento dos sacos, o que permite distingui-las das restantes. Para além disso, os sacos destas marcas podem ser distinguidos entre si, uma vez que as cores das imagens obtidas para a marca D nas duas direções, com o polarizador e analisador não cruzados, são contrárias àquelas igualmente obtidas para a marca E nas duas direções.

Os sacos analisados da marca F podem ser discriminados daqueles das restantes marcas, dado que, apesar de as imagens obtidas com os sacos nas direções serem semelhantes às adquiridas para a marca D, elas apresentam um elemento discriminante adicional, associado à presença de linhas ou estrias que constituem marcas resultantes do processo de manufatura aplicado no fabrico dos sacos desta marca. Contudo, essas marcas não estão dispostas ao longo de todo o saco, podendo ser analisados sítios dos sacos onde não são detetadas, como é exemplificado nas Figuras E.81-E.88 do Anexo E.

Finalmente, os sacos da marca G podem ser discriminados dos sacos das outras marcas, uma vez que as imagens adquiridas para as duas direções são diferentes das obtidas para as restantes marcas. Nessas imagens, as cores são muito parecidas e é visível a presença de uma textura distinta possivelmente resultante do processo que foi aplicado na manufatura dos sacos desta marca.

Em alguns dos sacos das marcas D, E e G também são visualizadas pequenas estrias que parecem ser resultantes do processo de manufatura dos correspondentes sacos e que apresentam um aspeto diferente das estrias presentes nos sacos da marca F. Ainda assim, esse facto é muito raro de ocorrer no conjunto de sacos analisado para cada uma dessas marcas, surgindo pontualmente, como é exemplificado nas Figuras E.57 e E.59 para a marca D, nas Figuras E.70 e E.71 para a marca E e nas Figuras E.91, e E.93 para a marca G, do Anexo E.

### 3.6. Amostras cegas

O estudo e caracterização de amostras cegas, com a finalidade de determinar a sua fonte de origem, é útil para testar e validar os resultados obtidos através do mesmo conjunto de métodos instrumentais de análise aplicado. Frequentemente, as evidências recolhidas no decorrer de uma investigação criminal têm origem desconhecida, como por exemplo no caso de sacos de plástico que estão envolvidos no tráfico de droga, sendo que o procedimento seguido pelo perito forense para identificar essas amostras desconhecidas pode assemelhar-se àquele aplicado no estudo de amostras cegas.

Considerando uma análise meramente qualitativa dos resultados obtidos, para o estudo realizado através do método FTIR-ATR, os espectros de infravermelho obtidos para os dois sítios aleatórios analisados de cada amostra cega, entre os quais não foram identificadas diferenças qualitativas, encontram-se apresentados na Figura A.32 do Anexo A. Os espectros de infravermelho obtidos para o sítio 1 analisado de cada amostra cega, juntamente com um espectro representativo de cada marca anteriormente estudada correspondente ao sítio 1 do saco 1 da caixa 1, encontram-se apresentados na Figura 3.21, de modo a facilitar o processo de comparação.

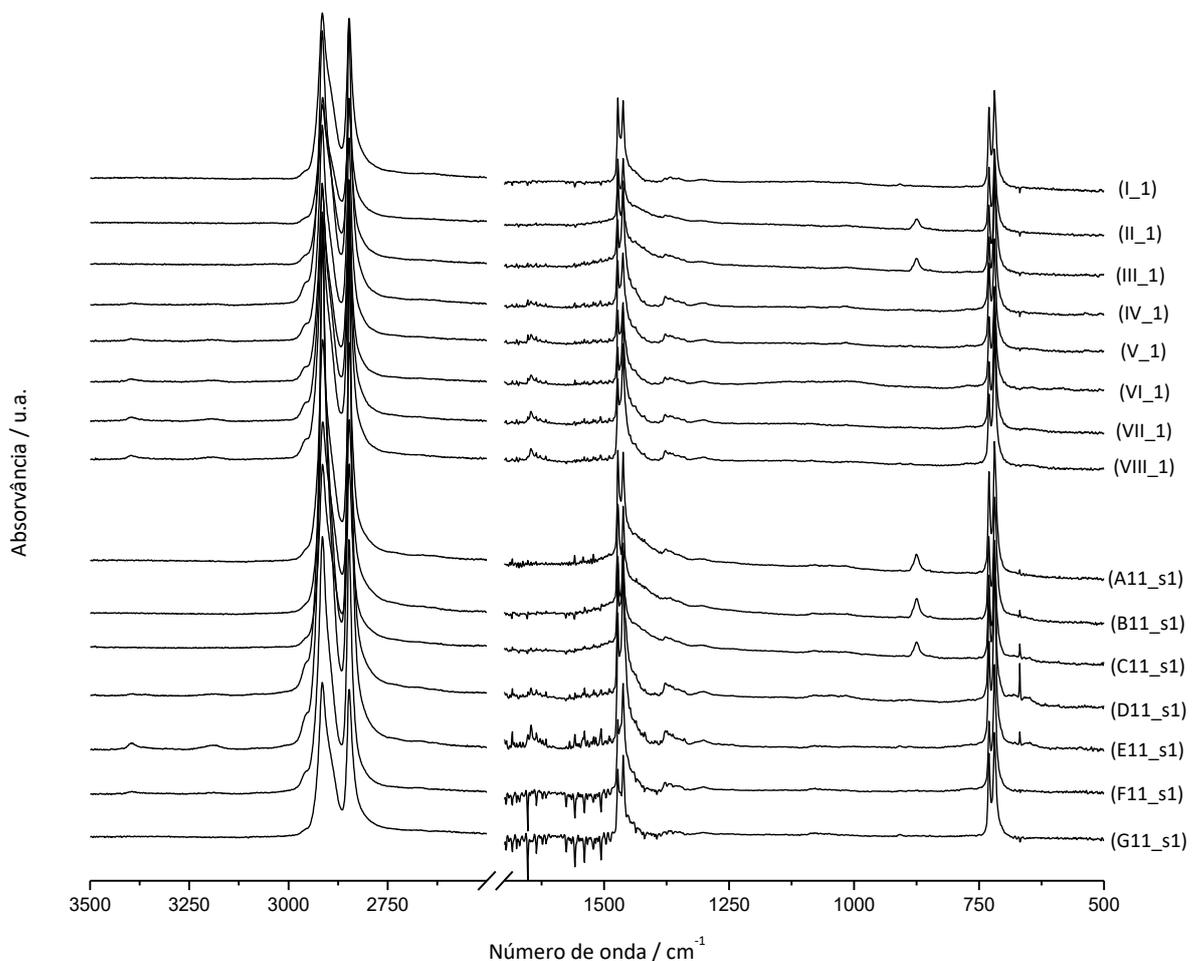


Figura 3.21 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras cegas I\_1, II\_1, III\_1, IV\_1, V\_1, VI\_1, VII\_1 e VIII\_1, e para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1.

Para a amostra cega I, comparando os respectivos espectros de infravermelho obtidos com os espectros característicos de cada marca, é possível supor que esta amostra poderá corresponder a um saco da marca G, uma vez que em ambos os casos estão presentes as mesmas bandas de absorção, ocupando as mesmas posições na região espectral. Essas bandas surgem a  $718\text{ cm}^{-1}$ ,  $730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1302\text{ cm}^{-1}$ ,  $1351\text{ cm}^{-1}$ ,  $1366\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$ ,  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $2847\text{ cm}^{-1}$  e  $2914\text{ cm}^{-1}$ , as quais consistem nas bandas do PE. Nos espectros da marca G não são identificadas mais bandas para além das referidas anteriormente, o que também é verificado nos espectros da amostra cega I.

Para as amostras cegas II e III, os correspondentes espectros obtidos são semelhantes entre si. Por outro lado, comparando com os espectros representativos de cada marca, é possível observar que, para além das bandas derivadas do PE, apresentam uma banda a  $875\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga a  $1462\text{ cm}^{-1}$ , que, tal como descrito anteriormente, coincidem com as bandas características do carbonato de cálcio, as quais também estão presentes nos espectros das marcas A, B e C. Consequentemente, as amostras cegas II e III poderão consistir num saco destas marcas, ainda que não seja possível elucidar com certeza qual delas.

Os espectros obtidos para as amostras cegas IV, V, VI, VII e VIII são idênticos entre si, contendo, para além das bandas correspondentes ao PE, bandas a cerca de  $1646\text{ cm}^{-1}$ ,  $2955\text{ cm}^{-1}$ ,  $3188\text{ cm}^{-1}$  e  $3395\text{ cm}^{-1}$ , as quais, tal como já foi referido anteriormente, correspondem à oleamida. Ao comparar com os espectros exemplares de cada marca apresentados, é possível deduzir que essas amostras cegas poderão coincidir com sacos de plástico das marcas D e E, para as quais foi determinada a presença do mesmo conjunto de bandas.

Os resultados obtidos por DSC, correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, para os dois sítios analisados de cada amostra cega, encontram-se exibidos nas Figuras B.69 e B.70 do Anexo B, respetivamente. Comparando essas curvas de DSC obtidas para os dois sítios, não é verificada variabilidade entre elas quanto ao número e à forma dos máximos presentes nos picos de fusão e de cristalização. As curvas de DSC obtidas para o sítio 1 de cada amostra cega analisada, juntamente com um exemplo das curvas de DSC obtidas para cada marca correspondente ao sítio 1 do saco 1 da caixa 1, encontram-se apresentadas nas Figuras 3.22 e 3.23.

Os resultados obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, para cada amostra cega analisada, encontram-se apresentados na Tabela 3.13. Os resultados obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão e de cristalização, dos primeiros e segundos máximos, para cada amostra cega analisada, encontram-se apresentados na Tabela 3.14. Os valores para algumas das  $T_{f(onset)}$  e  $T_{c(onset)}$  foram determinados manualmente.

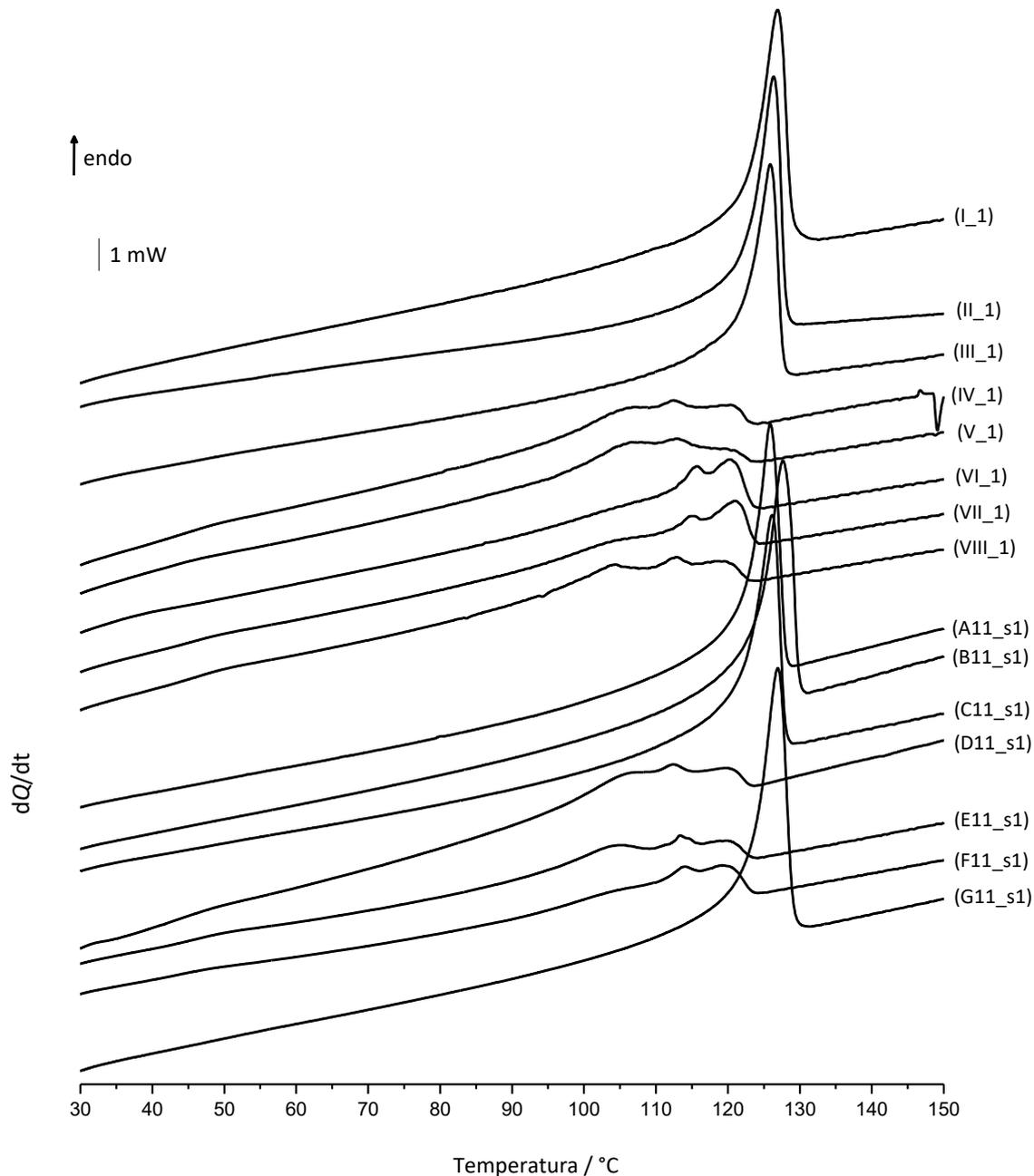


Figura 3.22 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I\_1, II\_1, III\_1, IV\_1, V\_1, VI\_1, VII\_1 e VIII\_1, e para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1, correspondentes ao aquecimento:  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Através da observação das curvas de DSC obtidas para a amostra cega I, correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, o seu aspeto relativamente ao número e posição dos máximos é semelhante àquele obtido para as amostras das marcas A, B, C e G. Mas, as  $T_1$ ,  $T_{f1(onset)}$  e  $T_{c1(onset)}$  obtidas para esta amostra cega enquadram-se apenas nos intervalos de temperaturas característicos da marca G ( $T_1(\text{G}) = (127,1 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{f1(onset)}(\text{G}) = (122,6 \pm 0,4) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{c1(onset)}(\text{G}) = (114,14 \pm 0,09) \text{ }^\circ\text{C}$ ).

As curvas de DSC referentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido obtidas para as amostras cegas II e III são constituídas por um máximo semelhante àquele presente nas

correspondentes curvas características das marcas A, B, C e G. Tendo em conta as  $T_1$  obtidas para os dois sítios analisados, estas mais são concordantes com aquelas correspondentes aos intervalos de temperaturas definidos para as marcas A e C ( $T_1(A) = (126,2 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_1(C) = (126,0 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$ ), as quais não foi possível discriminar através desta temperatura. As  $T_{f(onset)}$  obtidas também são mais próximas dos correspondentes intervalos de temperaturas característicos das marcas A e C ( $T_{f1(onset)}(A) = (122,2 \pm 0,4) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{f1(onset)}(C) = (121,7 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ ). As  $T_{c(onset)}$  obtidas para a amostra II estão incluídas apenas no respetivo intervalo de temperatura determinado para a marca A ( $T_{c1(onset)}(A) = (113,8 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ), enquanto que aquelas obtidas para a amostra III enquadram-se no correspondente intervalo de temperatura característico da marca C ( $T_{c1(onset)}(C) = (113,34 \pm 0,07) \text{ }^\circ\text{C}$ ).

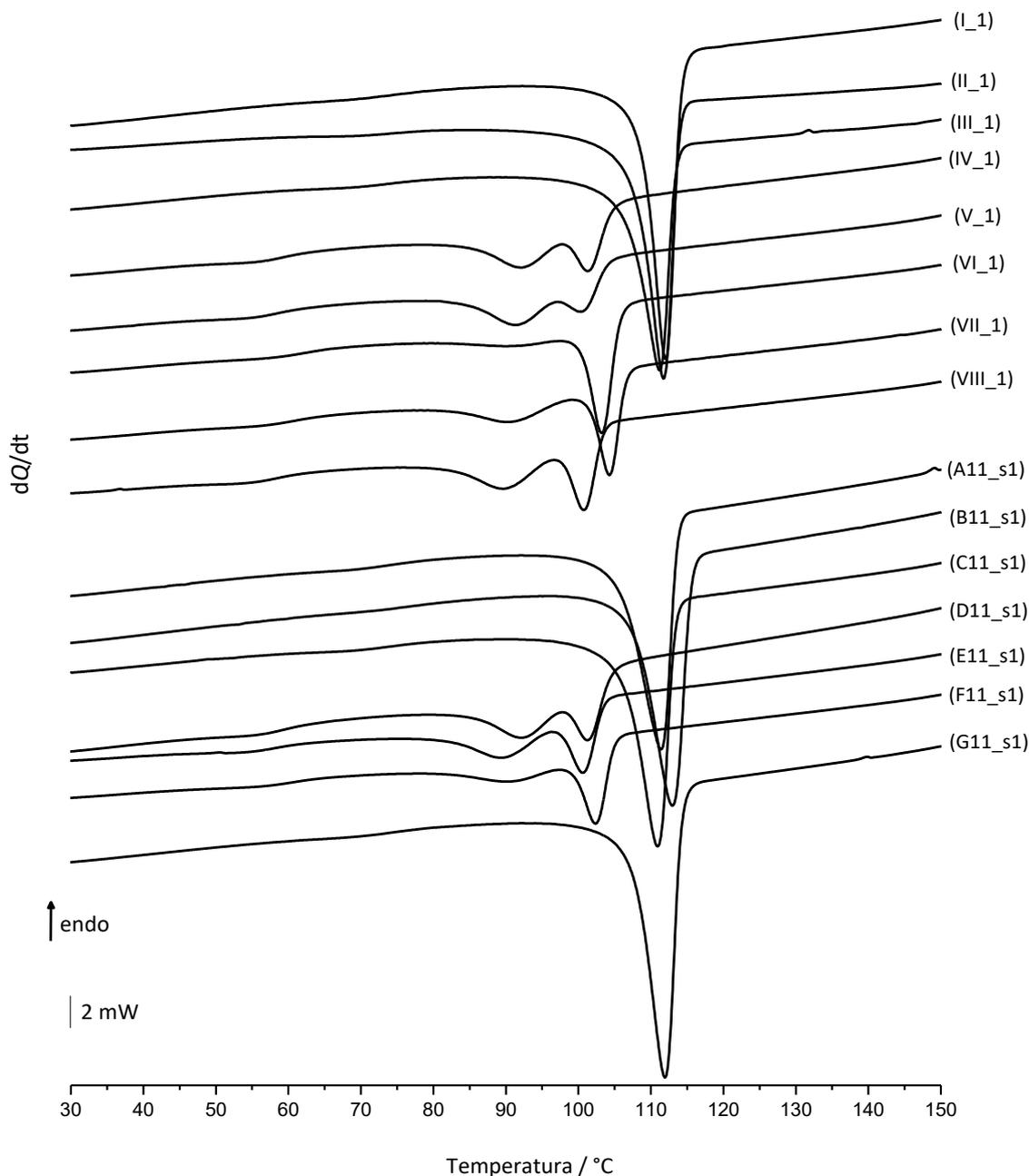


Figura 3.23 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I\_1, II\_1, III\_1, IV\_1, V\_1, VI\_1, VII\_1 e VIII\_1, e para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1, correspondentes ao arrefecimento do fundido:  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela 3.13 – Resultados obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento, para as temperaturas dos máximos do pico de fusão, para cada amostra cega analisada.

Amostra cega	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$T_3 / ^\circ\text{C}$
I_1	126,9	-	-
I_2	127,1	-	-
II_1	126,3	-	-
II_2	126,5	-	-
III_1	125,9	-	-
III_2	126,4	-	-
IV_1	105,8	112,4	120,6
IV_2	106,1	112,6	120,6
V_1	105,5	113,0	120,9
V_2	106,9	112,8	120,1
VI_1	115,6	120,1	-
VI_2	115,5	120,7	-
VII_1	103,2	114,7	121,2
VII_2	103,4	114,5	121,0
VIII_1	103,9	112,8	119,9
VIII_2	103,9	112,9	120,4

As curvas de DSC obtidas para as amostras cegas IV, V e VIII exibem um pico de fusão complexo com três máximos e um pico de cristalização com dois máximos, os quais são idênticos àqueles presentes nas curvas de DSC correspondentes às marcas D e E.

No caso da amostra cega IV, as temperaturas obtidas para os máximos presentes no pico de fusão, as  $T_{f(onset)}$  e as  $T_{c(onset)}$  são, na sua generalidade, mais concordantes com os respetivos intervalos de temperaturas determinados para a marca D, ainda que as  $T_{f1(onset)}$  e as  $T_{c2(onset)}$  obtidas são apenas próximas do correspondente intervalo dessa marca e as  $T_{f1(onset)}$  encontram-se também enquadradas no respetivo intervalo de temperaturas definido para a marca E ( $T_1(D) = (105,8 \pm 0,8) ^\circ\text{C}$ ,  $T_2(D) = (112,5 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$ ,  $T_3(D) = (120,7 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$ ,  $T_1(E) = (104,4 \pm 0,8) ^\circ\text{C}$ ,  $T_2(E) = (113,4 \pm 0,4) ^\circ\text{C}$ ,  $T_3(E) = (120,4 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{f1(onset)}(D) = (92 \pm 3) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{f2(onset)}(D) = (101 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{f1(onset)}(E) = (91 \pm 3) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{f2(onset)}(E) = (104 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{c1(onset)}(D) = (104,54 \pm 0,09) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{c2(onset)}(D) = (102,5 \pm 0,4) ^\circ\text{C}$ ,  $T_{c1(onset)}(E) = (103,40 \pm 0,09) ^\circ\text{C}$  e  $T_{c2(onset)}(E) = (101,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ ).

Para a amostra cega V, as temperaturas obtidas para os máximos do pico de fusão e para as  $T_{f1(onset)}$ , relativamente aos dois sítios analisados, enquadram-se nos respetivos intervalos de

temperaturas correspondentes às marcas D e E, enquanto que as  $T_{f2 (onset)}$ ,  $T_{c1 (onset)}$  e  $T_{c2 (onset)}$  não coincidem com nenhum dos correspondentes intervalos definidos para estas marcas.

Para a amostra cega VIII, as temperaturas dos máximos do pico de fusão, as  $T_{c1 (onset)}$  e as  $T_{c2 (onset)}$  obtidas são mais concordantes com os correspondentes intervalos de temperaturas característicos da marca E, ainda que as  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_{c2 (onset)}$  estão próximas do respetivo intervalo, mas não incluídas. As  $T_{f1 (onset)}$  obtidas não estão de acordo com nenhum dos intervalos característicos destas marcas, enquanto que as  $T_{f2 (onset)}$  são concordantes com os intervalos correspondentes às marcas D e E.

Tabela 3.14 – Resultados obtidos através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão e temperaturas *onset* de cristalização dos primeiros e segundos máximos, para cada amostra cega analisada.

<b>Amostra cega</b>	<b><math>T_{f1 (onset)} / ^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>T_{f2 (onset)} / ^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>T_{c1 (onset)} / ^\circ\text{C}</math></b>	<b><math>T_{c2 (onset)} / ^\circ\text{C}</math></b>
I_1	122,4	-	114,2	-
I_2	122,7	-	114,3	-
II_1	122,0	-	113,9	-
II_2	121,7	-	113,9	-
III_1	121,5	-	113,4	-
III_2	122,4	-	113,4	-
IV_1	88,0	101,1	104,7	103,1
IV_2	88,1	100,9	104,6	103,0
V_1	90,1	96,8	104,0	102,0
V_2	88,9	96,1	104,2	101,9
VI_1	109,0	111,1	105,8	-
VI_2	109,2	111,3	105,8	-
VII_1	84,1	107,0	106,6	105,0
VII_2	83,6	107,2	106,5	105,1
VIII_1	86,3	101,7	103,4	100,6
VIII_2	85,9	102,9	103,4	100,4

Para a amostra cega VI, a aparência das curvas de DSC é diferente das correspondentes curvas obtidas para o conjunto de marcas estudado, apresentando um pico de fusão com dois máximos e um máximo na curva correspondente ao arrefecimento do fundido, distinto daquele presente nas curvas dos respetivos arrefecimentos obtidas para as marcas A, B, C e G. Os valores obtidos para as temperaturas dos máximos do pico de fusão e para as temperaturas *onset* de fusão

e de cristalização não são concordantes com nenhum dos correspondentes intervalos de temperaturas característicos de cada marca estudada.

Para a amostra cega VII, os três máximos presentes na curva obtida para o aquecimento e os dois máximos presentes na curva correspondente ao arrefecimento do fundido são idênticos apenas àqueles obtidos nas curvas representativas dos sacos da marca F, pelo que se pode concluir que esta amostra cega poderá corresponder a um saco dessa marca. Os valores obtidos para as temperaturas dos máximos do pico de fusão, as  $T_{f(onset)}$  e as  $T_{c(onset)}$ , também são concordantes com os respetivos intervalos de temperaturas obtidos para a marca F ( $T_1(F) = (105 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2(F) = (114,3 \pm 0,6) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_3(F) = (120,6 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{f1(onset)}(F) = (84 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{f2(onset)}(F) = (107 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{c1(onset)}(F) = (105,8 \pm 0,9) \text{ }^\circ\text{C}$ ), ainda que através das  $T_{c2(onset)}$  não foi possível estabelecer uma comparação.

Consequentemente, ao combinar os resultados obtidos para o conjunto de variáveis analisadas através deste método, apontam para que seja estabelecida a seguinte atribuição para as amostras cegas estudadas: a amostra I poderá corresponder à marca G; a amostra II poderá corresponder à marca A; a amostra III poderá corresponder à marca C; a amostra IV poderá corresponder à marca D; as amostras V e VI não corresponderão a nenhuma das marcas do conjunto estudado; a amostra VII poderá corresponder à marca F; a amostra VIII poderá corresponder à marca E.

No que respeita à análise por TGA, os termogramas e as correspondentes derivadas, obtidos para os dois sítios analisados de todas as amostras cegas estudadas, encontram-se apresentados na Figura 3.24. Comparando os dois sítios analisados para cada amostra cega, os termogramas obtidos são semelhantes entre si.

Através da visualização dos termogramas e respetivas derivadas obtidos para cada uma das amostras cegas, apenas é possível inferir que as amostras cegas I, IV, V, VI, VII e VIII poderão consistir em sacos de plástico das marcas D, E, F ou G, dado que apresentam uma única etapa de degradação, enquanto que as amostras cegas II e III exibem duas etapas de degradação, podendo coincidir com sacos das marcas A, B ou C.

Os resultados obtidos para as temperaturas de degradação e para as percentagens de perda de massa para cada etapa de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, obtidos para cada amostra cega analisada, encontram-se expostos na Tabela 3.15.

Para a amostra cega I, os valores obtidos para as  $T_{d1}$  coincidem com o correspondente intervalo definido para a marca G ( $T_{d1}(G) = (488,9 \pm 0,9) \text{ }^\circ\text{C}$ ), enquanto que os resultados obtidos para as percentagens de perda de massa são abrangidos pelos respetivos intervalos característicos das marcas F e G (Perda de massa (F) =  $(99,60 \pm 0,09) \%$  e Perda de massa (G) =  $(99,5 \pm 0,2) \%$ ), as quais não foi possível discriminar a partir desta variável.

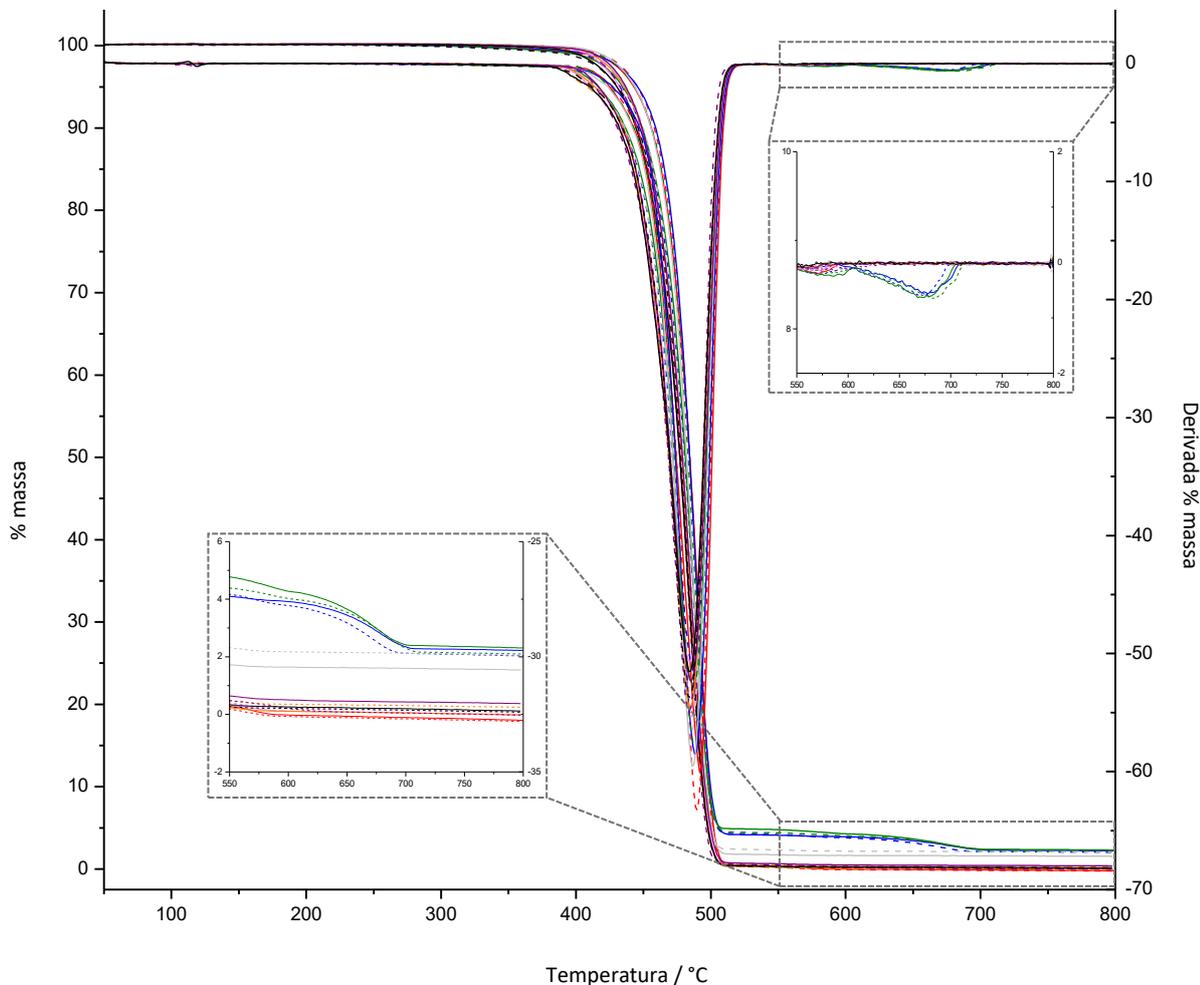


Figura 3.24 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras cegas I\_1 (vermelho) I\_2 (vermelho e tracejado) , II\_1 (azul), II\_2 (azul e tracejado), III\_1 (verde), III\_2 (verde e tracejado), IV\_1 (rosa), IV\_2 (rosa e tracejado), V\_1 (laranja), V\_2 (laranja e tracejado), VI\_1 (cinzento), VI\_2 (cinzento e tracejado), VII\_1 (roxo), VII\_2 (roxo e tracejado), VIII\_1 (preto) e VIII\_2 (preto e tracejado):  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para as amostras cegas II e III, cujos termogramas apresentam duas etapas de degradação, através da temperatura de degradação e da percentagem de perda de massa para cada etapa, bem como pela percentagem de componentes inorgânicos presentes, não foi possível estabelecer uma previsão, dado que não foi possível discriminar as marcas A, B e C.

Relativamente às amostras cegas IV, V, VI, VII e VIII, os valores obtidos para as  $T_{d1}$  dos dois sítios analisados variam entre si, sendo próximas, na generalidade, dos intervalos de temperaturas correspondentes às marcas D, E e F ( $T_{d1}(D) = (484,9 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{d1}(E) = (485 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{d1}(F) = (485,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ ), as quais não foi possível discriminar através desta variável. Dentro de cada amostra cega, os valores obtidos para a percentagem de perda de massa também apresentam discrepâncias entre si, não sendo possível estabelecer uma identificação concordante para cada amostra cega. Excepcionalmente, para a amostra VI, os valores determinados para essa variável não coincidem com nenhum dos intervalos definidos para o conjunto de marcas estudado.

Tabela 3.15 – Resultados obtidos a partir das curvas de TGA e correspondentes derivadas, para as temperaturas de degradação e para as percentagens de perda de massa referentes à primeira e segunda etapas de degradação, bem como para as percentagens de componentes inorgânicos presentes, para cada amostra cega analisada.

<b>Amostra cega</b>	<b><math>T_{d1}</math> / °C</b>	<b><math>T_{d2}</math> / °C</b>	<b>Perda de massa (1ª etapa) / %</b>	<b>Perda de massa (2ª etapa) / %</b>	<b>Componentes inorgânicos / %</b>
I_1	490,0	-	99,7	-	-
I_2	491,6	-	99,6	-	-
II_1	488,1	677,5	95,7	1,7	4,3
II_2	487,0	675,4	95,7	1,7	4,3
III_1	488,0	673,4	95,1	2,0	4,9
III_2	487,2	683,0	95,6	2,1	4,4
IV_1	483,9	-	99,9	-	-
IV_2	486,2	-	99,8	-	-
V_1	485,3	-	100,0	-	-
V_2	483,8	-	99,7	-	-
VI_1	486,2	-	98,5	-	-
VI_2	485,5	-	97,9	-	-
VII_1	485,7	-	99,5	-	-
VII_2	484,1	-	99,5	-	-
VIII_1	484,9	-	99,8	-	-
VIII_2	484,8	-	99,5	-	-

Através da combinação dos resultados obtidos para o conjunto de variáveis analisadas, foi possível delinear as seguintes considerações: a amostra cega I poderá eventualmente corresponder a um saco da marca G; as amostras II e III poderão corresponder às marcas A, B ou C; as amostras cegas IV, V, VII e VIII poderão corresponder às marcas D, E ou F; a amostra VI, tendo em conta as correspondentes percentagens de perda de massa obtidas, poderá não corresponder a nenhuma das marcas anteriormente estudadas.

Para o estudo das amostras cegas através do método XRD, os difratogramas obtidos para os dois sítios aleatórios analisados de cada amostra cega, entre os quais não foram identificadas diferenças qualitativas, encontram-se exibidos na Figura D.32 do Anexo D. Os difratogramas obtidos para o sítio 1 analisado de cada amostra cega, juntamente com um difratograma representativo de cada marca anteriormente estudada correspondente ao sítio 1 do saco 1 da caixa 1, estão apresentados na Figura 3.25, de modo a permitir uma comparação direta.

Para a amostra cega I, ao comparar os difratogramas obtidos com aqueles correspondentes a cada uma das marcas estudadas, é possível verificar que são idênticos aos difratogramas

característicos da marca G. Em ambos os casos estão presentes os mesmos e únicos sinais a cerca de 21,6° e 24,0° devidos ao PE, pelo que esta amostra cega poderá consistir num saco desta marca.

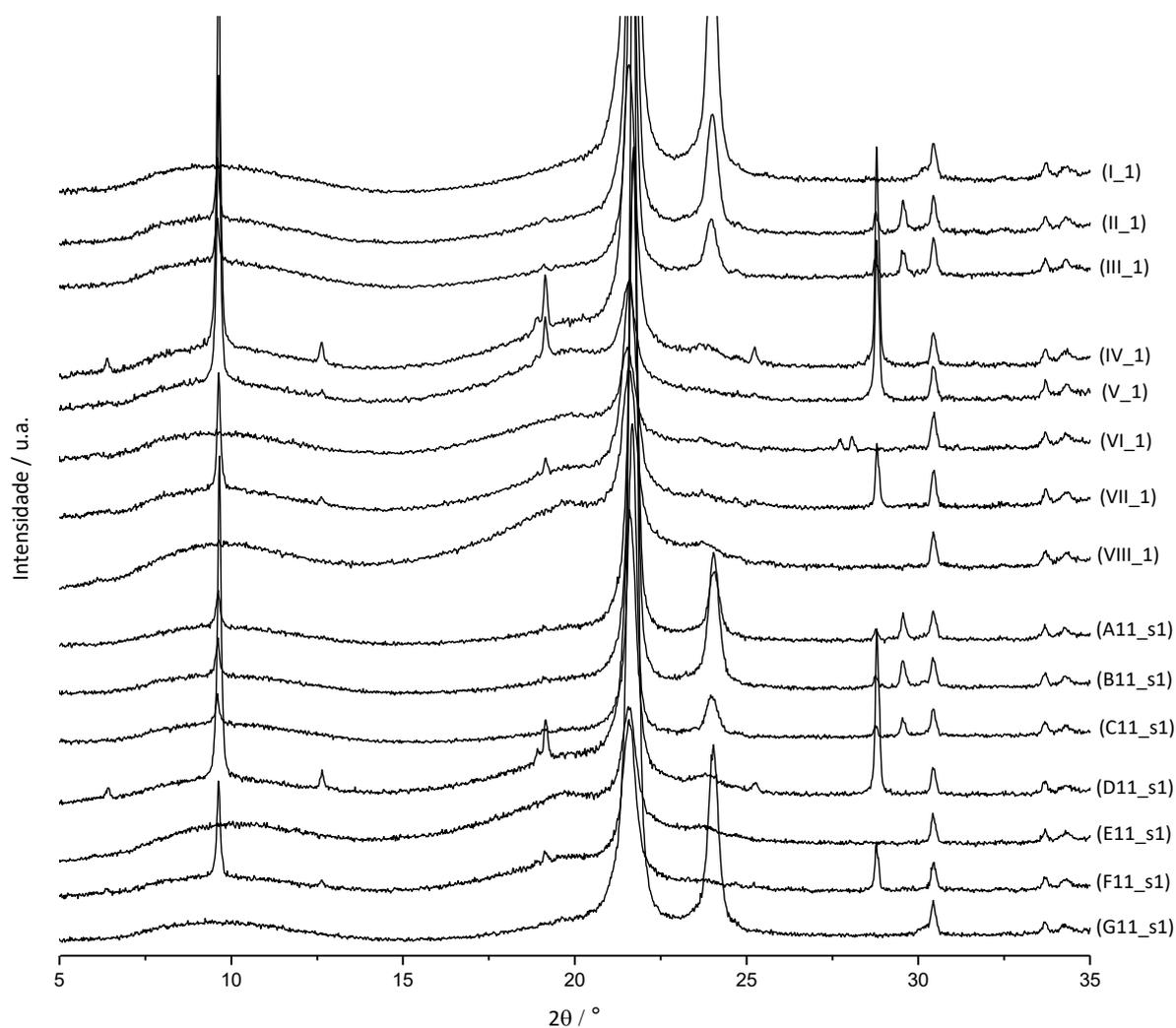


Figura 3.25 – Difractogramas obtidos para as amostras cegas I\_1, II\_1, III\_1, IV\_1, V\_1, VI\_1, VII\_1 e VIII\_1 e para as amostras A11\_s1, B11\_s1, C11\_s1, D11\_s1, E11\_s1, F11\_s1 e G11\_s1.

Os difractogramas obtidos para as amostras cegas II e III são semelhantes entre si, possuindo o mesmo conjunto de sinais nas mesmas posições a cerca de 9,6°, 19,1°, 21,6°, 24,0°, 28,8° e 29,6°. Este conjunto de sinais é característico das marcas A, B e C, ainda que a sua intensidade possa variar, pois esta é dependente da posição em que os sacos são analisados. Como tal, pode afirmar-se que estas amostras cegas poderão muito provavelmente consistir num saco duma destas três marcas.

Para a amostra cega IV, nos difractogramas obtidos é notável a presença de sinais a cerca de 6,4°, 9,6°, 12,6°, 18,9°, 19,1°, 19,7°, 21,6°, 24,0°, 25,3° e 28,8°, os quais apresentam as mesmas posições e intensidades equivalentes ao conjunto de sinais característicos dos difractogramas da marca D, não sendo identificado nenhum sinal adicional. Como tal, esta amostra poderá corresponder a um saco desta marca.

Nos difratogramas obtidos para a amostra cega V, são identificados os sinais a  $9,6^\circ$ ,  $12,6^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $19,7^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ,  $24,0^\circ$  e  $28,8^\circ$ , os quais também são encontrados nos difratogramas das marcas D e F. Para que esta amostra pudesse corresponder à marca D, deveriam estar também presentes os sinais a cerca de  $6,4^\circ$  e  $25,3^\circ$ , os quais não são claramente identificados, bem como o sinal a  $24,0^\circ$  mais perceptível. Por outro lado, os sinais a  $9,6^\circ$ ,  $19,1^\circ$  e  $28,8^\circ$  surgem com intensidades bastantes superiores àquelas obtidas para todo o conjunto de sacos analisados da marca F, estando mais de acordo com as intensidades obtidas para a marca D. Deste modo, pode considerar-se que esta amostra poderá consistir num saco das marcas D ou F, possivelmente provenientes de outros lotes, ou então a um saco de outra marca que não está incluída no conjunto de marcas estudado e que contém os mesmos componentes, mas em diferentes quantidades.

Para a amostra cega VI, nos difratogramas obtidos surgem, para além dos sinais derivados do PE a cerca de  $19,7^\circ$ ,  $21,6^\circ$  e  $24,0^\circ$ , outros sinais a cerca de  $27,7^\circ$  e  $28,1^\circ$ , que não estão presentes em nenhum dos difratogramas obtidos para todos os sacos analisados das diferentes marcas. Isso leva a crer que esta amostra poderá corresponder a uma marca que não está incluída no conjunto de marcas analisadas, tal como já foi deduzido anteriormente.

Quanto à amostra cega VII, nos difratogramas adquiridos é evidente a presença de sinais a cerca de  $6,4^\circ$ ,  $9,6^\circ$ ,  $12,6^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $19,1^\circ$ ,  $19,7^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ,  $24,0^\circ$ ,  $25,3^\circ$  e  $28,8^\circ$ , os quais, tal como já foi mencionado, também estão presentes nos difratogramas das marcas D e F, ainda assim, as suas intensidades são análogas àquelas obtidas para a marca F, em que os sinais a  $6,4^\circ$  e  $25,3^\circ$  são quase imperceptíveis.

Os difratogramas obtidos para a amostra cega VIII são idênticos aos difratogramas obtidos para os sacos da marca E, apresentando o mesmo conjunto de sinais característicos apenas desta marca, a cerca de  $19,7^\circ$ ,  $21,6^\circ$  e  $24,0^\circ$ .

Em relação à análise e caracterização das amostras cegas por PLM, as imagens obtidas para o sítio 1 analisado do conjunto das oito amostras cegas, encontram-se apresentadas nas Figuras 3.26 (amostras I\_1, II\_1, III\_1 e IV\_1) e 3.27 (amostras V\_1, VI\_1, VII\_1 e VIII\_1). Nas mesmas Figuras são exibidas as imagens obtidas para as ampliações de 50x e 200x, adquiridas em duas direções indeterminadas dos sacos, D1 e D2, bem como com o polarizador e o analisador não cruzados e cruzados. As imagens obtidas para o sítio 2 analisado encontram-se exibidas nas Figuras E.103 (amostras I\_2, II\_2, III\_2 e IV\_2) e E.104 (amostras V\_2, VI\_2, VII\_2 e VIII\_2) do Anexo E. Entre os dois sítios analisados não foram identificadas diferenças.

Ao visualizar as imagens obtidas nas duas direções indeterminadas para a amostra cega I, são nitidamente identificadas as características individuais dos sacos da marca G, de tal modo que muito provavelmente essa amostra corresponderá a um saco da marca G. Nas correspondentes imagens é evidente a presença de uma textura própria dos sacos desta marca, e as imagens obtidas nas duas direções analisadas, com o polarizador e analisador cruzados e não cruzados, são idênticas às obtidas nas direções vertical e horizontal para os sacos dessa marca.

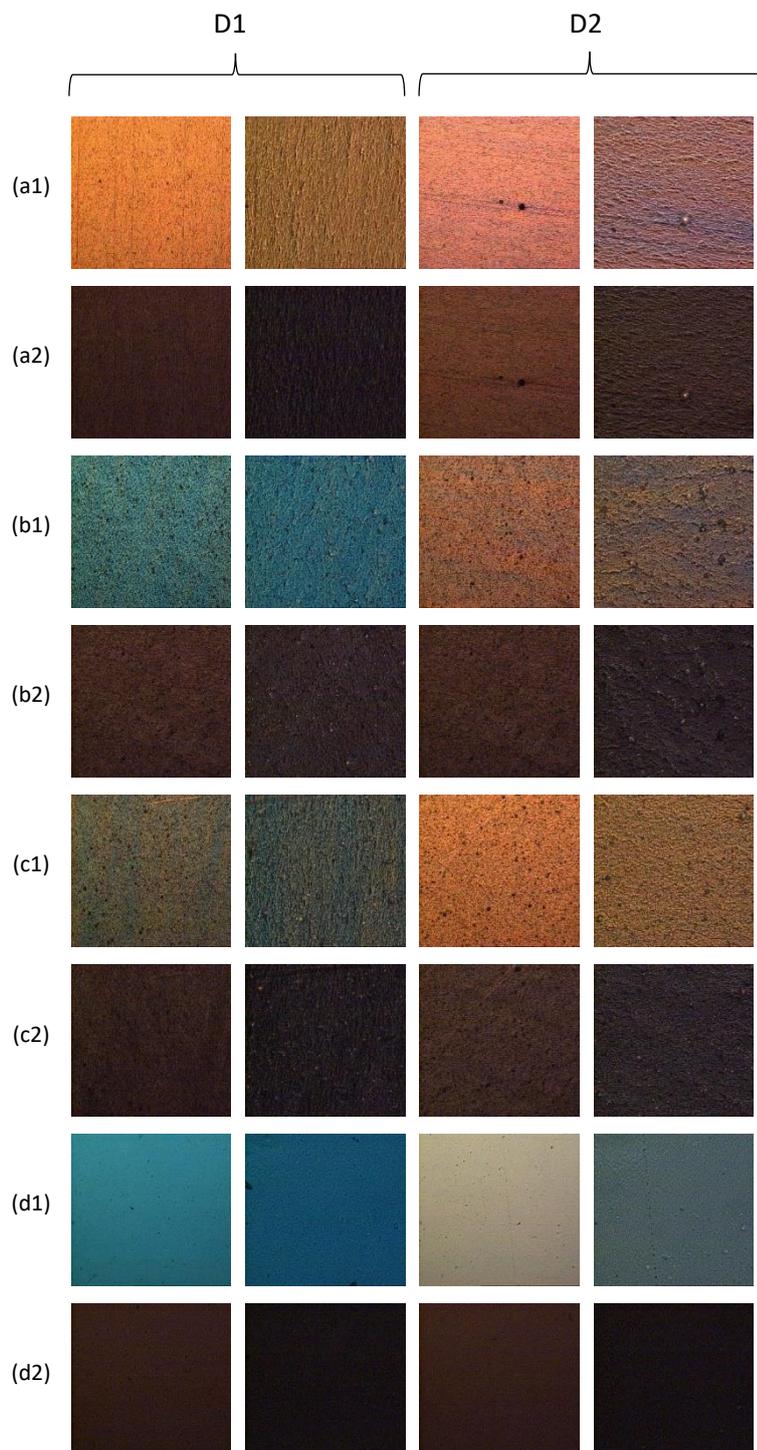


Figura 3.26 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) I\_1, (b1 e b2) II\_1, (c1 e c2) III\_1 e (d1 e d2) IV\_1, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente.

Para as amostras cegas II e III, as imagens obtidas nas duas direções analisadas, bem como com o polarizador e analisador cruzados e não cruzados, apresentam cores, texturas e componentes cristalinos, semelhantes àsquelas presentes nas imagens obtidas para as marcas A, B e C, não sendo possível especificar com clareza com quais delas poderão coincidir.

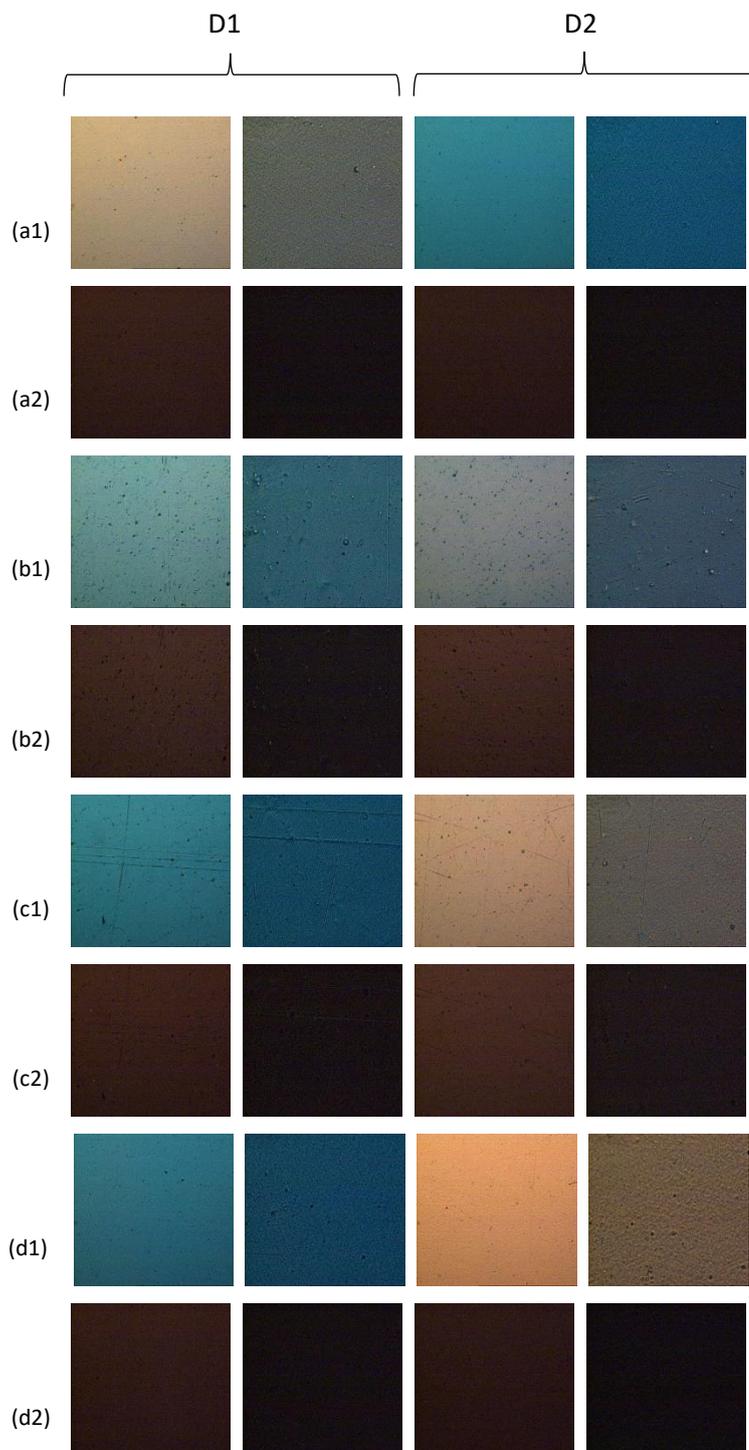


Figura 3.27 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) V\_1, (b1 e b2) VI\_1, (c1 e c2) VII\_1 e (d1 e d2) VIII\_1, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente.

As amostras cegas IV, V e VIII deram origem a imagens idênticas entre si, tendo em conta as duas direções indefinidas analisadas e as imagens obtidas com o polarizador e analisador cruzados e não cruzados. Por outro lado, essas imagens são semelhantes àquelas obtidas para os sacos das marcas D e E, possuindo as mesmas cores e uma uniformidade da matriz polimérica características destas marcas. Ainda assim, não é possível estabelecer a qual delas poderão

corresponder. Apesar destas duas marcas serem diferenciadas por darem origem a imagens nas direções vertical e horizontal com cores contrárias, as amostras cegas foram disponibilizadas sob a forma de pedaços de sacos de plástico, não tendo sido possível especificar qual das duas direções D1 e D2 correspondem às direções vertical e horizontal previamente definidas para a análise dos sacos de plástico.

Relativamente à amostra cega VI, as imagens obtidas através desta técnica para ambas as direções D1 e D2 são caracterizadas pela presença de cores e de incrustações na matriz polimérica que não foram identificadas em nenhuma das imagens obtidas para o conjunto de marcas estudadas. Deste modo, mais uma vez, pode considerar-se que esta amostra corresponderá a um saco de uma marca distinta.

Para a amostra cega VII, as imagens obtidas são expressas por cores semelhantes àquelas presentes nas imagens das marcas D, E e F. Ainda, para o sítio 1 analisado, são visíveis marcas de processamento idênticas às existentes nalgumas das imagens obtidas para a marca F. Contudo, no sítio 2 analisado, essas estrias não são identificadas, o que também é característico da marca F, dado que os sacos desta marca podem apresentar sítios onde essas estrias são e não são evidentes.

Através da correlação entre os resultados obtidos pelo conjunto de métodos instrumentais de análise aplicados, a possível previsão final relativamente à origem de cada uma das amostras cegas analisadas encontra-se resumida na Tabela 3.16. Nesta Tabela também estão incluídas as previsões estabelecidas individualmente a partir de cada método, bem como a verdadeira identidade de cada amostra cega.

Ao comparar a atribuição prevista com a identidade original de cada amostra cega (cuja identidade foi disponibilizada após o estudo e caracterização terem sido realizados), os resultados obtidos demonstraram-se concordantes com os esperados. A amostra cega V consiste num saco da marca D pertencente a um lote diferente (702131), o que suscita a hipótese de que poderá existir variabilidade entre sacos da mesma marca provenientes de diferentes lotes. A amostra cega VI corresponde a um saco de uma marca diferente daquelas estudadas no presente trabalho, mais precisamente um saco de congelação com atilho da marca Auchan de lote igual a 207596.

Deste modo, o procedimento seguido e a complementaridade dos resultados obtidos através dos vários métodos instrumentais de análise aplicados demonstraram ser eficazes na identificação das amostras cegas analisadas, através de uma inspeção e comparação caso a caso dos resultados obtidos para essas amostras com aqueles já previamente obtidos para o conjunto de sacos das setes marcas diferentes estudados.

Quanto ao método que permitiu estabelecer uma melhor previsão foi a DSC, sendo que, através da combinação dos resultados obtidos para todas as variáveis medidas e, especialmente, através dos resultados obtidos para as  $T_c$  (*onset*), foi possível determinar uma única conclusão para a origem de cada amostra cega, a qual, por sua vez, coincidiu com o esperado. Os métodos menos

eficazes para a mesma previsão foram a FTIR-ATR e a TGA, os quais também se demonstraram menos eficientes na discriminação dos sacos de plástico das diferentes marcas estudadas.

Tabela 3.16 – Possíveis previsões individuais provenientes de cada método instrumental de análise e possíveis previsões finais estabelecidas para a origem de cada amostra cega, bem como a respetiva identidade real.

Amostra cega	FTIR-ATR	DSC	TGA	XRD	PLM	Previsão final	Identidade real
I	G	G	G	G	G	G	G
II	A, B, C	A	A, B, C	A, B, C	A, B, C	A	A
III	A, B, C	C	A, B, C	A, B, C	A, B, C	C	C
IV	D, E	D	D, E, F	D	D, E	D	D
V	D, E	?	D, E, F	?	D, E	?	D (diferente lote)
VI	D, E	?	?	?	?	?	Marca diferente das estudadas
VII	D, E	F	D, E, F	F	F	F	F
VIII	D, E	E	D, E, F	E	D, E	E	E

### 3.7. Análise estatística

A inspeção visual anteriormente realizada foi possível por se ter um pequeno número de amostras, ainda assim, em situações em que está envolvido um maior número de amostras, esse procedimento torna-se bastante dificultado.

A discriminação de evidências forenses, nomeadamente incidindo sobre sacos de plástico, pode ser facilmente investigada recorrendo à combinação dos resultados obtidos através dos métodos instrumentais de análise com métodos de análise estatística multivariada. Estes últimos fornecem informação útil sobre as amostras analisadas e, muitas vezes, uma visualização privilegiada dos correspondentes resultados, o que facilita o processo de comparação. Para além disso, a aplicação de métodos estatísticos no estudo de amostras cegas é bastante eficiente na determinação da origem dessas amostras desconhecidas.

As variáveis consideradas para a implementação dos métodos HCA, PCA e RF encontram-se sumariadas na Tabela F.1 do Anexo F, envolvendo um conjunto de 29 variáveis. Algumas das variáveis determinadas por DSC (nomeadamente a  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_{f2 (onset)}$  e  $T_{c2 (onset)}$ ) e por TGA (nomeadamente a  $T_{d2}$ , percentagem de perda de massa da segunda etapa de degradação e a percentagem de componentes inorgânicos) não foram incluídas, devido ao facto de não terem sido determinadas para todas as marcas estudadas.

#### 3.7.1. Análise de Agrupamento Hierárquico

A aplicação da HCA dá origem a um dendrograma que permite, de uma forma simples e rápida, visualizar os agrupamentos naturais subjacentes ao conjunto de dados e as relações entre os objetos estudados, bem como ter uma noção básica da distribuição das amostras cegas nos grupos definidos.

O *script* implementado para a realização da HCA encontra-se apresentado no Anexo F.1, onde foi utilizada a tabela de dados, *data*, que contém o conjunto de resultados correspondente às oitenta e quatro amostras analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, provenientes das sete marcas diferentes. Para o estudo das oito amostras cegas (analisadas em dois sítios aleatórios), o *script* utilizado foi o mesmo, mas foi definida uma nova tabela onde foram adicionados os dados obtidos para essas amostras.

O dendrograma construído com base nos resultados obtidos para as oitenta e quatro amostras encontra-se apresentado na Figura 3.28. A medida de dissimilaridade usada foi a distância Euclidiana e o critério de agrupamento selecionado foi o da ligação média, uma vez que foi aquele que deu origem a uma melhor definição e separação dos grupos. Este critério de agrupamento consiste numa abordagem intermédia entre os critérios da ligação simples e da ligação completa, os quais são sensíveis à presença de *outliers*.<sup>[102, 103]</sup>

Através da análise do dendrograma, é identificada a presença de cinco grupos distintos no conjunto de dados obtidos. Esta conclusão levou a que, posteriormente, fossem definidos os cinco grupos representados pelas diferentes cores, considerando um nível limite a uma distância aproximadamente igual a 4.

Relativamente à constituição desses grupos, um deles é composto pelas marcas A, B e C, e os outros quatro grupos são formados cada um pelas restantes marcas D, E, F e G. Isso permite concluir que, tendo em conta os resultados obtidos pelo conjunto de métodos analíticos aplicado, existe efetivamente variabilidade entre as marcas estudadas. Foi possível discriminar as marcas D, E, F e G entre si e discriminá-las das marcas A, B e C, enquanto que estas últimas demonstraram ser bastante semelhantes entre si. Dentro do grupo que engloba as marcas A, B e C, é distinguido um subgrupo formado pelas amostras da marca B, enquanto que as amostras das marcas A e C são aleatoriamente dispersas dentro do grupo. Tendo em conta a distância entre os grupos, também é possível deduzir que a marca G é mais semelhante às marcas A, B e C do que às restantes, dado que estas quatro marcas estão incluídas num grupo superior distinto. O mesmo sucede com as marcas D e F, as quais são mais semelhantes entre si do que com a marca E.

Para a caracterização das amostras cegas, na Figura 3.29 é apresentado o dendrograma construído com base nos resultados obtidos para as oitenta e quatro amostras anteriormente referidas e para as amostras cegas analisadas. Para a sua construção também se recorreu à distância Euclidiana e ao critério da ligação média.

Analisando o dendrograma que contém as amostras cegas, é detetada a presença de seis grupos distintos, considerando um nível limite a uma distância aproximadamente igual a 5, os quais

também foram representados pelas diferentes cores. O grupo adicional que surge relativamente ao dendrograma apresentado na Figura 3.28, inclui apenas as amostras VI\_1 e VI\_2, as quais, tal como já tinha sido verificado, correspondem a um saco de plástico que não coincide com nenhuma das marcas do conjunto estudado. As restantes atribuições determinadas para as amostras cegas demonstram-se concordantes com a sua verdadeira origem: as amostras I\_1 e I\_2 encontram-se inseridas no grupo constituído pelas amostras da marca G; as amostras II\_1, II\_2, III\_1 e III\_2 estão contidas no grupo formado pelo conjunto de amostras das marcas A, B e C, não tendo sido possível especificar com qual das marcas são mais semelhantes; as amostras IV\_1, IV\_2, V\_1 e V\_2 fazem parte do grupo onde também estão presentes as amostras da marca D, ainda que, dentro deste grupo, as amostras V\_1 e V\_2 formam um subgrupo distinto do subgrupo que contém as amostras da marca D e as amostras IV\_1 e IV\_2, o que é concordante, dado que consiste num saco da marca D de um lote diferente; as amostras VII\_1 e VII\_2 pertencem ao grupo composto pelas amostras da marca F; as amostras VIII\_1 e VIII\_2 estão incluídas no grupo formado pelas amostras da marca E.

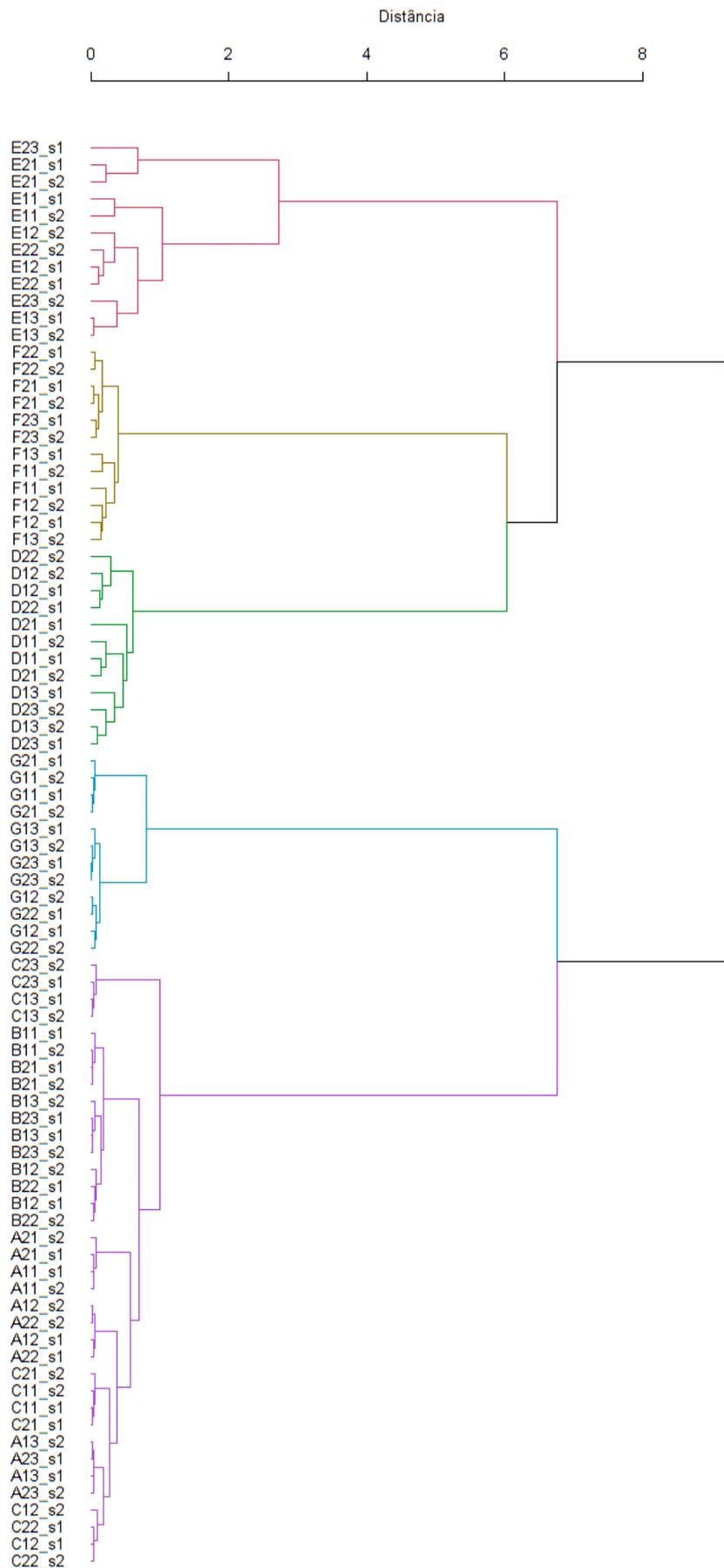


Figura 3.28 – Dendrograma construído por HCA, aplicando a distância Euclidiana e o método da ligação média, para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. Cada cor representa um grupo formado pelos objetos mais semelhantes.

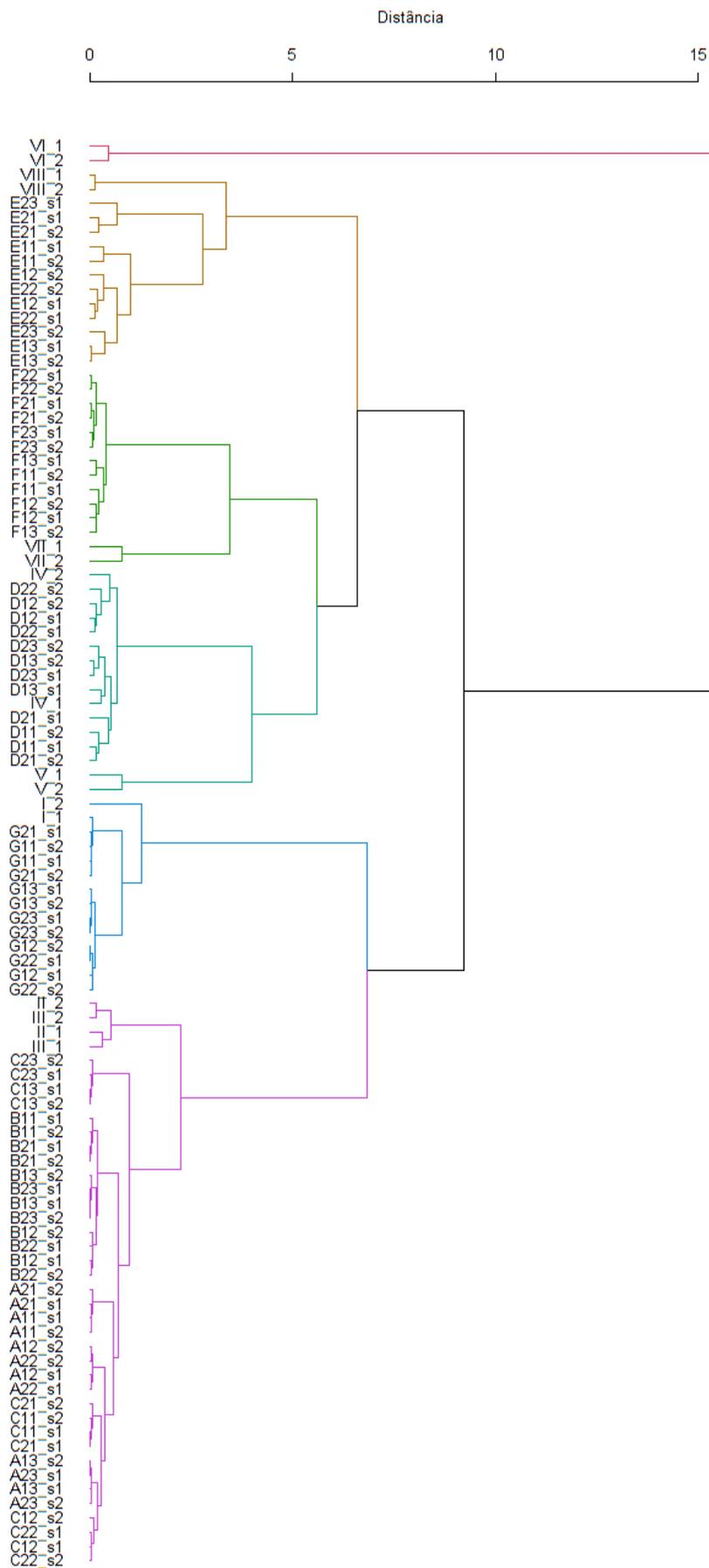


Figura 3.29 – Dendrograma construído por HCA, aplicando a distância Euclidiana e o método da ligação média, para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras e às 16 amostras das 8 amostras cegas analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. Cada cor representa um grupo formado pelos objetos mais semelhantes.

### 3.7.2. Análise de Componentes Principais

A aplicação da PCA tem como principal objetivo a redução da dimensionalidade de grandes conjuntos de dados, através da transformação das variáveis originais num pequeno número de novas variáveis, as componentes principais (PCs), as quais devem expressar a maior variabilidade possível dos dados.

Para a realização da PCA considerou-se a matriz de correlação, a qual envolve o conjunto de dados normalizados. O *script* implementado encontra-se apresentado no Anexo F.2, no qual são utilizadas as mesmas tabelas de dados que para a HCA.

Para a seleção do número de PCs a considerar, recorreu-se a dois critérios conhecidos. Os resultados obtidos para o critério de Pearson encontram-se resumidos na Tabela 3.17 e o gráfico obtido para o método do *Scree Plot* está apresentado na Figura 3.30.

Tabela 3.17 – Principais resultados obtidos através da PCA para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras analisadas.

<b>Componente Principal</b>	<b>Variância explicada por cada PC / %</b>	<b>Variância cumulativa explicada / %</b>
PC <sub>1</sub>	60,8	60,8
PC <sub>2</sub>	19,5	80,3
PC <sub>3</sub>	10,4	90,7
PC <sub>4</sub>	8,2	98,9
PC <sub>5</sub>	0,5	99,4

Segundo o critério de *Pearson* ou regra dos 80 %, o número de PCs a considerar deve ser tal que permita explicar pelos menos 80% da variância total do conjunto de dados. <sup>[133]</sup> Através da análise da variância cumulativa explicada, é possível verificar que as duas primeiras PCs conseguem explicar cerca de 80,3 % da variabilidade total dos dados.

Um outro método para a mesma tomada de decisão é o *Scree Plot*, o qual consiste num gráfico onde é representada a variância explicada por cada PC, sendo que devem ser consideradas aquelas que mais contribuem e que se destacam de forma acentuada das restantes. <sup>[103, 133]</sup> Analisando o gráfico apresentado na Figura 3.30, ocorre uma alteração acentuada do declive quando se passa da segunda para a terceira PC, de tal modo que devem ser consideradas as duas primeiras PCs.

Os resultados obtidos pelos dois critérios são concordantes, podendo concluir-se que as duas primeiras PCs são suficientes para descrever corretamente os dados.

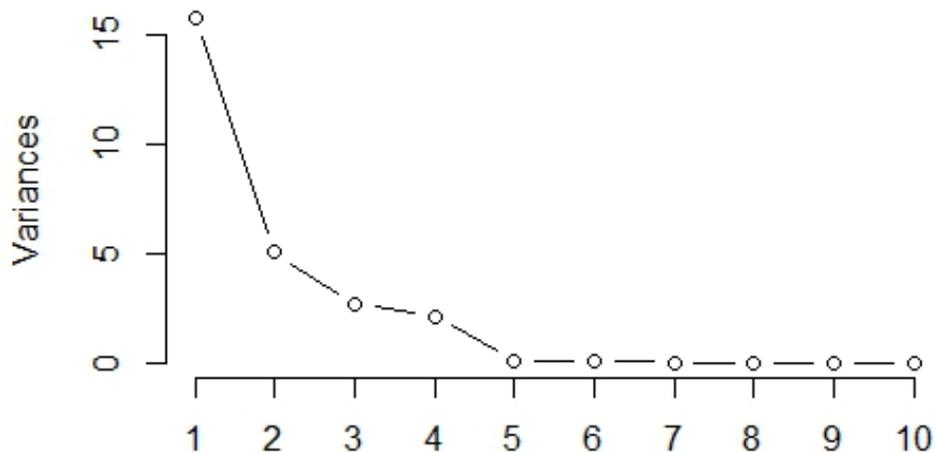


Figura 3.30 – Representação dos resultados obtidos através do método do *Scree Plot* para as dez primeiras PCs, considerando o conjunto de dados obtido para as 84 amostras analisadas.

Na Figura 3.31 é apresentada a representação dos objetos no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*). Para permitir uma melhor visualização da dispersão das amostras e dos grupos formados, na Figura 3.32 são apresentadas as expansões das principais zonas examinadas do gráfico exibido na Figura 3.31. Analisando a representação dos *scores* são identificados 5 grupos principais distintos. É possível estabelecer uma discriminação visual entre as marcas D, E, F e G, e destas com as marcas A, B e C, as quais, por sua vez, são bastante semelhantes entre si. Ao longo da  $PC_1$ , é identificada a distinção, sem qualquer sobreposição, entre o grupo que engloba as marcas A, B e C e o grupo correspondente à marca G, bem como entre estes e um grupo definido pelas marcas D, E e F. Ao longo da  $PC_2$ , é possível discriminar as marcas D, E e F entre si.

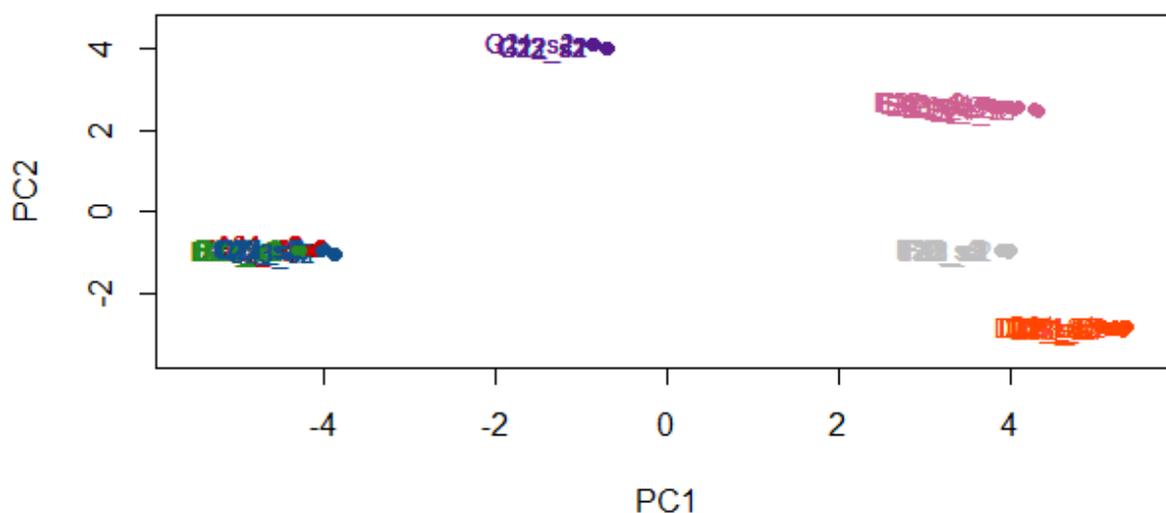


Figura 3.31 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 80,3 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. As cores apresentadas assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.

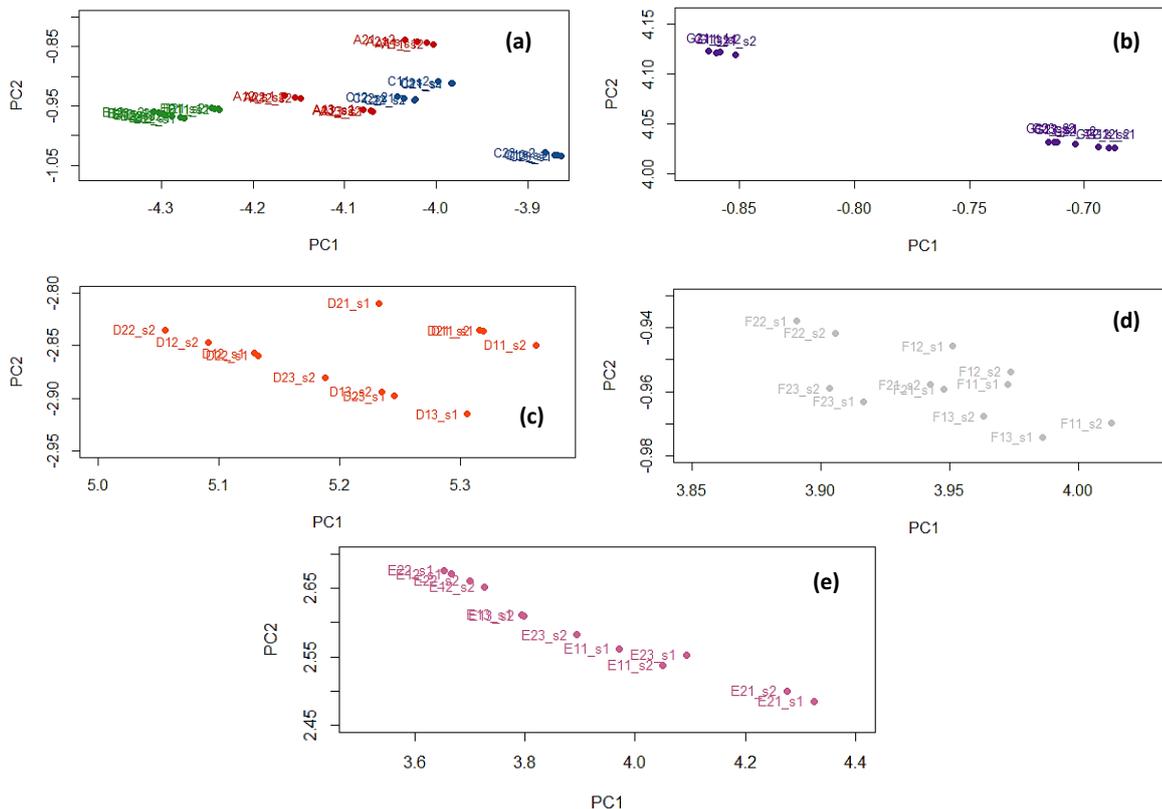


Figura 3.32 – Expansões da representação gráfica dos *scores*, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, onde estão apresentadas as marcas (a) A, B e C, (b) G, (c) D, (d) F e (e) E. As cores apresentadas assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.

Quanto à variabilidade dentro de cada grupo, ao visualizar a Figura 3.32, na expansão (b) é possível verificar que as amostras da marca G estão distribuídas em dois subgrupos, enquanto que as amostras das marcas D, F e E, apresentadas nas expansões (c), (d) e (e), respetivamente, estão aleatoriamente distribuídas ao longo do correspondente grupo. Já dentro do grupo que aborda as amostras das marcas A, B e C, representado na expansão (a), verifica-se que, ao longo da PC<sub>1</sub>, é distinguido um subgrupo formado pelas amostras da marca B. As amostras das marcas A e C estão dispersas e sobrepostas ao longo das PC<sub>1</sub> e PC<sub>2</sub>.

Esta discriminação é diretamente concordante com aquela que foi possível estabelecer através da HCA, tendo sido identificado o mesmo tipo e número de grupos. Isto leva a concluir que é efetivamente necessário considerar as duas primeiras PCs para obter a informação mais relevante sobre o conjunto de dados e para poder discriminar a maioria das marcas.

Para o estudo das amostras cegas, foi também aplicada a PCA, onde foram incluídos os resultados obtidos para essas amostras no conjunto de dados das oitenta e quatro amostras, das sete marcas diferentes, analisadas por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM.

Os principais resultados da PCA obtidos para este estudo, relativos às cinco primeiras PCs, estão resumidos na Tabela F.2 do Anexo F. Analisando essa Tabela e tendo em conta o critério de Pearson, é necessário considerar as três primeiras PCs para que 82,6 % da variabilidade dos dados

seja retida. Através do método do *Scree Plot*, cujo gráfico obtido se encontra apresentado na Figura F.1 do Anexo F, é detetada uma alteração acentuada do declive quando se passa da PC<sub>2</sub> para a PC<sub>3</sub>, de tal modo que as duas primeiras PCs devem reter a maior parte da variabilidade do conjunto de dados. Ainda assim, apenas foram consideradas as duas primeiras PCs, as quais retêm a grande parte da variabilidade do conjunto de dados (69,6 %), sendo que a terceira PC não fornece informações adicionais significativas (representa apenas 13,0 % da variância total do conjunto de dados).

A representação do conjunto de objetos, que envolve as amostras das diferentes marcas e as amostras cegas, no novo sistema de eixos definidos pelas duas primeiras PCs (*scores*), encontra-se apresentada na Figura 3.33. As expansões selecionadas a partir dessa representação gráfica encontram-se exibidas na Figura 3.34. Analisando estas Figuras, é identificada a formação de sete grupos principais distintos, um grupo adicional em relação ao que foi verificado através da HCA.

Para o caso das amostras cegas, também através da PCA são identificados dois grupos adicionais relativamente aos grupos definidos a partir do conjunto das oitenta e quatro amostras. Um desses grupos, o qual está bastante distanciado dos restantes, é formado pelas amostras VI\_1 e VI\_2, o que corrobora a hipótese de que a amostra cega VI consiste num saco de plástico duma marca distinta daquelas que compõem o conjunto anteriormente referido. O outro grupo é formado pelas amostras V\_1, V\_2, VII\_1 e VII\_2 e encontra-se entre os grupos definidos pelas marcas D e F, ao longo da PC<sub>1</sub> e da PC<sub>2</sub>, não sendo possível concluir com qual destas marcas mais se assemelham. No caso da HCA, essa distinção foi estabelecida, sendo que as amostras V\_1 e V\_2 demonstraram-se mais semelhantes à marca D e as amostras VII\_1 e VII\_2 idênticas à marca F, pelo que estes dois métodos de análise multivariada permitem obter informações complementares.

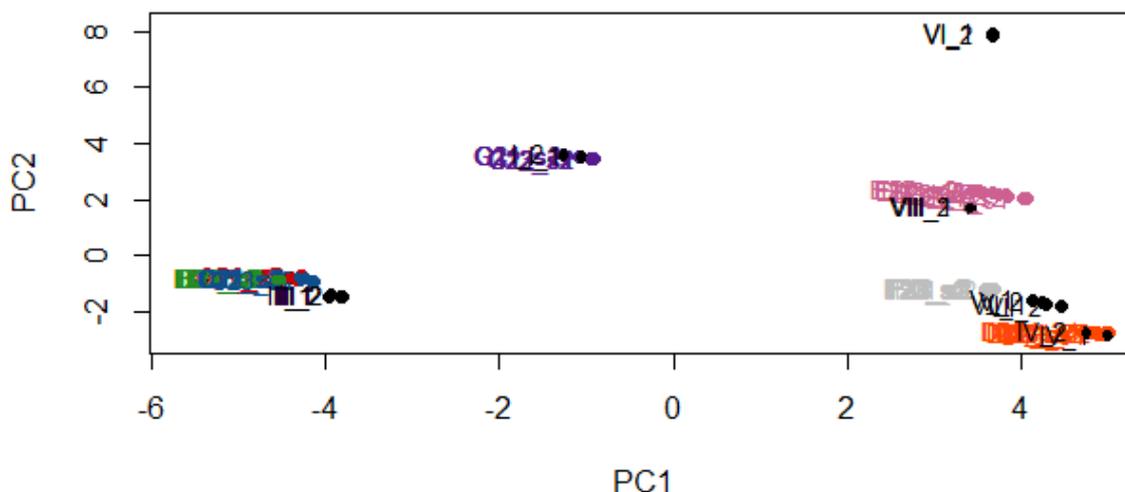


Figura 3.33 – Representação das 84 amostras e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 69,6 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto.

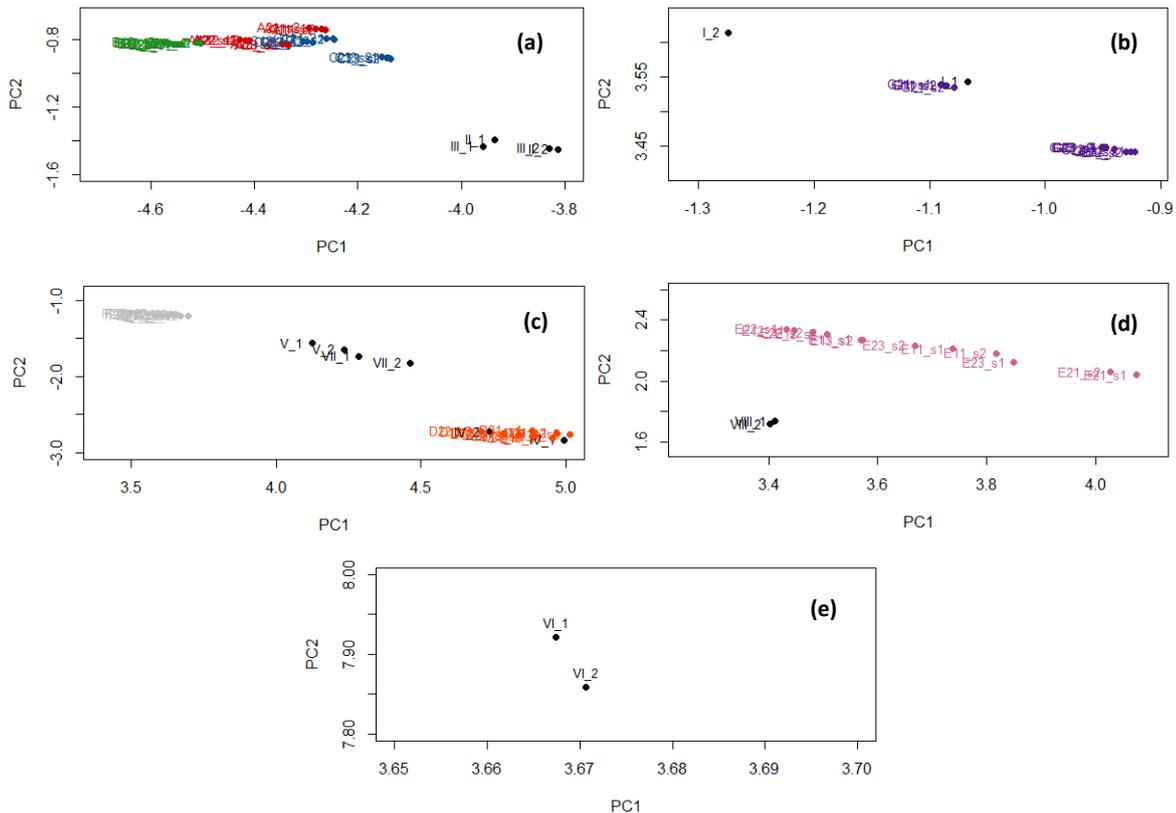


Figura 3.34 – Expansões da representação gráfica dos *scores*, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, onde estão apresentadas as amostras (a) das marcas A, B, C e as II\_1, II\_2, III\_1 e III\_2; (b) da marca G e as I\_1 e I\_2; (c) das marcas D e F e as IV\_1, IV\_2, V\_1, V\_2, VII\_1 e VII\_2; (d) da marca E e as VIII\_1 e VIII\_2; (e) VI\_1 e VI\_2. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas – preto.

As amostras I\_1 e I\_2 surgem incluídas no grupo definido pelas amostras da marca G, o que leva, mais uma vez, a concluir que esta amostra cega poderá consistir num saco da marca G.

As amostras II\_1, II\_2, III\_1 e III\_2 podem ser incluídas no grupo formado pelas amostras das marcas A, B e C, mas a sua identificação inequívoca não pode ser concretizada. Ao longo da PC<sub>1</sub> e da PC<sub>2</sub>, estas amostras cegas podem ser discriminadas desse grupo, mas essa distância relativamente à distância aos restantes grupos definidos é bastante pequena.

As amostras IV\_1 e IV\_2 encontram-se dentro do grupo formado pelas amostras da marca D, apresentando uma semelhança significativa com os sacos desta marca.

As amostras VIII\_1 e VIII\_2 estão compreendidas no grupo composto pelas amostras da marca E, podendo consistir num saco dessa marca.

A complementaridade dos resultados obtidos através do conjunto diversificado de métodos instrumentais de análise permitiu, com o auxílio da HCA e PCA, a discriminação de quase todas as marcas de sacos de plástico estudadas e a identificação da natureza da maior parte das amostras cegas, ainda que, nos casos em que não foi possível, o número de possibilidades foi fortemente reduzido. Apesar de, através da inspeção detalhada dos resultados obtidos por DSC, ter sido

possível determinar com sucesso a natureza de todas as amostras cegas, quando efetuada a análise recorrendo à HCA e à PCA e envolvendo todos os métodos, o mesmo não sucedeu, possivelmente devido ao facto de não ter sido possível incluir todas as variáveis analisadas por DSC.

Tendo em conta uma das principais características que os métodos a aplicar em contexto forense devem satisfazer, isto é, serem não-destrutivos, a PCA foi aplicada apenas para os métodos FTIR-ATR, XRD e PLM, recorrendo às variáveis anteriormente consideradas para estes métodos. As representações do conjunto de objetos sem e com as amostras cegas no novo sistemas de eixos definidos pelas duas primeiras PCs (*scores*), encontram-se apresentadas nas Figuras 3.35 e 3.36, respetivamente. Comparando estes resultados com aqueles anteriormente obtidos onde foram abordados todos os métodos instrumentais de análise utilizados, é identificada a presença do mesmo número e tipo de grupos em ambas as situações.

A PCA também foi aplicada considerando o caso anterior, mas retirando as variáveis respeitantes à PLM, dado ser um método cuja instrumentação envolve um elevado custo e não ser tão vulgarmente encontrado nos laboratórios. As representações do conjunto de objetos sem e com as amostras cegas no novo sistemas de eixos definidos pelas duas primeiras PCs (*scores*), considerando este caso, encontram-se apresentadas nas Figuras 3.37 e 3.38, respetivamente. Foram novamente obtidos os mesmos tipos e números de grupos, o permite concluir que, em situações em que é necessário manter a integridade das amostras a estudar ou quando apenas estão disponíveis métodos comuns como o FTIR-ATR e XRD, é possível obter resultados igualmente positivos no que respeita à discriminação e identificação de amostras desconhecidas.

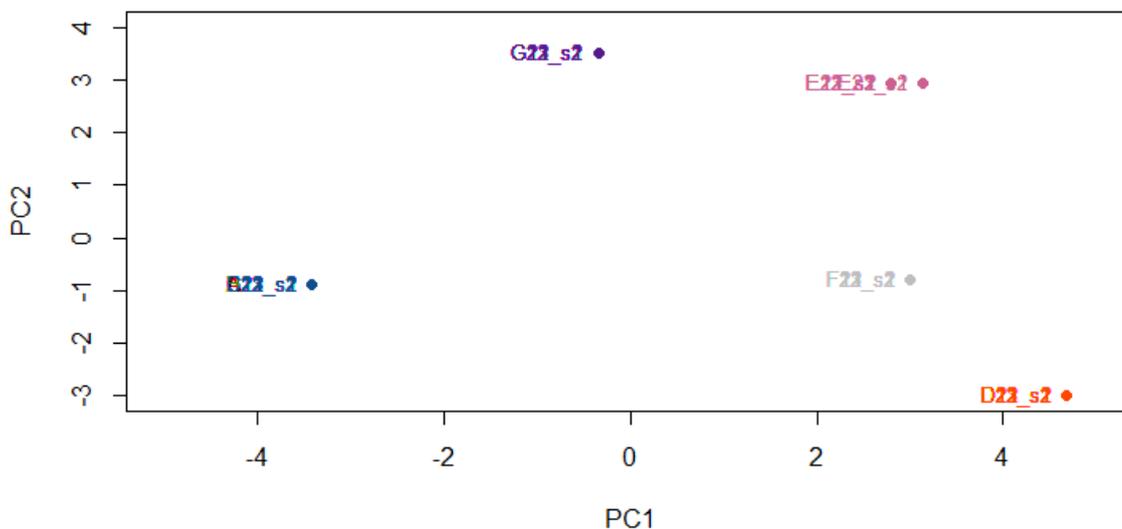


Figura 3.35 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 77,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, XRD e PLM. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.

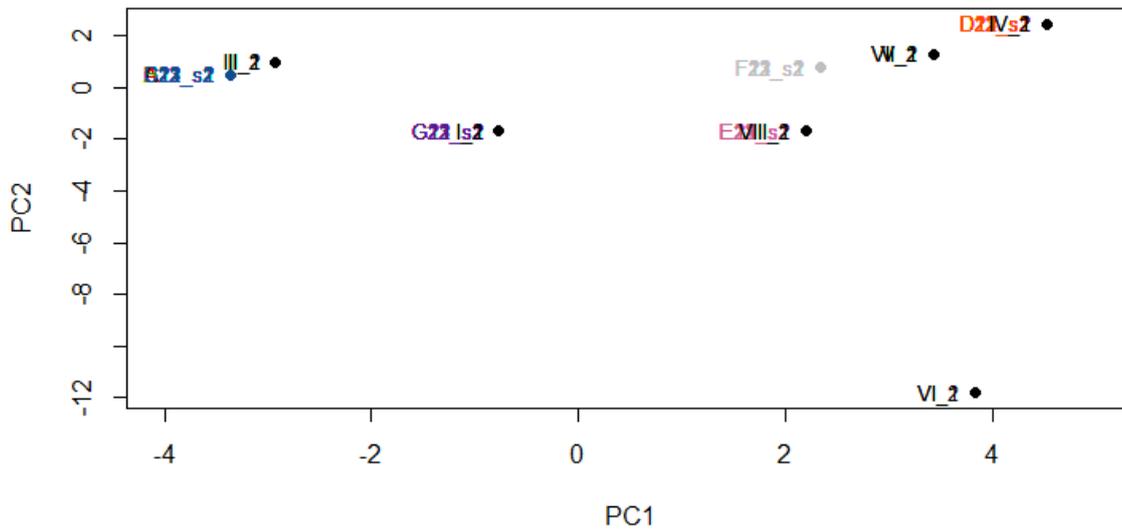


Figura 3.36 – Representação das 84 amostras das 7 marcas e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 71,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR, XRD e PLM. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto.

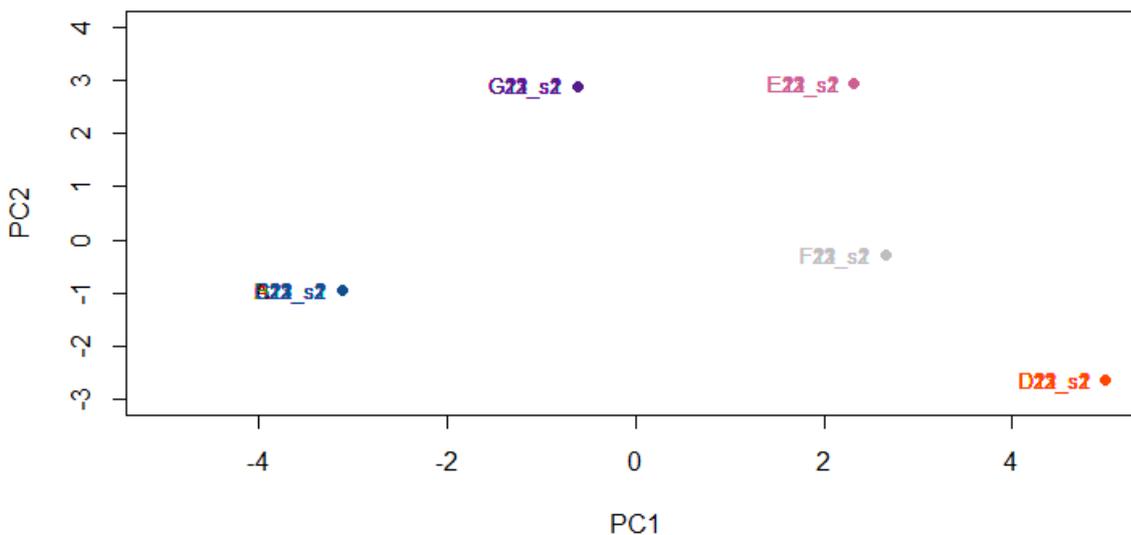


Figura 3.37 – Representação das 84 amostras no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 84,5 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR e XRD. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo.

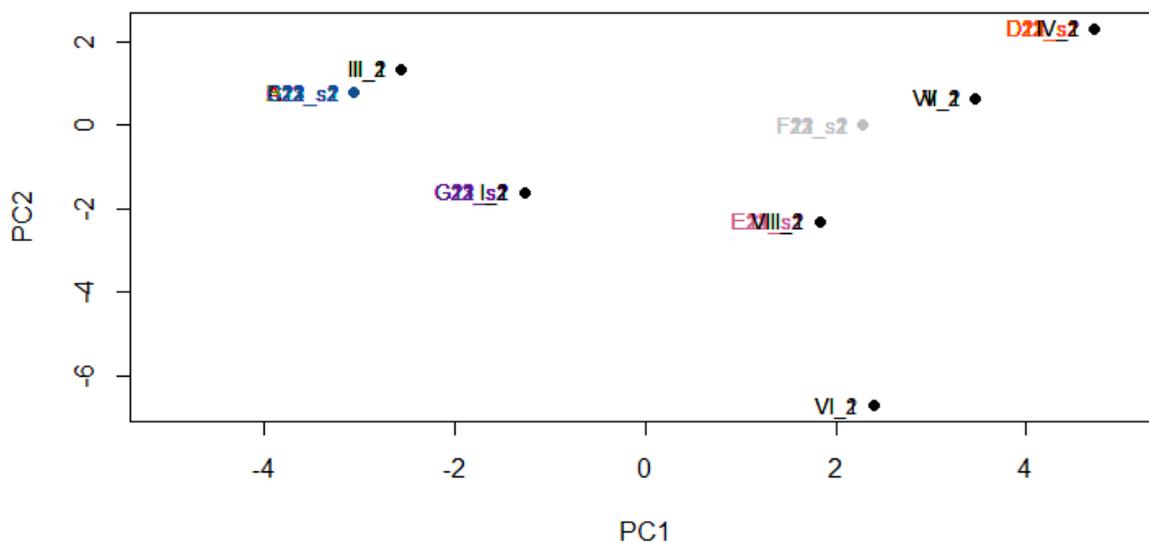


Figura 3.38 – Representação das 84 amostras e das 16 amostras das 8 amostras cegas no novo sistema de eixos definido pelas duas primeiras PCs (*scores*), que representam 74,1 % da variabilidade total, considerando os resultados obtidos por FTIR-ATR e XRD. As cores apresentadas para os vários objetos assumem a seguinte atribuição: marca A – vermelho; marca B – verde; marca C – azul; marca D – laranja; marca E – rosa; marca F – cinzento; marca G – roxo; amostras cegas - preto.

### 3.7.3. Random Forest

O RF consiste num algoritmo que permite o desenvolvimento de modelos de regressão e classificação, a partir de grandes conjuntos de dados, o que é bastante útil para estabelecer uma previsão com elevada precisão para amostras desconhecidas.

O *script* implementado para a realização do RF encontra-se apresentado no Anexo F.3. Neste caso, foram previamente considerados sete grupos, definidos tendo em conta o número e tipo de marcas estudadas, com o propósito de estabelecer um modelo de classificação e prever posteriormente a origem de cada amostra cega. Para tal, foram construídas duas tabelas de dados, uma contendo apenas os resultados obtidos para as oitenta e quatro amostras, *data\_rf*, a partir da qual foi realizada a validação cruzada e definido o modelo de classificação, e uma outra tabela com os resultados obtidos para as amostras cegas, *testset\_rf*, consistindo num conjunto de teste para estabelecer uma previsão. As variáveis consideradas são as mesmas que para os outros dois métodos anteriores.

A validação cruzada foi realizada para avaliar o desempenho do modelo e para otimizar os valores dos dois parâmetros mais importantes deste método, o número de variáveis e o número de árvores. O número de variáveis utilizado em cada nó foi definido pelo algoritmo como sendo cinco, coincidindo com o valor aproximado da raiz quadrada do número de variáveis ( $\sqrt{29} \approx 5,39$ ). Quanto ao número de árvores, o correspondente valor foi otimizado através de várias tentativas, cujos resultados obtidos se encontram apresentados na Tabela 3.18. Interpretando

esses resultados, aquele que permitiu obter um erro de teste igual a 0 %, foi um número de árvores igual ou superior a 50.

Ao realizar a mesma otimização a partir do erro de teste OOB, apresentada também na Tabela 3.18, verificou-se que não foi possível obter uma previsão com um erro de teste igual a 0 %. No entanto, uma boa previsão foi obtida para um número de árvores igual ou superior a 50, cujo erro de teste OOB foi de 1,19 %. Este erro é bastante pequeno e manteve-se constante para números de árvores superiores.

Tabela 3.18 – Resultados obtidos para o erro de teste obtido a partir da CV e do OOB em função do número de árvores considerado.

Número de árvores	Erro de teste da CV / %	Erro de teste OOB / %
10	1,19	21,43
20	1,19	9,52
30	1,19	8,33
40	1,19	5,95
50	0	1,19
60	0	1,19
70	0	1,19
80	0	1,19
100	0	1,19

Conseqüentemente, o modelo foi definido considerando um número de árvores igual a 50, a partir do qual os erros de teste, tendo em conta as duas abordagens, CV e OOB, foram de 0 % e 1,19%, respetivamente. Os resultados obtidos para o modelo de classificação encontram-se apresentados na Figura 3.39.

```
Call:
  randomForest(formula = groups ~ ., data = xi, ntree = 50, importance = TRUE)
  Type of random forest: classification
  Number of trees: 50
  No. of variables tried at each split: 5

  OOB estimate of error rate: 1.19%
  Confusion matrix:
    A  B  C  D  E  F  G class.error
A 11  0  1  0  0  0  0  0.08333333
B  0 12  0  0  0  0  0  0.00000000
C  0  0 12  0  0  0  0  0.00000000
D  0  0  0 12  0  0  0  0.00000000
E  0  0  0  0 12  0  0  0.00000000
F  0  0  0  0  0 12  0  0.00000000
G  0  0  0  0  0  0 12  0.00000000
```

Figura 3.39 – Resultados obtidos para o modelo de classificação estabelecido pelo RF, a partir do conjunto de dados correspondentes às 84 amostras analisadas das sete marcas diferentes.

Para a previsão da classificação das amostras cegas realizada através deste modelo foi obtida a correspondência apresentada na Tabela 3.19.

Tabela 3.19 – Previsões para a classificação das 8 amostras cegas através do modelo estabelecido pelo RF.

I_1	I_2	II_1	II_2	III_1	III_2	IV_1	IV_2	V_1	V_2	VI_1	VI_2	VII_1	VII_2	VIII_1	VIII_2
G	G	A	A	C	C	D	D	D	D	E	E	F	F	E	E

Através da análise desses resultados, foi possível precisar a origem das amostras cegas II e III, sendo que as amostras II\_1 e II\_2 foram atribuídas à marca A e as amostras III\_1 e III\_2 foram atribuídas à marca C. Estas conclusões já tinham sido determinadas anteriormente através da complementaridade dos resultados obtidos pelos métodos instrumentais de análise, mas a partir dos métodos HCA e PCA apenas foi possível concluir que essas amostras cegas poderiam consistir em sacos das marcas A, B ou C.

A amostra cega V foi identificada como consistindo num saco da marca D, o que acaba por estar de acordo com o que já foi verificado, ainda que corresponda a um saco dessa marca de um lote diferente.

Quanto à amostra cega VI, tendo em conta o conjunto de marcas estudadas para a definição do modelo de classificação, a previsão estabelecida considerou essa amostra como correspondendo a um saco da marca E. Este resultado não coincide com a realidade, pois essa amostra cega consiste num saco duma marca distinta daquelas apresentadas. Sugere-se que tal significa, apenas, que é mais semelhante aos sacos desta marca do que aos sacos das restantes marcas.

As previsões estabelecidas para as amostras cegas IV, VII e VIII mostraram-se concordantes com o esperado e com as conclusões retiradas a partir da HCA e PCA, ainda que a amostra VII não tenha sido claramente identificada através da PCA.

Este método permitiu obter uma melhor previsão do que a definida através dos métodos HCA e PCA, mas uma desvantagem está relacionada com o facto de as previsões serem estabelecidas apenas com base nas classes utilizadas para a construção do modelo, podendo conduzir a falsos positivos quando a amostra desconhecida que se pretende classificar não pertence a nenhum desses grupos. Isso constatou-se no caso da amostra cega VI, reforçando a importância da conjugação dos três métodos de análise estatística multivariada para a sua identificação.

Assim, considerando os parâmetros otimizados, o modelo estabelecido demonstrou ser um bom classificador para a obtenção de previsões precisas.

Quanto à importância de cada variável medida, esta está representada no gráfico da Figura 3.40. Essa importância é baseada na diminuição média da precisão das previsões das

amostras OOB quando uma determinada variável é excluída do modelo. Os resultados obtidos para essas diminuições encontram-se apresentados na Tabela F.3 do Anexo F.

Através da análise destes resultados, é verificado que, para todas as árvores consideradas no RF, a variável V21 é, de longe, a variável que assume uma maior importância, seguindo-se as variáveis V25 e V12. Estas variáveis correspondem à  $T_{c1}$  (onset), à percentagem de perda de massa da primeira etapa de degradação e ao sinal a  $19,1^\circ$  identificado por XRD, respetivamente. Isto leva a concluir que o método DSC foi aquele que teve um papel mais ativo na discriminação das amostras das diferentes marcas, bem como na previsão da origem das amostras cegas. Este fato também já tinha sido constatado anteriormente, quando foi realizada a interpretação dos resultados obtidos através de todos os métodos sem se recorrer à análise estatística.

Contrariamente, as variáveis V15 e V16 não assumem qualquer importância, uma vez que correspondem, respetivamente, aos sinais a cerca de  $27,7^\circ$  e  $28,1^\circ$ , identificados apenas nos difratogramas obtidos para a amostra cega VI, a qual se chegou à conclusão que corresponderá a um saco de plástico que não pertence ao conjunto de marcas estudado.

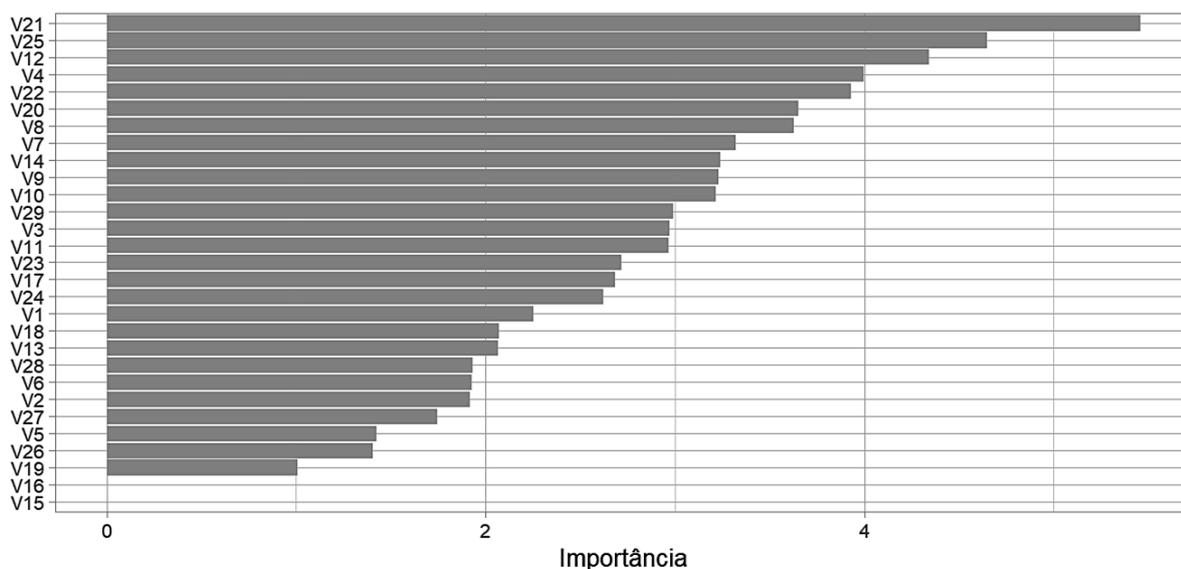


Figura 3.40 – Representação gráfica da importância de cada variável para a definição do modelo de classificação através do RF.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspetivas Futuras

---



## 4. Conclusões e Perspetivas Futuras

O papel da Química Forense no auxílio das investigações criminais tem-se tornado fundamental. Os problemas e situações de índole criminal, com os quais as ciências forenses têm de lidar, assumem uma complexidade crescente e desafiante.

O recurso a métodos analíticos de caracterização é cada vez mais frequente na resolução dessas questões. No caso de evidências poliméricas de interesse forense, tem sido apresentado um crescente número de métodos, os quais fornecem informação sobre a estrutura, formulação, microestrutura e morfologia dos materiais poliméricos. Um exemplo dessas evidências são os sacos ou filmes de plástico, cuja caracterização pode ser explorada na reconstrução da dinâmica dos crimes em que estão envolvidos.

O presente projeto teve como principal objetivo a caracterização e discriminação de um conjunto de sacos de plástico, provenientes de sete marcas diferentes, com a finalidade de avaliar o grau de variabilidade dentro de cada marca e entre marcas, tendo em conta que esses materiais poliméricos são produzidos em massa e variações nos parâmetros utilizados no seu processo de manufatura podem influenciar a estrutura e as propriedades do material obtido.

O procedimento de discriminação aplicado foi descrito com base numa abordagem multidisciplinar, a qual envolveu um conjunto de métodos instrumentais de análise, FTIR-ATR, DSC, TGA, XRD e PLM, que, na sua maioria, são não-destrutivos, requerem pequenas quantidades de amostra, não necessitam de uma etapa de preparação das mesmas e são de fácil aplicação. Isso é essencial do ponto de vista forense, dado que permite que a integridade das amostras tidas como provas forenses seja mantida, permite obter resultados facilmente interpretáveis e é aplicável em situações em que são encontrados apenas fragmentos ou sacos de plástico incompletos.

Recorreu-se também a métodos de análise estatística multivariada, tais como a HCA, PCA e RF, os quais demonstraram ser fundamentais para uma análise comparativa entre os sacos de plástico. Ao nível forense, isso pode ser utilizado para reduzir o número de possíveis origens de amostras desconhecidas e para ajudar no desenvolvimento de pistas numa investigação criminal.

Através da complementaridade da informação obtida neste trabalho, foi possível discriminar os sacos de plástico do conjunto de marcas analisadas. O método que se demonstrou mais eficiente para essa discriminação foi o DSC, dado que permitiu discriminar os sacos das marcas A, B e C através dos resultados obtidos para as  $T_c$  (*onset*), o que não foi possível através dos outros métodos. As características resultantes da manufatura dos sacos de plástico, examinadas através da PLM, também demonstraram ser um poderoso meio para a discriminação, bem como os difratogramas obtidos através da XRD revelaram um conjunto de sinais, correspondentes a aditivos, com um elevado potencial discriminatório. Consequentemente, estes métodos podem ser considerados eficientes complementos para as abordagens convencionais, como é o caso da

FTIR-ATR, quando uma caracterização mais detalhada é necessária. A TGA foi um dos métodos menos eficazes para a discriminação.

A combinação dos métodos de análise estatística permitiu melhorar significativamente a interpretação dos resultados, fornecendo uma visão espacial dos mesmos. Através da HCA e PCA foram identificados e definidos 5 grupos distintos entre o conjunto de amostras analisadas, sendo um deles formado pelas amostras das marcas A, B e C, e cada um dos restantes pelas amostras das marcas D, E, F e G, respetivamente. O RF permitiu estabelecer um bom modelo de classificação com base no conjunto dos sacos de plástico previamente caracterizados, com um erro de teste para a CV de 0 % e um erro de teste OOB de 1,19%, considerando um número de árvores igual a 50.

Nos resultados obtidos para todos os métodos, à exceção da PLM, foram detetados sinais característicos que sugeriram que o conjunto de sacos analisado era constituído por uma matriz polimérica de PE. Adicionalmente, através da DSC e XRD concluiu-se que os sacos das marcas A, B, C e G poderão ser formados por HDPE, enquanto que os sacos das restantes marcas poderão consistir numa mistura de LDPE e LLDPE. Comparando com a composição descrita nas caixas de cada marca, as conclusões impostas para as marcas A e G estão de acordo com o esperado, bem como para a marca E, ainda que nas caixas desta marca é apenas mencionada a presença de LDPE. Para as restantes marcas é apenas descrito que os sacos são compostos por PE.

Para além da matriz polimérica, também foram identificados alguns aditivos nos sacos de plástico. Através do método FTIR-ATR, foi detetada a presença de carbonato de cálcio nos sacos das marcas A, B e C, e de oleamida nos sacos das marcas D, E e F. Por TGA e XRD, o carbonato de cálcio foi concordantemente identificado nos sacos das marcas A, B e C. Por XRD, foi identificado o talco nos sacos das marcas A, B, C, D e F.

Relativamente à determinação da origem das amostras cegas estudadas, esta foi realizada com sucesso através da complementaridade dos resultados obtidos por todos os métodos analíticos, sendo que, mais uma vez, a DSC demonstrou ser o método de eleição para essa finalidade. As previsões alcançadas através da HCA e da PCA não permitiram identificar indubitavelmente todas as amostras cegas. Por outro lado, essa identificação foi possível através do RF, o que permite concluir que este é um bom método para construir modelos de classificação.

O estudo realizado no decorrer deste projeto demonstrou que os sacos de plástico têm características físicas e químicas suficientes que proporcionam uma grande quantidade de informação útil para estabelecer uma discriminação entre sacos de marcas diferentes, obtidos a partir de diferentes fabricantes e que foram, eventualmente, sujeitos a diferentes processos de manufatura, bem como para determinar a origem de sacos desconhecidos.

Como perspetivas futuras, propõe-se a análise e caracterização de um maior número de sacos e caixas dentro de cada marca para aumentar a repetibilidade dos resultados, bem como de um maior número de marcas, de modo a alargar a gama de comparações. O estudo de diferentes lotes para cada marca também poderá ser realizado com o objetivo de analisar a variabilidade entre

lotes. Poderá também ser criada uma base de dados de sacos de plástico com o conjunto de resultados obtidos através de um conjunto extenso de métodos de análise, a qual deve abordar o maior número possível de marcas diferentes. Uma base de dados constitui um recurso relevante aquando de uma investigação forense, auxiliando na identificação de um saco de plástico, ou parte dele, de origem desconhecida, essencialmente quando não existe nenhum saco ou conjunto de sacos para uma comparação direta.



## Referências

---



1. V. Causin, *Polymers on the Crime Scene: Forensic Analysis of Polymeric Trace Evidence*, **2015**, Springer International Publishing.
2. R. Saferstein, *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*, **2014**, Pearson Education.
3. W.J. Tilstone, K.A. Savage, L.A. Clark, *Forensic Science: An Encyclopedia of History, Methods, and Techniques*, **2006**, ABC-CLIO.
4. S.H. James, J.J. Nordby, *Forensic Science: An Introduction to Scientific and Investigative Techniques*, **2009**, CRC Press/Taylor & Francis Group.
5. V. Causin, *Polymers on the crime scene: How can analytical chemistry help to exploit the information from these mute witnesses?*, *Analytical Methods*, 2 (**2010**) 792.
6. S. Bell, *Forensic Chemistry: Pearson New International Edition*, **2013**, Pearson Education Limited.
7. V. Causin, C. Marega, P. Carresi, S. Schiavone, A. Marigo, *A quantitative differentiation method for plastic bags by infrared spectroscopy, thickness measurement and differential scanning calorimetry for tracing the source of illegal drugs*, *Forensic Science International*, 164 (**2006**) 148.
8. T. Hashimoto, D.G. Howitt, D.P. Land, F.A. Tulleners, F.A. Springer, S. Wang, *Morphological and spectroscopic measurements of plastic bags for the purpose of discrimination*, *Journal of Forensic Sciences*, 52 (**2007**) 1082.
9. T. Hashimoto, M. Mizuhata, *Discrimination of transparent polyethylene films based on identification of inorganic antiblocking agents*, *Journal of Forensic Sciences*, 57 (**2012**) 744.
10. K.W. Chan, G.H. Tan, R.C.S. Wong, *Forensic Applications of IR Spectral Data at Macro and Micro Levels: A Study on Plastic Packages*, *Spectroscopy Letters*, 44 (**2011**) 440.
11. Y.H.Y. Sim, A.C.W. Koh, S.M. Lim, S.Y. Yew, *Snap-lock bags with red band: A study of manufacturing characteristics, thermal and chemical properties*, *Forensic Science International*, 255 (**2015**) 50.
12. V. Causin, C. Marega, P. Carresi, S. Schiavone, A. Marigo, *A quantitative differentiation method for plastic bags by wide angle X-ray diffraction for tracing the source of illegal drugs*, *Forensic Science International*, 168 (**2007**) 37.
13. C.E. Carraher, *Introduction to Polymer Chemistry*, **2012**, CRC Press.
14. A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, **2012**, Springer New York.
15. J.M.G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, **2007**, CRC Press.
16. D.I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, **2002**, Cambridge University Press.
17. A.B. Strong, *Plastics: Materials and Processing*, **2006**, Pearson Prentice Hall.
18. L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, **2015**, Wiley.

19. C. Moreta, M.T. Tena, *Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry*, Journal of Chromatography, A, 1414 (2015) 77.
20. J.C.J. Bart, *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*, 2005, Wiley.
21. M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives*, 2007, CRC Press.
22. C. Vasile, M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*, 2005, Rapra Technology Limited.
23. J. Zięba-Palus, R. Borusiewicz, *Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes*, Journal of Molecular Structure, 792 (2006) 286.
24. J.M. Milczarek, J. Zięba-Palus, *Examination of spray paints on plasters by the use of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for forensic purposes*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86 (2009) 252.
25. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, P. Carresi, V. Della Guardia, S. Schiavone, *A method based on thermogravimetry/differential scanning calorimetry for the forensic differentiation of latex gloves*, Forensic Science International, 188 (2009) 57.
26. E. Taylor, J.F. Carter, J.C. Hill, C. Morton, N.N. Daeid, R. Sleeman, *Stable isotope ratio mass spectrometry and physical comparison for the forensic examination of grip-seal plastic bags*, Forensic Science International, 177 (2008) 214.
27. C.R. Dockery, A.R. Stefan, A.A. Nieuwland, S.N. Roberson, B.M. Baguley, J.E. Hendrix, S.L. Morgan, *Automated extraction of direct, reactive, and vat dyes from cellulosic fibers for forensic analysis by capillary electrophoresis*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 394 (2009) 2095.
28. L.D. Spence, A.T. Baker, J.P. Byrne, *Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15 (2000) 813.
29. I. Deconinck, C. Latkoczy, D. Günther, F. Govaert, F. Vanhaecke, *Capabilities of laser ablation—inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) element analysis of car paints for forensic purposes*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21 (2006) 279.
30. A. Sarkar, S.K. Aggarwal, D. Alamelu, *Laser induced breakdown spectroscopy for rapid identification of different types of paper for forensic application*, Analytical Methods, 2 (2010) 32.
31. K.H. Cochran, J.A. Barry, D.C. Muddiman, D. Hinks, *Direct analysis of textile fabrics and dyes using infrared matrix-assisted laser desorption electrospray ionization mass spectrometry*, Analytical Chemistry, 85 (2012) 831.
32. V. Causin, R. Casamassima, C. Marega, P. Maida, S. Schiavone, A. Marigo, A. Villari, *The Discrimination Potential of Ultraviolet-Visible Spectrophotometry, Thin Layer*

- Chromatography, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Forensic Analysis of Black and Blue Ballpoint Inks*, Journal of Forensic Sciences, 53 (2008) 1468.
33. L.M. Petrick, T.A. Wilson, R.W. Fawcett, *High-Performance Liquid Chromatography–Ultraviolet–Visible Spectroscopy–Electrospray Ionization Mass Spectrometry Method for Acrylic and Polyester Forensic Fiber Dye Analysis*, Journal of Forensic Sciences, 51 (2006) 771.
34. Y. Kumooka, *Discrimination of rubber-based pressure sensitive adhesives by size exclusion chromatography*, Forensic Science International, 171 (2007) 5.
35. S. Al-AbdulRazzak, E.A. Lofgren, S.A. Jabarin, *End-group determination in poly (ethylene terephthalate) by infrared spectroscopy*, Polymer International, 51 (2002) 174.
36. T. Sundell, H. Fagerholm, H. Crozier, *Isotacticity determination of polypropylene using FT-Raman spectroscopy*, Polymer, 37 (1996) 3227.
37. E. Caro, E. Comas, *Polyethylene comonomer characterization by using FTIR and a multivariate classification technique*, Talanta, 163 (2017) 48.
38. L. Yang, P. Thomas, B. Stuart, *Discrimination of thermally treated low density polyethylenes using DSC and principal component analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 108 (2012) 445.
39. V. Causin, C. Marega, G. Guzzini, A. Marigo, *Forensic analysis of poly (ethylene terephthalate) fibers by infrared spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 58 (2004) 1272.
40. S.S. Cherukupalli, A.A. Ogale, *Online measurements of crystallinity using Raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low-density polyethylene*, Polymer Engineering & Science, 44 (2004) 1484.
41. M. Mauri, L. Mauri, V. Causin, R. Simonutti, *A method based on time domain nuclear magnetic resonance for the forensic differentiation of latex gloves*, Analytical Methods, 3 (2011) 1802.
42. J.M. Smith, *Forensic examination of pressure sensitive tape*, Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis, (2007) 291.
43. S.W. Holman, T.F. Emmett, M.D. Cole, *A quantitative assessment of the chemical variation in food grade polyethylene cling film, a common wrapping material for illicit drugs, using attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy*, Analytical Methods, 4 (2012) 1667.
44. T.N. Moorthyl, N.H.B. Yacob, *A study on the microscopic characteristics in heat seals in plastic bags and their stability for application during forensic comparison*, Journal of the Indian Academy of Forensic Sciences, 42 (2010) 19.
45. D.J. Kaczerwaski, *Thermoplastic bag and method of forming the same*, 1988, Google Patents.

46. PackagingKnowledge, *Plastic Bags*, disponível em [http://www.packagingknowledge.com/plastic\\_bags.asp#product\\_histroy](http://www.packagingknowledge.com/plastic_bags.asp#product_histroy), última consulta: 22-01-2017.
47. D.A. Castle, B. Gibbins, P.S. Hamer, *Physical methods for examining and comparing transparent plastic bags and cling films*, Journal of the Forensic Science Society, 34 (1994) 61.
48. J.S. Trent, J.C. Pawloski, R.R. Dawkins, *Plastic bags and zippers manufactured of a polymeric material containing inorganic filler*, 2009, Google Patents.
49. H.B. Wilfong, *Gusseted bags with a tab*, 2014, Google Patents.
50. J.C. Marrelli, *Method of manufacturing foamed polyethylene films and related products*, 2008, Google Patents.
51. R. Sugita, K. Sasagawa, S. Suzuki, *Illegal route estimation of the seized illicit drug, methamphetamine, by the comparison of striation marks on plastic packaging films*, Journal of Forensic Sciences, 54 (2009) 1341.
52. J.C. Pinto, R. Balaban, C.M. Finzi-Quintao, K.M. Novack, A.C. Bernardes-Silva, *Identification of Biodegradable and Oxo-Biodegradable Plastic Bags Samples Composition*, Macromolecular Symposia, 367 (2016) 9.
53. H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2004, Wiley.
54. R. Borusiewicz, R. Kowalski, *Volatile organic compounds in polyethylene bags - A forensic perspective*, Forensic Science International, 266 (2016) 462.
55. G. Wypych, *Handbook of Polymers*, 2016, Elsevier Science.
56. D.A. Harbourne, *Manufacture of film from partially crosslinked polyethylene*, 1980, Google Patents.
57. Y. Itaba, K. Saito, J. Tabuchi, M. Yoshizawa, *Oriented polyethylene film and method of manufacture*, 1989, Google Patents.
58. A. Benítez, J.J. Sánchez, M.L. Arnal, A.J. Müller, O. Rodríguez, G. Morales, *Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive*, Polymer Degradation and Stability, 98 (2013) 490.
59. A. Corti, S. Muniyasamy, M. Vitali, S.H. Imam, E. Chiellini, *Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation*, Polymer Degradation and Stability, 95 (2010) 1106.
60. L. Burman, A.C. Albertsson, *Chromatographic fingerprinting – A tool for classification and for predicting the degradation state of degradable polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, 89 (2005) 50.
61. P.N. Khanam, M.A.A. AlMaadeed, *Processing and characterization of polyethylene-based composites*, Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science, 1 (2015) 63.

62. J. Hughes, R. Shanks, F. Cerezo, *Characterisation of the comonomer composition and distribution of copolymers using chemometric techniques*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76 (2004) 1069.
63. A. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*, 2000, Taylor & Francis.
64. B.K. Sharma, B.R. Moser, K.E. Vermillion, K.M. Doll, N. Rajagopalan, *Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags*, Fuel Processing Technology, 122 (2014) 79.
65. A. Boborodea, A. Brookes, *Characterization of polyethylene type, density and molecular weight by coupling an agilent GC with the agilent PL-GPC 220 High Temperature GPC Triple Detection*, in *Materials Analysis 2015*, Agilent Technologies: Agilent Application Note 5991-6354EN.
66. T. Tsukame, Y. Ehara, Y. Shimizu, M. Kutsuzawa, H. Saitoh, Y. Shibasaki, *Characterization of microstructure of polyethylenes by differential scanning calorimetry*, Thermochimica Acta, 299 (1997) 27.
67. T.N. Moorthy, H. Harun, *Study on extrusion mark pattern in transparent plastic bags and its stability while establishing origin of plastic bags during forensic investigation*, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 2 (2013) 7141.
68. F. Hannay, *Rigid Plastics Packaging: Materials, Processes and Applications*, 2002, Smithers Rapra Publishing.
69. M. Kiliñç, *Processing and characterization of poly(ethylene terephthalate) based composites*, in *Department of Chemical Engineering 2014*, Graduate School of Natural and Applied Sciences - Middle East Technical University.
70. J.R. Hollowell, *Plastic bag and method of manufacture*, 1976, Google Patents.
71. J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, *Polyethylene characterization by FTIR*, Polymer Testing, 21 (2002) 557.
72. T. Tsukame, M. Kutsuzawa, H. Sekine, H. Saitoh, Y. Shibasaki, *Identification of polyethylene by differential scanning calorimetry - Application to forensic science*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 57 (1999) 847.
73. U. Simmross, R. Fischer, F. Düwel, U. Müller, *Quantitative determination of cadmium in polyethylene using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 358 (1997) 541.
74. B. Suart, *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*, 2004, John Wiley & Sons, Ltd.
75. S. Mukherjee, A. Gowen, *A review of recent trends in polymer characterization using non-destructive vibrational spectroscopic modalities and chemical imaging*, Analytica Chimica Acta, 895 (2015) 12.

76. J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of analytical chemistry, (2006).
77. *FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)*, 2005, PerkinElmer Technical Note 007024B\_01.
78. J.M. Chalmers, R.J. Meier, *Molecular Characterization and Analysis of Polymers*, 2008, Elsevier Science.
79. L. Barbeș, C. Rădulescu, C. Stihi, *ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials*, Romanian Reports in Physics, 66 (2014) 765.
80. J.L. Koenig, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, 2001, Rapra Technology.
81. J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009, Wiley.
82. A. Gregorova, *Application of differential scanning calorimetry to the characterization of biopolymers*, 2013, INTECH.
83. P. Gill, T.T. Moghadam, B. Ranjbar, *Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience*, Journal of Biomolecular Techniques, 21 (2010) 167.
84. D.Q.M. Craig, M. Reading, *Thermal Analysis of Pharmaceuticals*, 2007, CRC Press.
85. C. Schick, *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395 (2009) 1589.
86. R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L.P. Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis*, Thermochimica Acta, 331 (1999) 93.
87. W.J. Sichina, *Characterization of Polymers Using TGA*, 2011, PerkinElmer Application Note 009908\_01.
88. *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, disponível em <http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec14/4.html>, última consulta: 28-03-2017.
89. B. Fultz, J. Howe, *Diffraction and the X-ray powder diffractometer*, em *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 2013, Springer. 1.
90. M. Birkholz, *Thin film analysis by X-ray scattering*, 2006, John Wiley & Sons.
91. C. De Rosa, F. Auriemma, *Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals*, 2013, Wiley.
92. D.F. Rendle, *X-ray diffraction in forensic science*, The Rigaku Journal, 19 (2003) 11.
93. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, R. Casamassima, G. Peluso, L. Ripani, *Forensic differentiation of paper by X-ray diffraction and infrared spectroscopy*, Forensic Science International, 197 (2010) 70.
94. L. Sawyer, D. Grubb, G.F. Meyers, *Polymer Microscopy*, 2008, Springer New York.
95. R.A. Carlton, *Polarized light microscopy*, 2011, Springer.

96. T. Scharf, *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*, **2007**, Wiley.
97. J.L.G.F.S.C. Pereira, *Caracterização e Validação de Métodos Analíticos*, **2008**, Universidade de Coimbra.
98. J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, **2010**, Prentice Hall/Pearson.
99. S.C.R. Ferreira, *Análise multivariada sobre bases de dados criminais*, **2012**, Universidade de Coimbra: Coimbra.
100. M. Otto, *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, **2016**, Wiley.
101. L. Mutihac, R. Mutihac, *Mining in chemometrics*, *Analytica Chimica Acta*, 612 (**2008**) 1.
102. K. Varmuza, P. Filzmoser, *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, **2016**, CRC Press.
103. T.F.G.G. Cova, *Aplicações em quimiometria. Do diagnóstico médico à ciétiometria*, **2011**, Universidade de Coimbra: Coimbra.
104. F.S.L. Borba, R.S.J. Honorato, A., *Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks*, *Forensic Science International*, 249 (**2015**) 73.
105. J. Bonetti, L. Quarino, *Comparative forensic soil analysis of New Jersey State Parks using a combination of simple techniques with multivariate statistics*, *Journal of Forensic Sciences*, 59 (**2014**) 627.
106. S. Kim, D. Yoon, D.K. Lee, C. Yoon, S. Kim, *<sup>1</sup>H-NMR with Multivariate Analysis for Automobile Lubricant Comparison*, *Journal of Forensic Sciences*, 62 (**2017**) 1033.
107. C.R. Appoloni, F.L. Melquiades, *Portable XRF and principal component analysis for bill characterization in forensic science*, *Applied Radiation and Isotopes*, 85 (**2014**) 92.
108. T.F.G.G. Cova, J.L.G.F.S.C. Pereira, A.A.C.C. Pais, *Is standard multivariate analysis sufficient in clinical and epidemiological studies?*, *Journal of biomedical informatics*, 46 (**2013**) 75.
109. I.H. Witten, E. Frank, M.A. Hall, C.J. Pal, *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques*, **2016**, Elsevier Science.
110. M. Mohri, A. Rostamizadeh, A. Talwalkar, *Foundations of Machine Learning*, **2012**, MIT Press.
111. V. Rodriguez-Galiano, M. Sanchez-Castillo, M. Chica-Olmo, M. Chica-Rivas, *Machine learning predictive models for mineral prospectivity: An evaluation of neural networks, random forest, regression trees and support vector machines*, *Ore Geology Reviews*, 71 (**2015**) 804.
112. R. Díaz-Uriarte, S.A. De Andres, *Gene selection and classification of microarray data using random forest*, *BMC Bioinformatics*, 7 (**2006**) 3.

113. A. Statnikov, L. Wang, C.F. Aliferis, *A comprehensive comparison of random forests and support vector machines for microarray-based cancer classification*, BMC Bioinformatics, 9 (2008) 319.
114. A. Puissant, S. Rougier, A. Stumpf, *Object-oriented mapping of urban trees using Random Forest classifiers*, International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation, 26 (2014) 235.
115. G.M. Downs, J.M. Barnard, *Clustering methods and their uses in computational chemistry*, Reviews in Computational Chemistry, 18 (2002) 1.
116. M.J. Adams, *Chemometrics and Statistics: Multivariate Classification Techniques*, 2005, Elsevier: Australia.
117. J.A.S. Almeida, L.M.S. Barbosa, A.A.C.C. Pais, S.J. Formosinho, *Improving hierarchical cluster analysis: A new method with outlier detection and automatic clustering*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 87 (2007) 208.
118. M. Mauri, M.K. Dibbanti, M. Calzavara, L. Mauri, R. Simonutti, V. Causin, *Time domain nuclear magnetic resonance: a key complementary technique for the forensic differentiation of foam traces*, Analytical Methods, 5 (2013) 4336.
119. T. Davies, T. Fearn, *Back to basics: the principles of principal component analysis*, Spectroscopy Europe, 16 (2004) 20.
120. G. James, D. Witten, T. Hastie, R. Tibshirani, *An Introduction to Statistical Learning*, 2013, Springer.
121. S.W. Bruun, A. Kohler, I. Adt, G.D. Sockalingum, M. Manfait, H. Martens, *Correcting Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infrared Spectra for Water Vapor and Carbon Dioxide*, Applied Spectroscopy, 60 (2006) 1029.
122. H. Rajandas, S. Parimannan, K. Sathasivam, M. Ravichandran, L.S. Yin, *A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation*, Polymer Testing, 31 (2012) 1094.
123. S.O. Adeosun, M.A. Usman, E.I. Akpan, W.I. Dibia, *Characterization of LDPE Reinforced with Calcium Carbonate–Fly Ash Hybrid Filler*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2 (2014) 334.
124. S.D. Cifruluk, *High pressure mid-infrared studies of calcium carbonate*, American Mineralogist, 55 (1970) 815.
125. H. Cao, X. Wu, Z. Chang, W. Li, B. Dong, Q. Jin, *Infrared spectra analysis of O-H on aggregate structure formation of oleamide in sulfuric acid solution*, Separation and Purification Technology, 145 (2015) 98.
126. M.C. Cheng, Y.B. Ker, T.H. Yu, L.Y. Lin, R.Y. Peng, C.H. Peng, *Chemical synthesis of 9(Z)-octadecenamide and its hypolipidemic effect: a bioactive agent found in the essential oil of mountain celery seeds*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58 (2010) 1502.

127. T. Kaneshiro, R.F. Vesonder, R.E. Peterson, D. Weisleder, M.O. Bagby, *9(Z)-Octadecenamide and fatty amides by Bacillus megaterium (B-3437) conversion of oleic acid*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 71 (1994) 491.
128. M. Sajwan, S.K. Aggarwal, R.B. Singh, *Forensic characterization of HDPE pipes by DSC*, Forensic Science International, 175 (2008) 130.
129. P. Rizzarelli, M. Rapisarda, S. Perna, E.F. Mirabella, S. La Carta, C. Puglisi, G. Valenti, *Determination of polyethylene in biodegradable polymer blends and in compostable carrier bags by Py-GC/MS and TGA*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 117 (2016) 72.
130. N. Kiran, E. Ekinci, C.E. Snape, *Recycling of plastic wastes via pyrolysis*, Resources, Conservation and Recycling, 29 (2000) 273.
131. N. Parvin, S. Ullah, F. Mina, A. Gafur, *Structures and mechanical properties of talc and carbon black reinforced high density polyethylene composites: effects of organic and inorganic fillers*, Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 37 (2013) 11.
132. A. Buzarovska, G. Bogoeva-Gaceva, R. Fajgar, *Effect of the talc filler on structural, water vapor barrier and mechanical properties of poly (lactic acid) composites*, Journal of Polymer Engineering, 36 (2016) 181.
133. A. Coghlan, *A Little Book of R for Multivariate Analysis*, Wellcome Trust Sanger Institute, Cambridge, UK, (2017).
134. G.K. Kanji, *100 Statistical Tests*, 2006, SAGE Publications.



# Anexos

---



## **Anexo A – Resultados obtidos por FTIR-ATR**

---



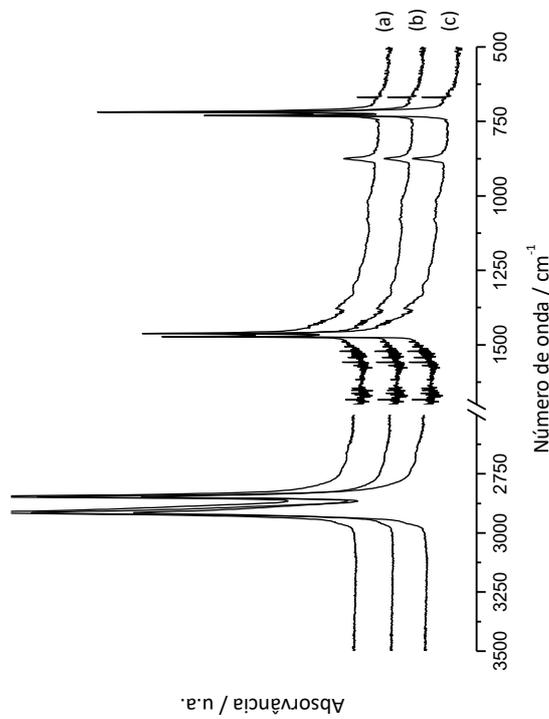


Figura A.1 – Espetros de infravermelho das amostras (a) A11\_s2, (b) A12\_s2 e (c) A13\_s2.

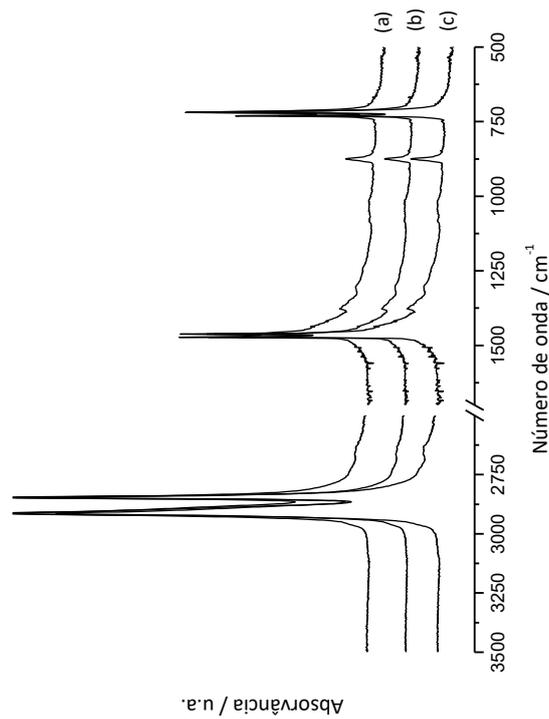


Figura A.3 – Espetros de infravermelho das amostras (a) A21\_s2, (b) A22\_s2 e (c) A23\_s2.

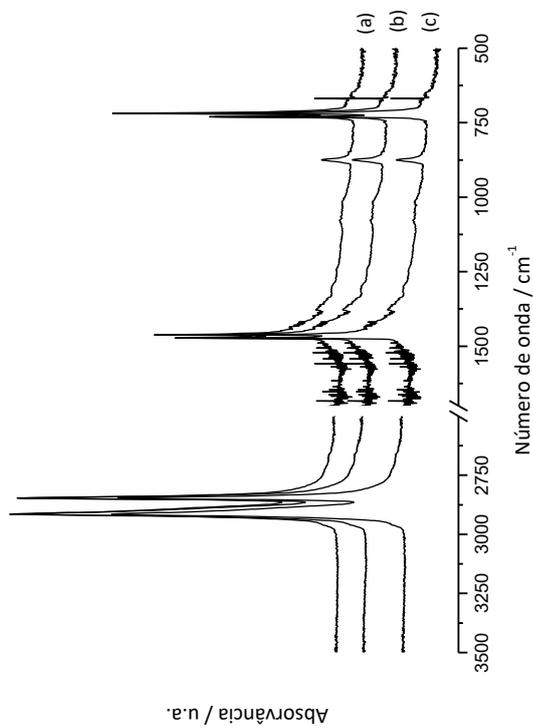


Figura A.2 – Espetros de infravermelho das amostras (a) A21\_s1, (b) A22\_s1 e (c) A23\_s1.

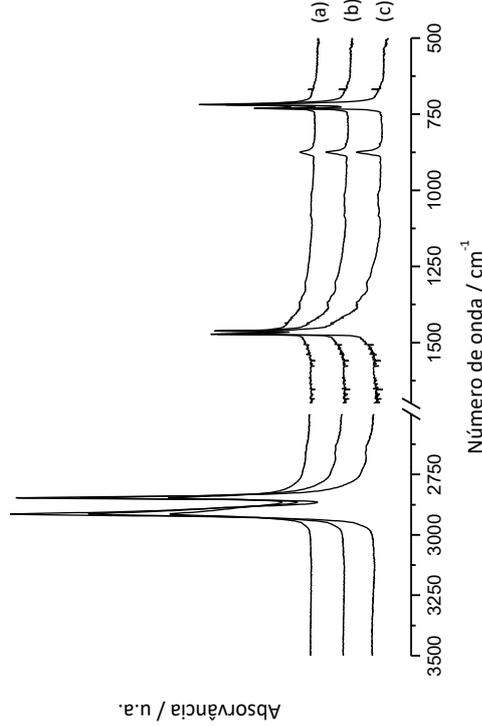


Figura A.4 – Espetros de infravermelho das amostras (a) B11\_s1, (b) B12\_s1 e (c) B13\_s1.

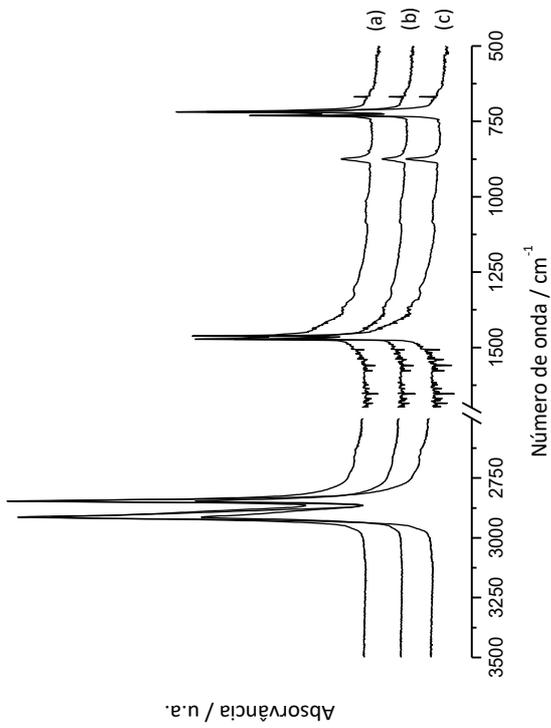


Figura A.5 – Espetros de infravermelho das amostras (a) B11\_s2, (b) B12\_s2 e (c) B13\_s2.

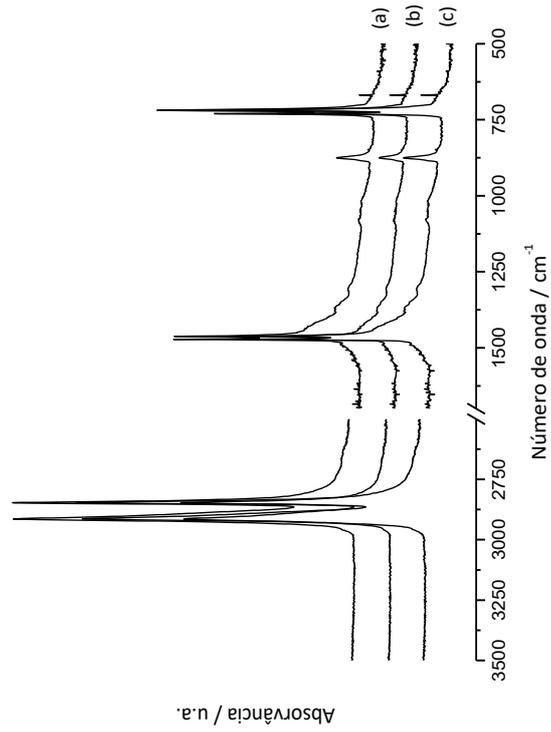


Figura A.7 – Espetros de infravermelho das amostras (a) B21\_s2, (b) B22\_s2 e (c) B23\_s2.

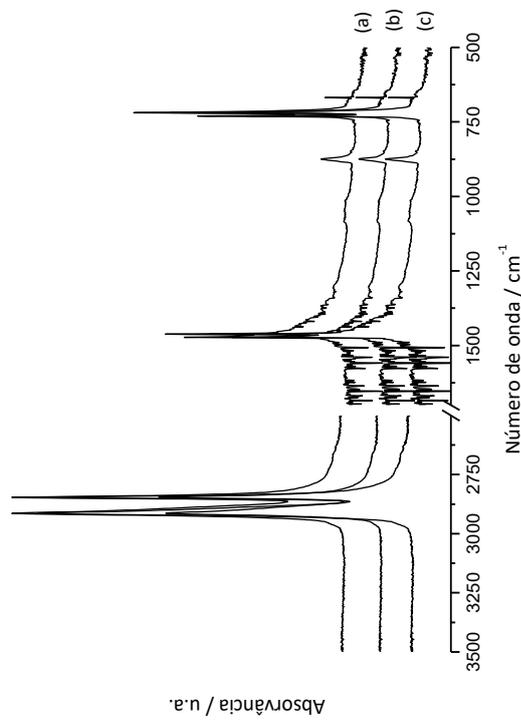


Figura A.6 – Espetros de infravermelho das amostras (a) B21\_s1, (b) B22\_s1 e (c) B23\_s1.

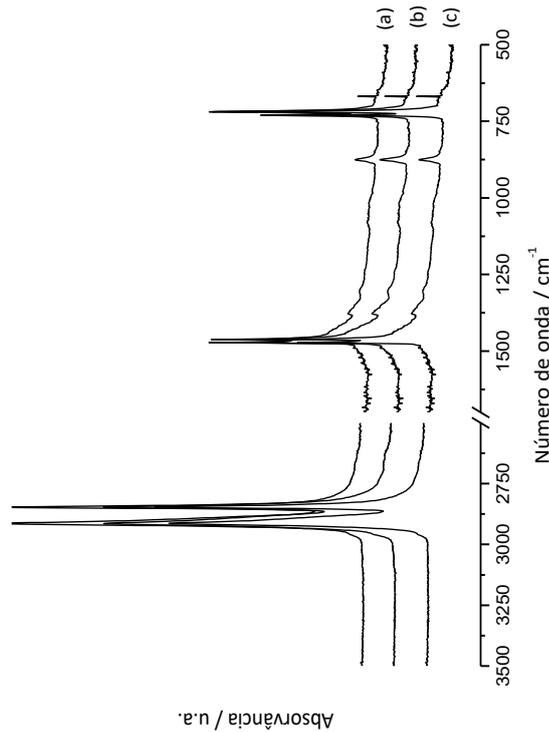


Figura A.8 – Espetros de infravermelho das amostras (a) C11\_s1, (b) C12\_s1 e (c) C13\_s1.

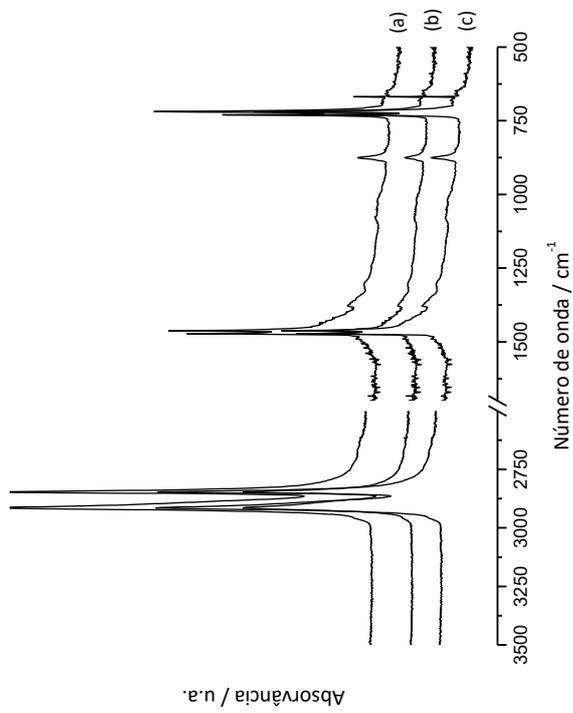


Figura A.9 – Espetros de infravermelho das amostras (a) C11\_s2, (b) C12\_s2 e (c) C13\_s2.

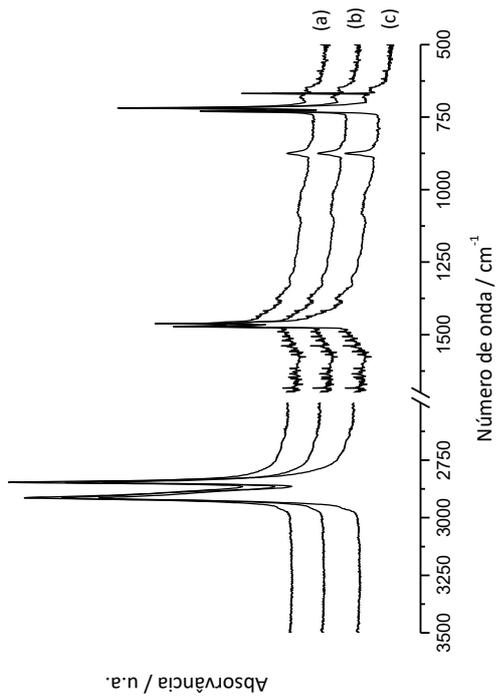


Figura A.11 – Espetros de infravermelho das amostras (a) C21\_s2, (b) C22\_s2 e (c) C23\_s2.

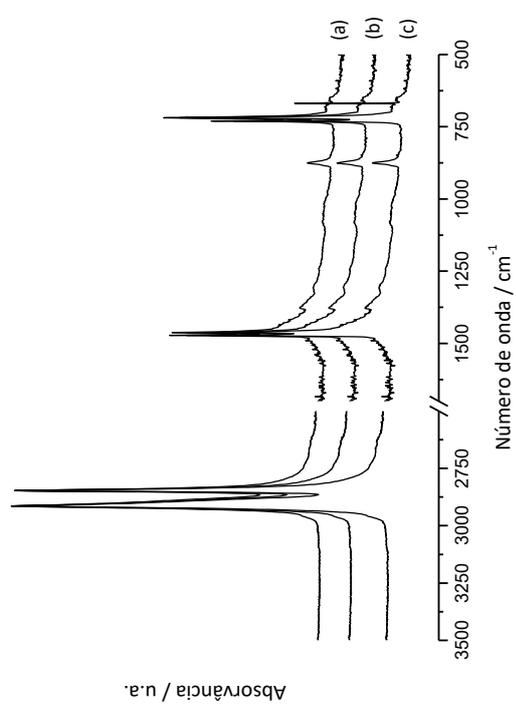


Figura A.10 – Espetros de infravermelho das amostras (a) C21\_s1, (b) C22\_s1 e (c) C23\_s1.

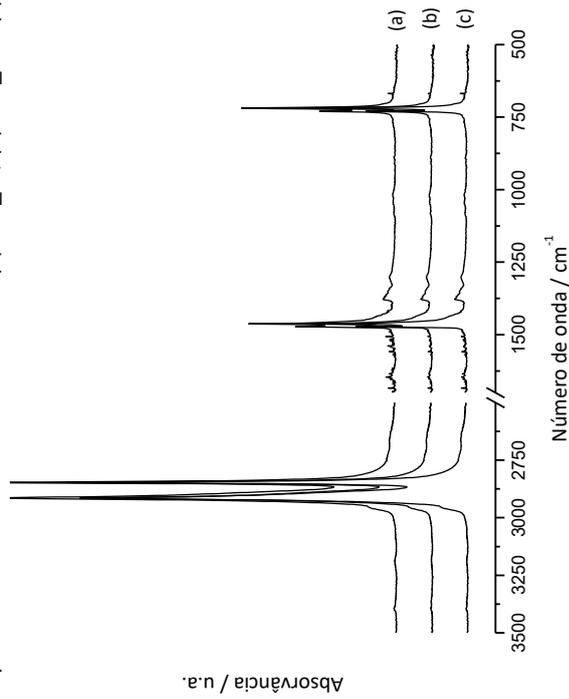


Figura A.12 – Espetros de infravermelho das amostras (a) D11\_s2, (b) D12\_s2 e (c) D13\_s2.

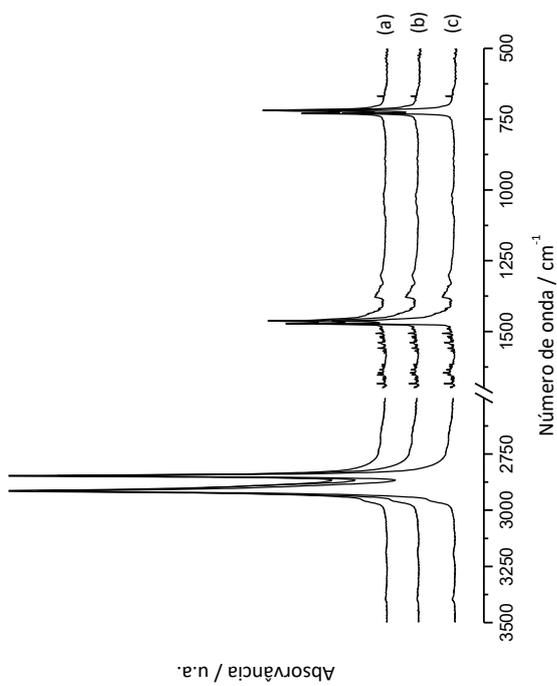


Figura A.13 – Espetros de infravermelho das amostras (a) D21\_s1, (b) D22\_s1 e (c) D23\_s1.

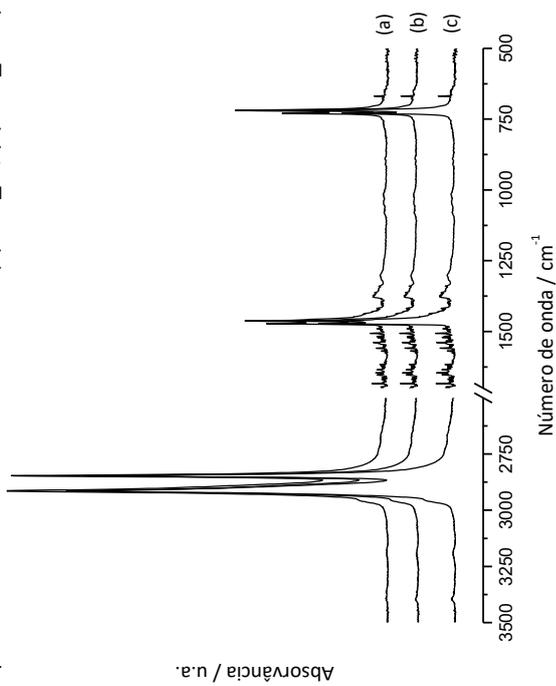


Figura A.14 – Espetros de infravermelho das amostras (a) D21\_s2, (b) D22\_s2 e (c) D23\_s2.

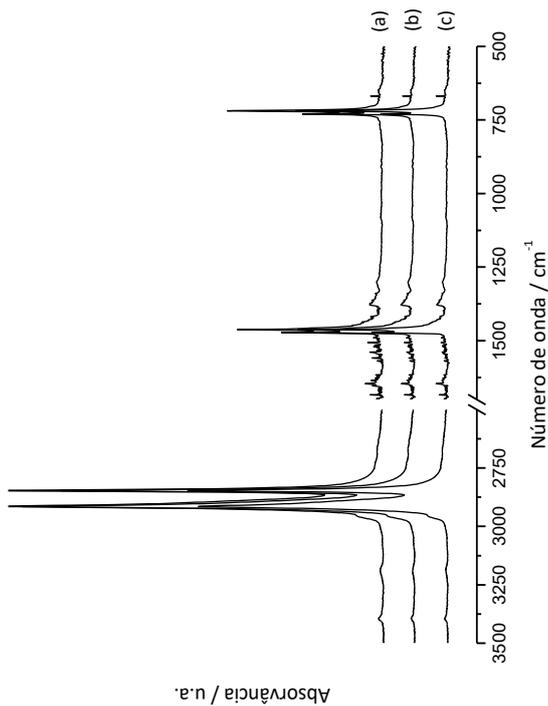


Figura A.15 – Espetros de infravermelho das amostras (a) E11\_s1, (b) E12\_s1 e (c) E13\_s1.

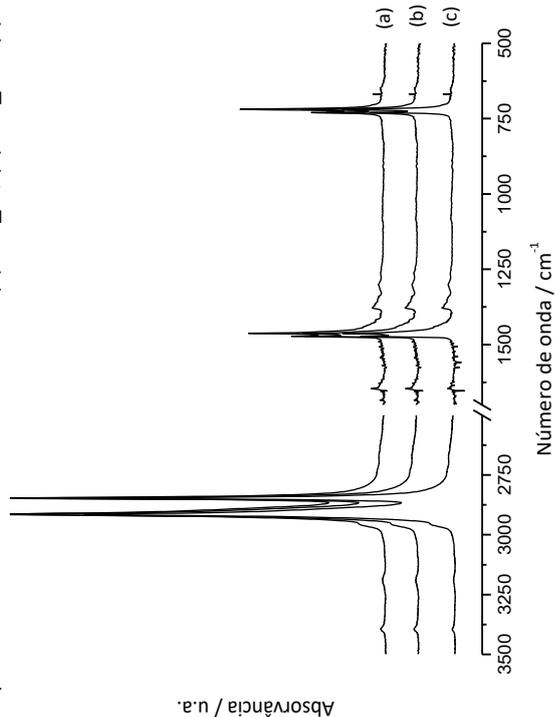


Figura A.16 – Espetros de infravermelho das amostras (a) E11\_s2, (b) E12\_s2 e (c) E13\_s2.

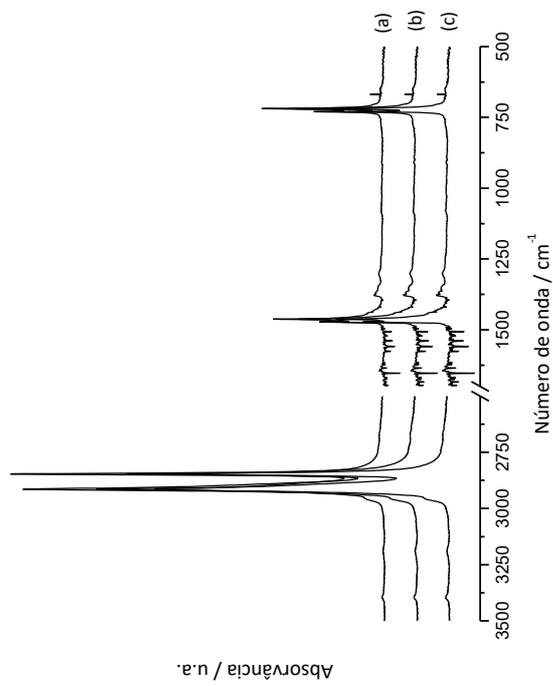


Figura A.17 – Espetros de infravermelho das amostras (a) E21\_s1, (b) E22\_s1 e (c) E23\_s1.

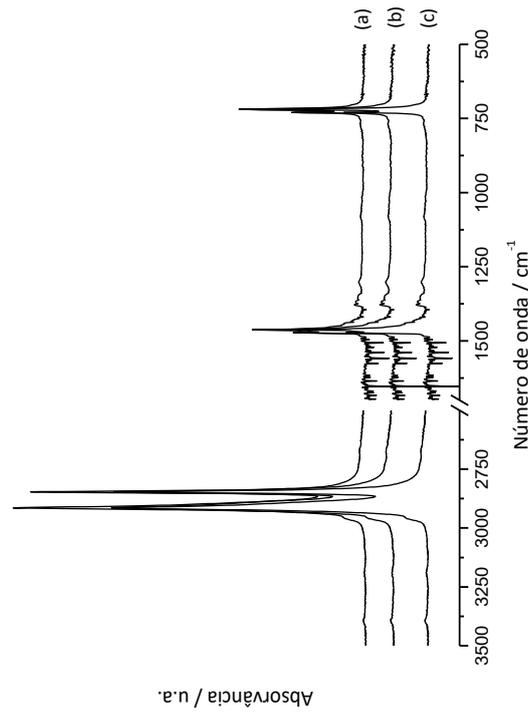


Figura A.19 – Espetros de infravermelho das amostras (a) F11\_s1, (b) F12\_s1 e (c) F13\_s1.

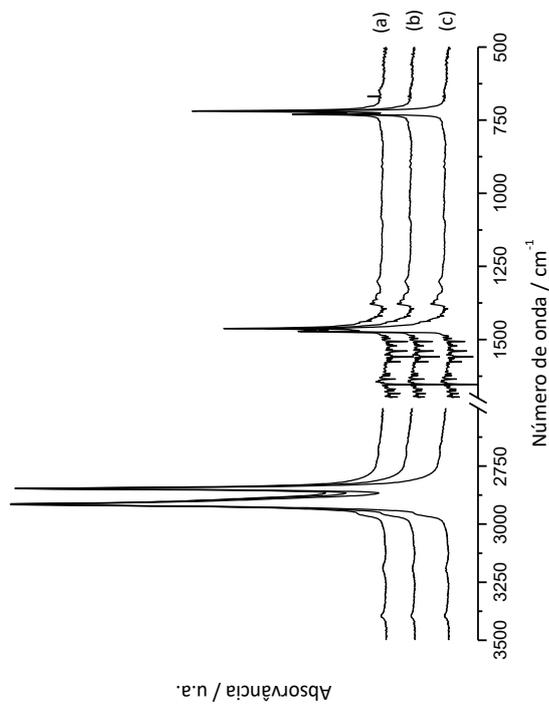


Figura A.18 – Espetros de infravermelho das amostras (a) E21\_s2, (b) E22\_s2 e (c) E23\_s2.

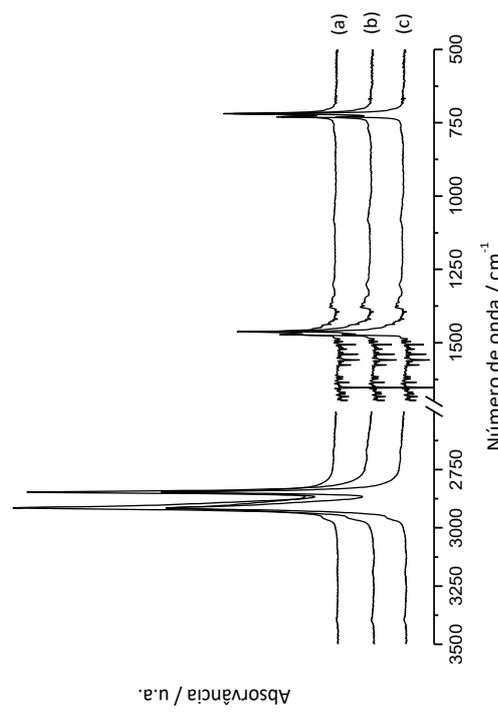


Figura A.20 – Espetros de infravermelho das amostras (a) F11\_s2, (b) F12\_s2 e (c) F13\_s2.

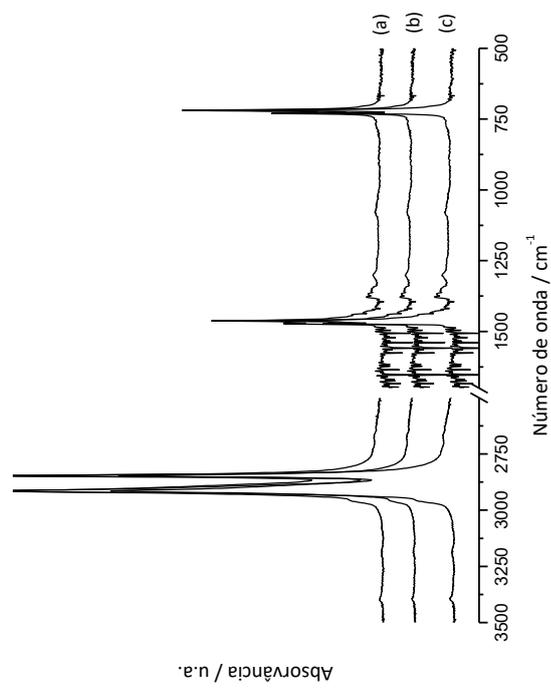


Figura A.21 – Espetros de infravermelho das amostras (a) F21\_s1, (b) F22\_s1 e (c) F23\_s1.

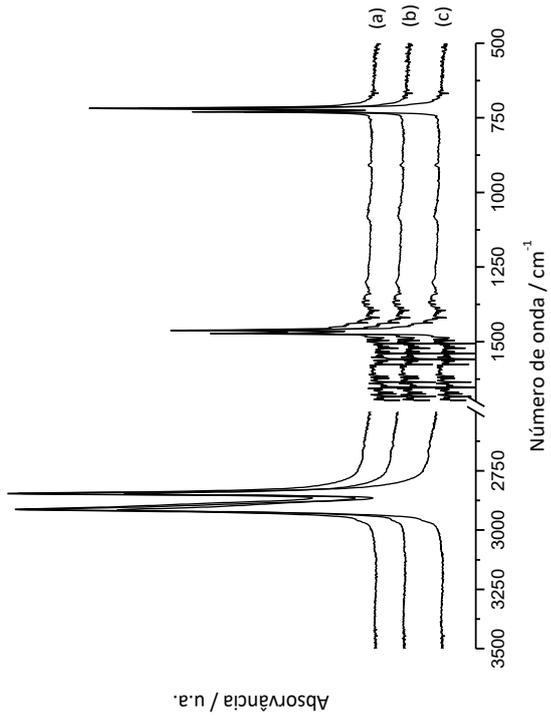


Figura A.23 – Espetros de infravermelho das amostras (a) G11\_s2, (b) G12\_s2 e (c) G13\_s2.

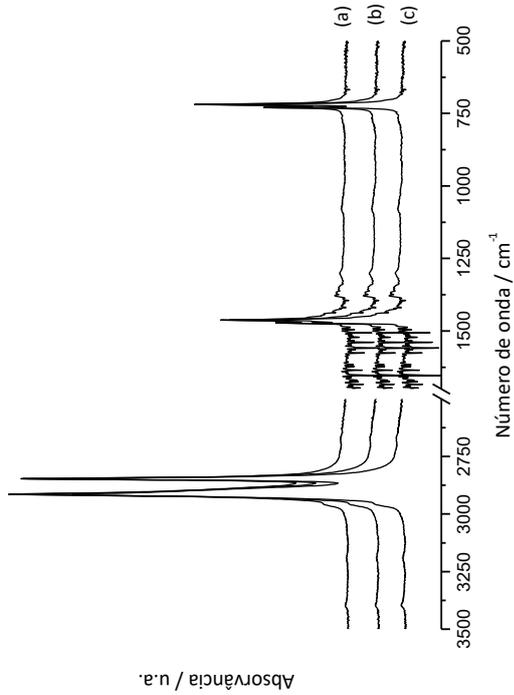


Figura A.22 – Espetros de infravermelho das amostras (a) F21\_s2, (b) F22\_s2 e (c) F23\_s2.

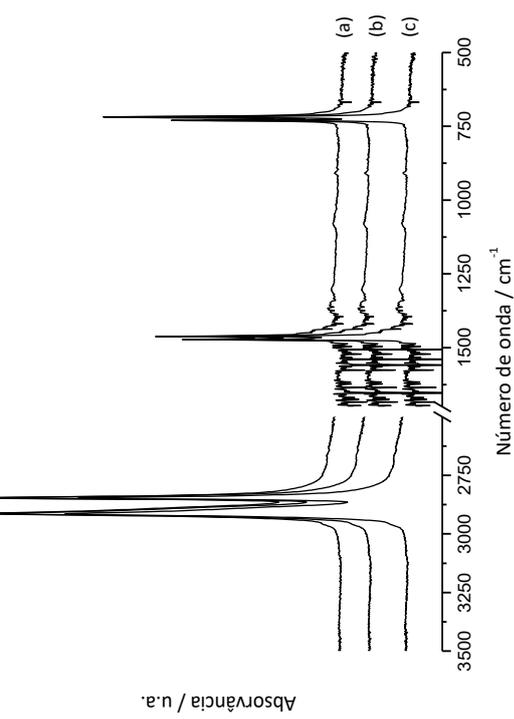


Figura A.24 – Espetros de infravermelho das amostras (a) G21\_s1, (b) G22\_s1 e (c) G23\_s1.

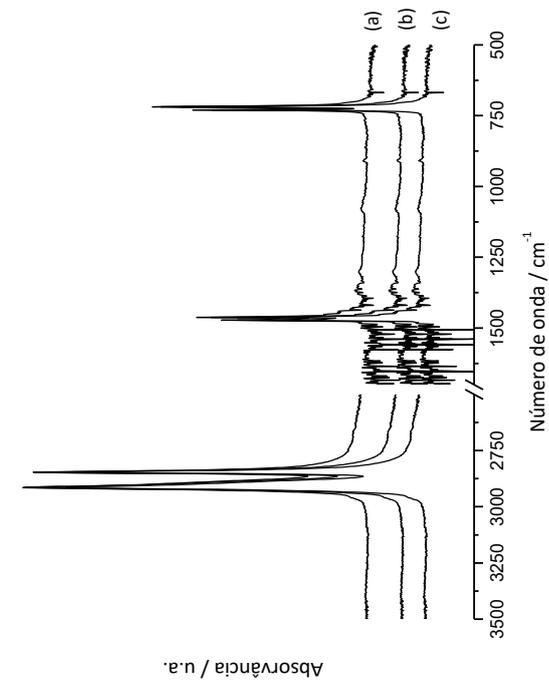


Figura A.25 – Espetros de infravermelho das amostras (a) G21\_s2, (b) G22\_s2 e (c) G23\_s2.

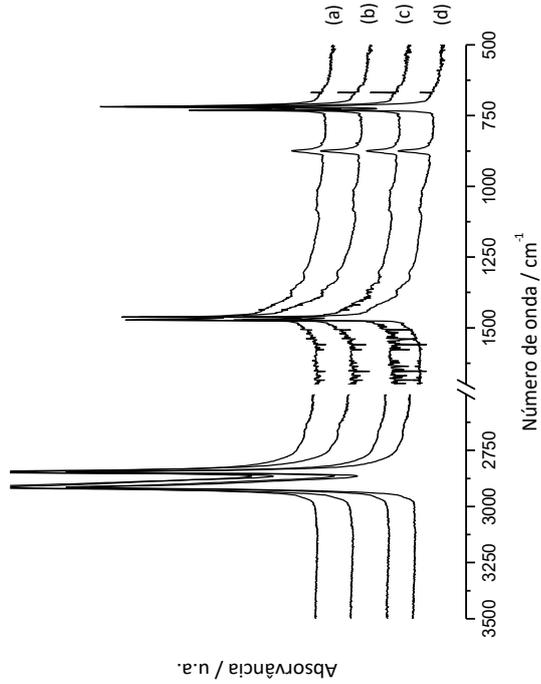


Figura A.26 – Espetros de infravermelho das amostras (a) B11\_s1, (b) B11\_s2, (c) B21\_s1 e (d) B21\_s2.

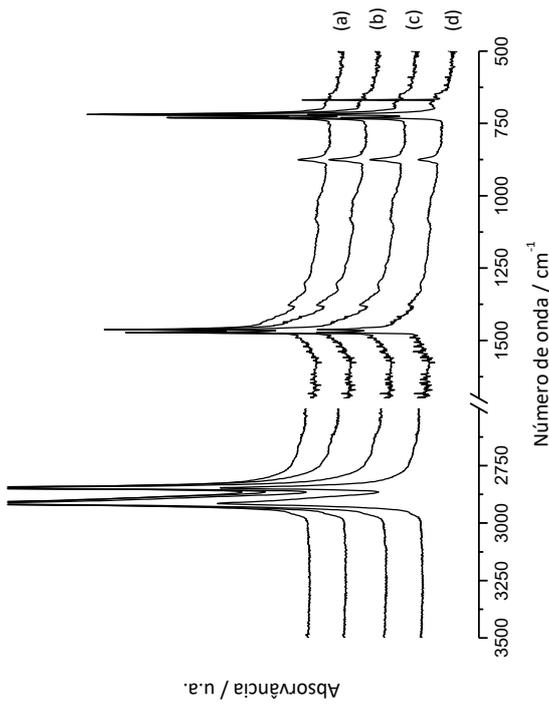


Figura A.27 – Espetros de infravermelho das amostras (a) C11\_s1, (b) C11\_s2, (c) C21\_s1 e (d) C21\_s2.

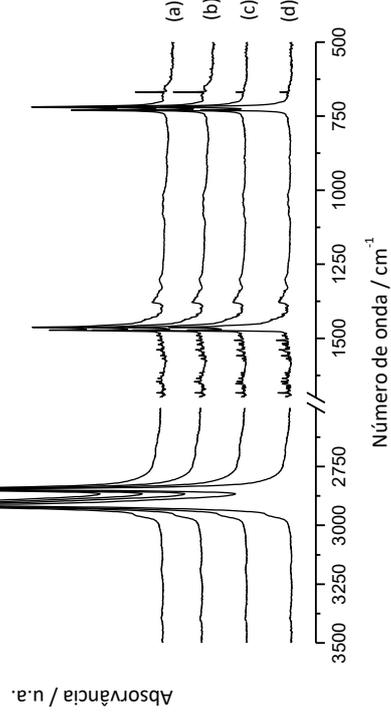


Figura A.28 – Espetros de infravermelho das amostras (a) D11\_s1, (b) D11\_s2, (c) D21\_s1 e (d) D21\_s2.

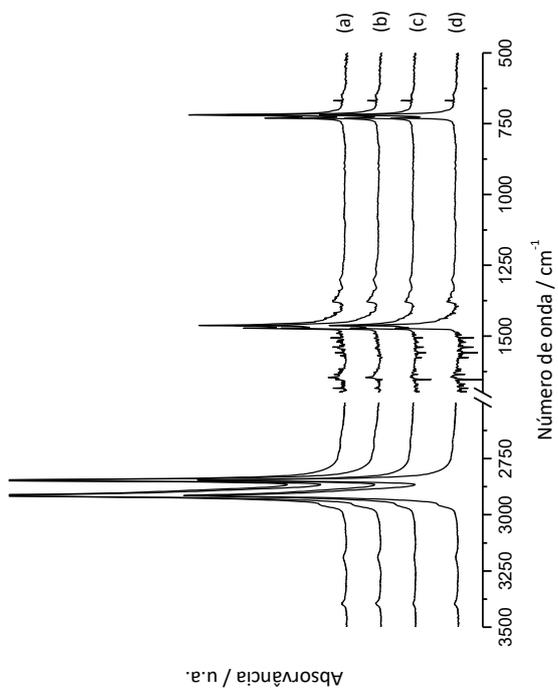


Figura A.29 – Espectros de infravermelho das amostras (a) E11\_s1, (b) E11\_s2, (c) E21\_s1 e (d) E21\_s2.

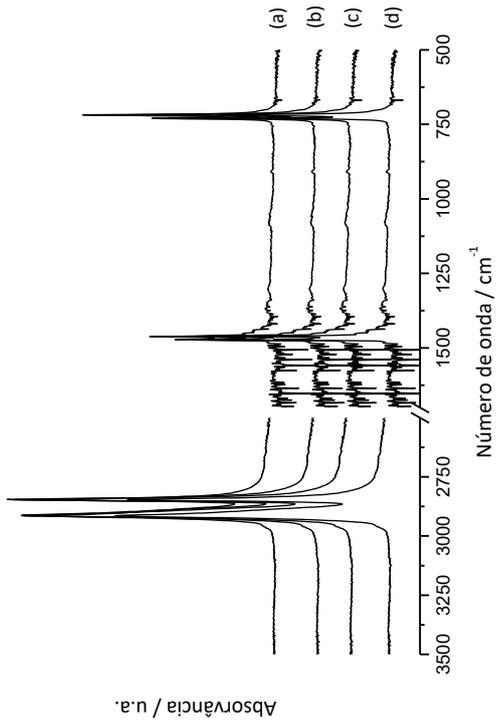


Figura A.31 – Espectros de infravermelho das amostras (a) G11\_s1, (b) G11\_s2, (c) G21\_s1 e (d) G21\_s2.

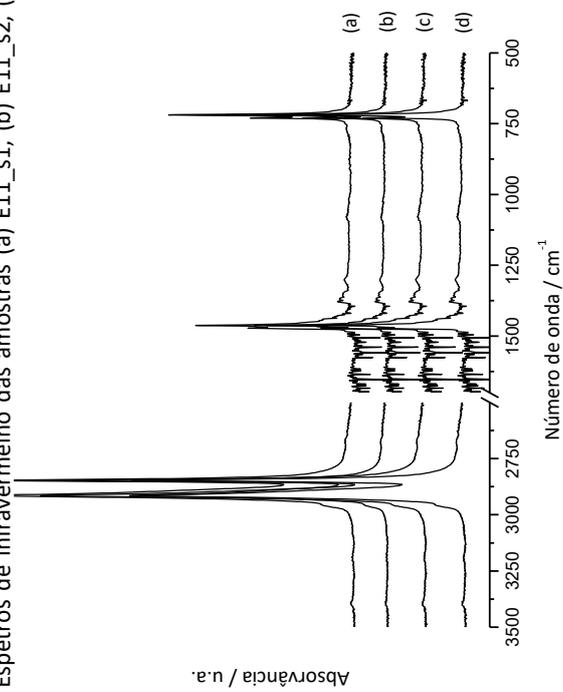


Figura A.30 – Espectros de infravermelho das amostras (a) F11\_s1, (b) F11\_s2, (c) F21\_s1 e (d) F21\_s2.

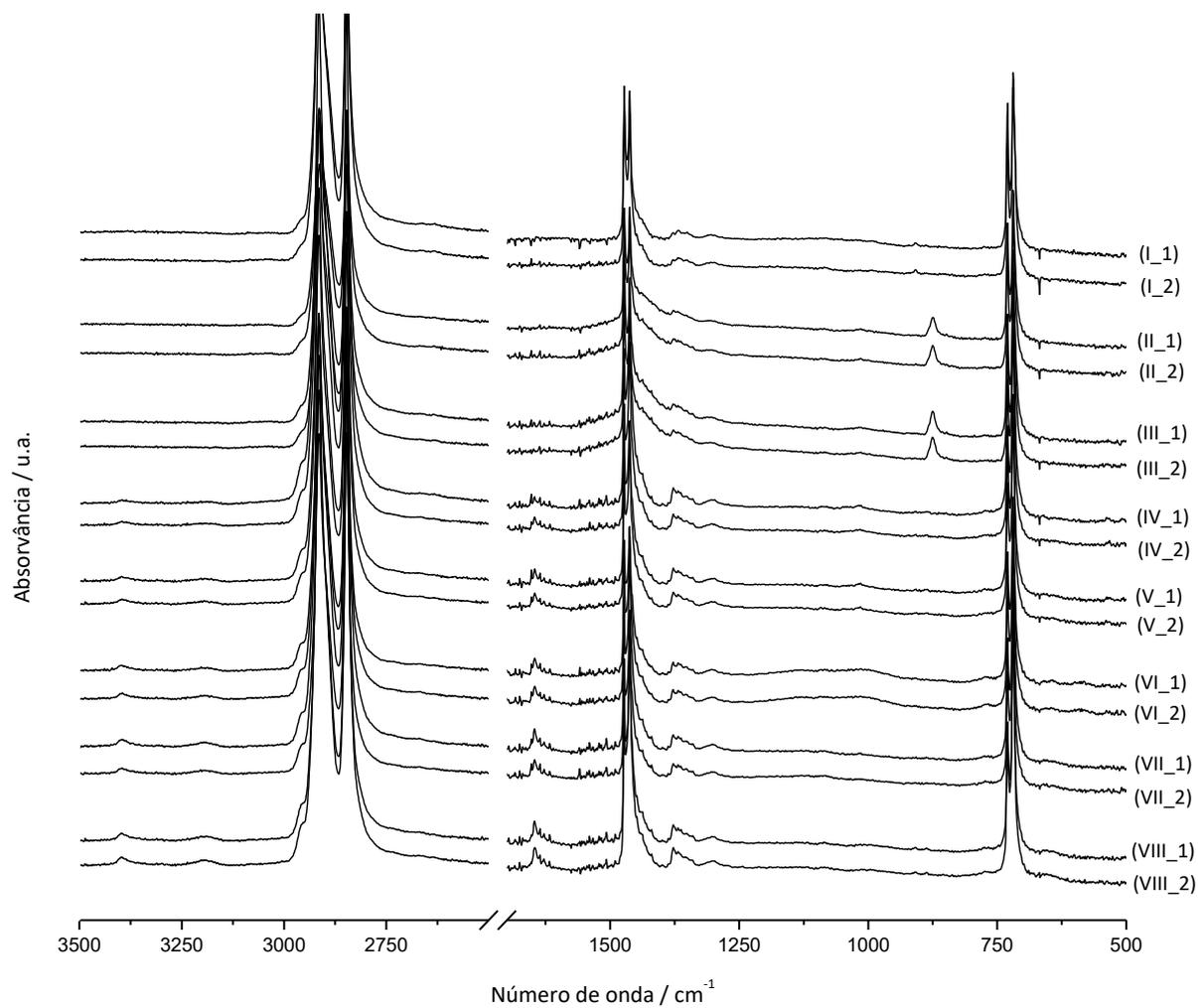


Figura A.32 – Espectros de infravermelho obtidos para as amostras cegas I\_1, I\_2, II\_1, II\_2, III\_1, III\_2, IV\_1, IV\_2, V\_1, V\_2, VI\_1, VI\_2, VII\_1, VII\_2, VIII\_1 e VIII\_2.



## **Anexo B – Resultados obtidos por DSC**

---



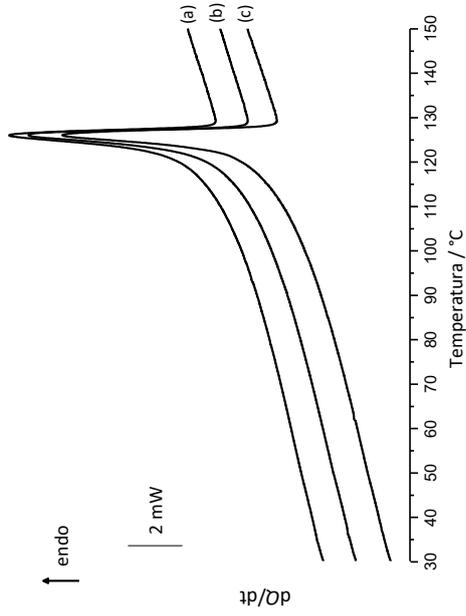


Figura B.1 – Curvas de DSC das amostras (a) A11\_s2, (b) A12\_s2 e (c) A13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

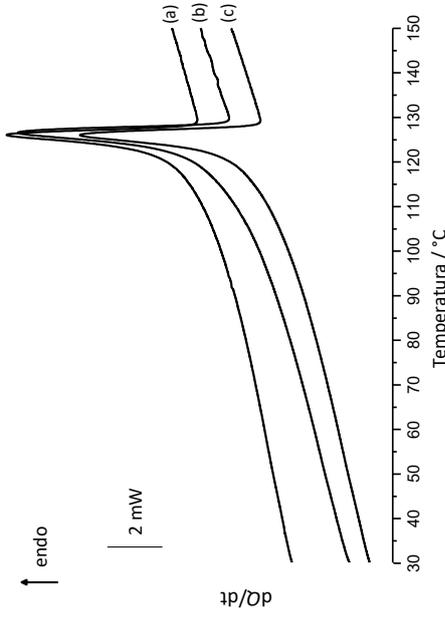


Figura B.3 – Curvas de DSC das amostras (a) A21\_s1, (b) A22\_s1 e (c) A23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

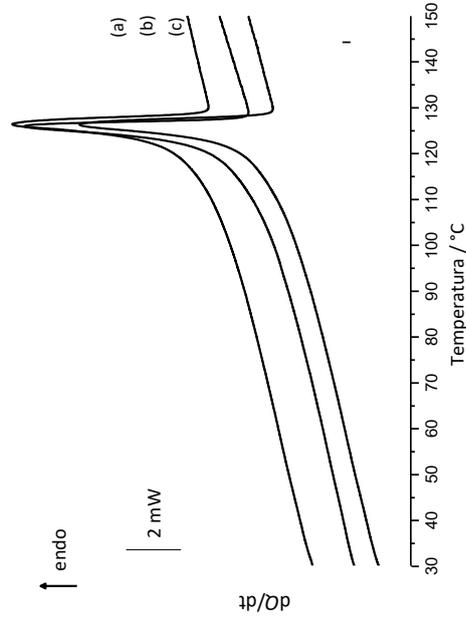


Figura B.5 – Curvas de DSC das amostras (a) A21\_s2, (b) A22\_s2 e (c) A23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

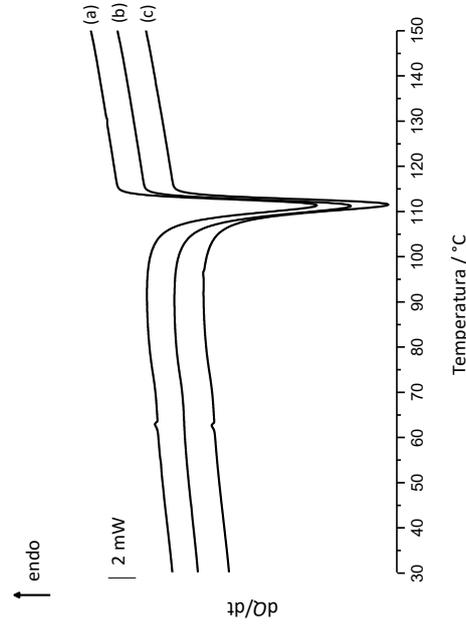


Figura B.2 – Curvas de DSC das amostras (a) A11\_s2, (b) A12\_s2 e (c) A13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

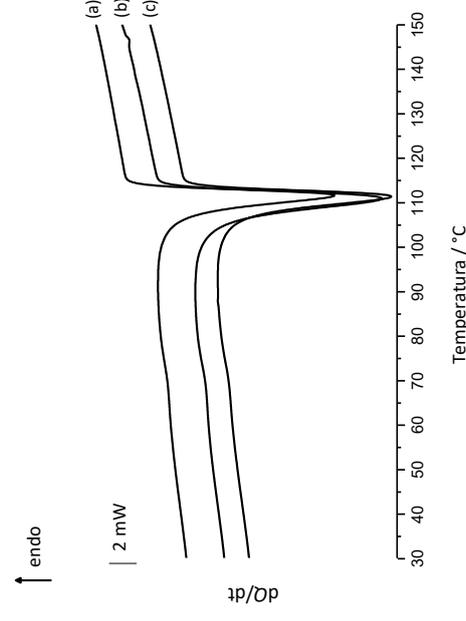


Figura B.4 – Curvas de DSC das amostras (a) A21\_s1, (b) A22\_s1 e (c) A23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

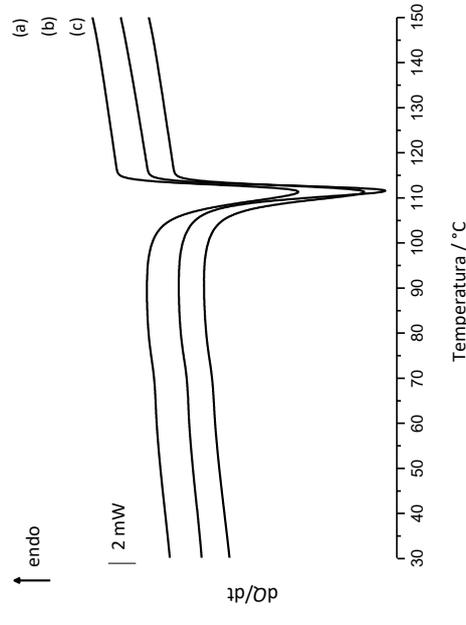


Figura B.6 – Curvas de DSC das amostras (a) A21\_s2, (b) A22\_s2 e (c) A23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

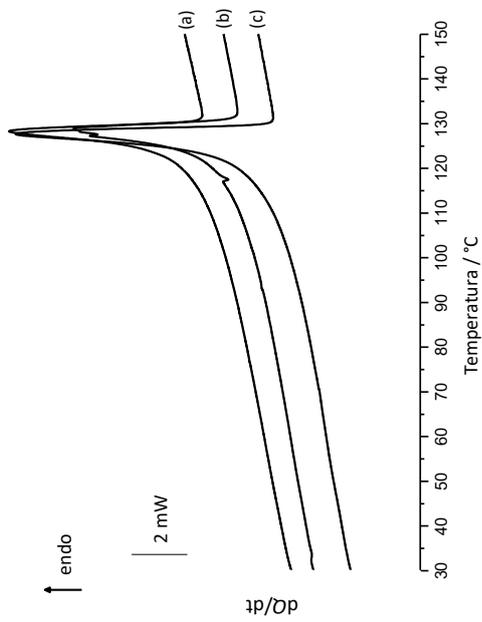


Figura B.11 – Curvas de DSC das amostras (a) B21\_s1, (b) B21\_s1 e (c) B23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

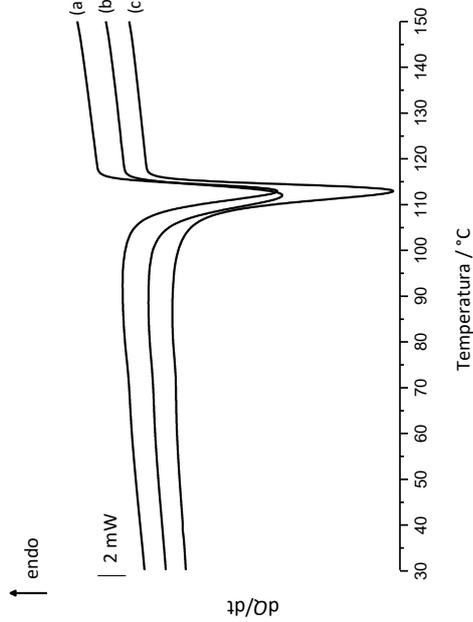


Figura B.12 – Curvas de DSC das amostras (a) B21\_s1, (b) B22\_s1 e (c) B23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

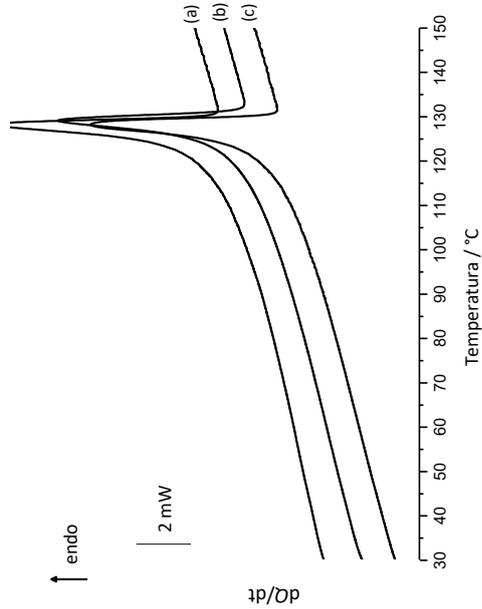


Figura B.9 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s2, (b) B12\_s2 e (c) B13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

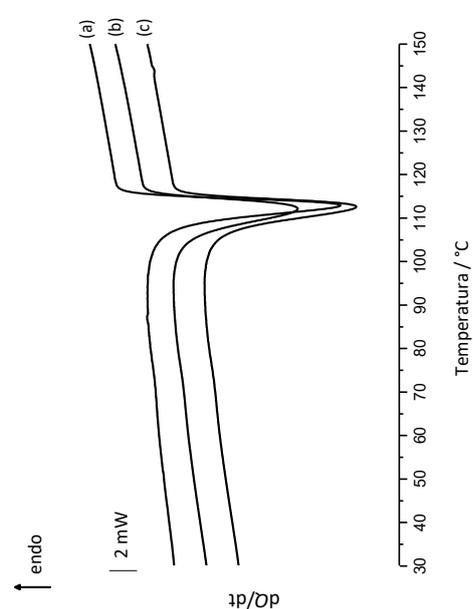


Figura B.10 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s2, (b) B12\_s2 e (c) B13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

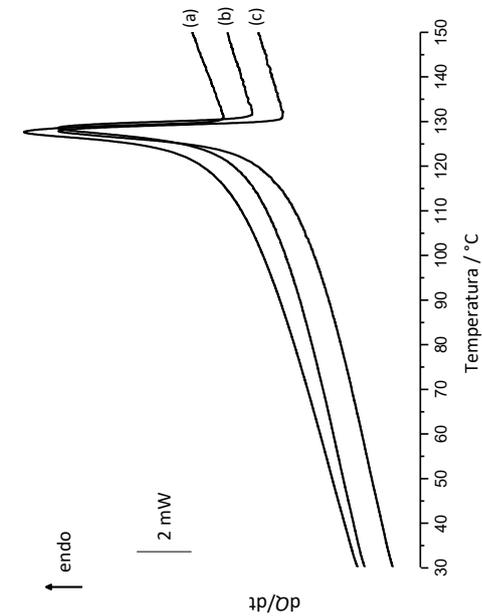


Figura B.7 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s1, (b) B12\_s1 e (c) B13\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

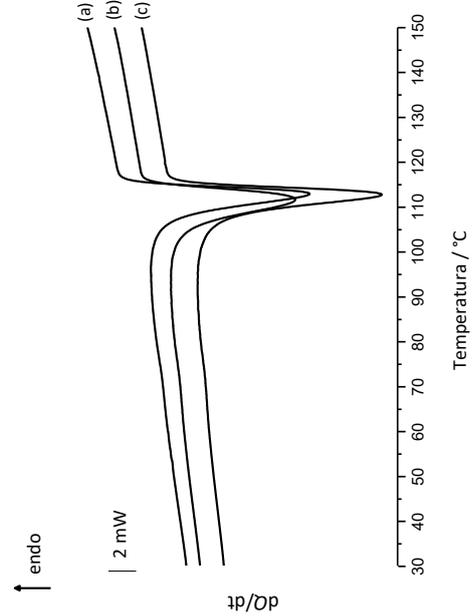


Figura B.8 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s1, (b) B12\_s1 e (c) B13\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

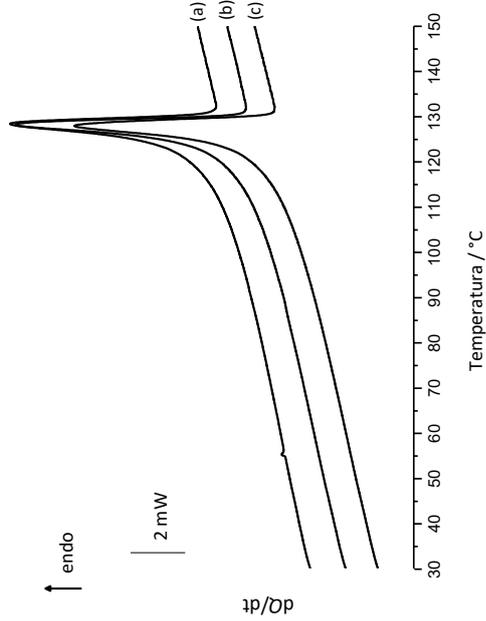


Figura B.13 – Curvas de DSC das amostras (a) B21\_s2, (b) B22\_s2 e (c) B23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

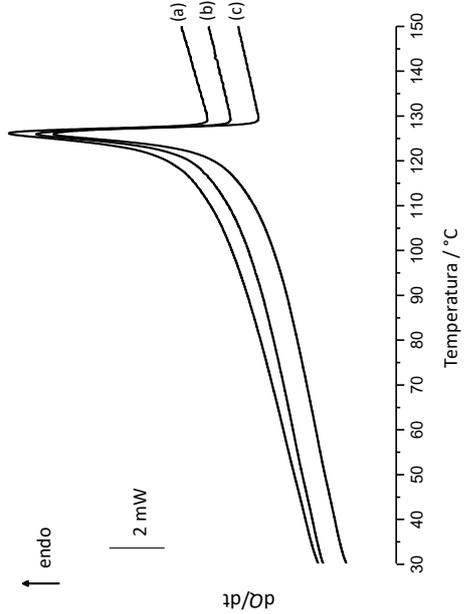


Figura B.15 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s1, (b) C12\_s1 e (c) C13\_s1: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

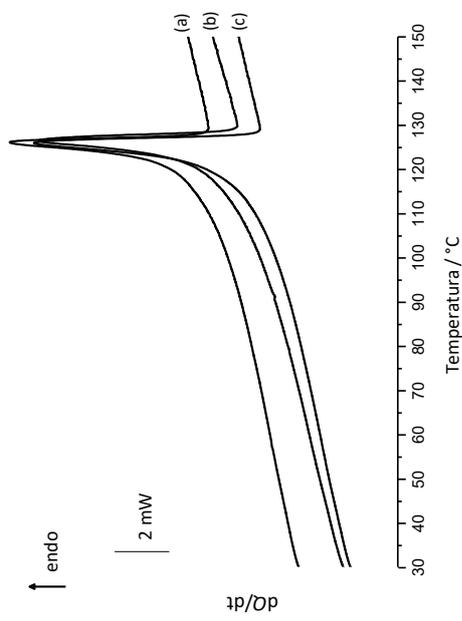


Figura B.17 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s2, (b) C12\_s2 e (c) C13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

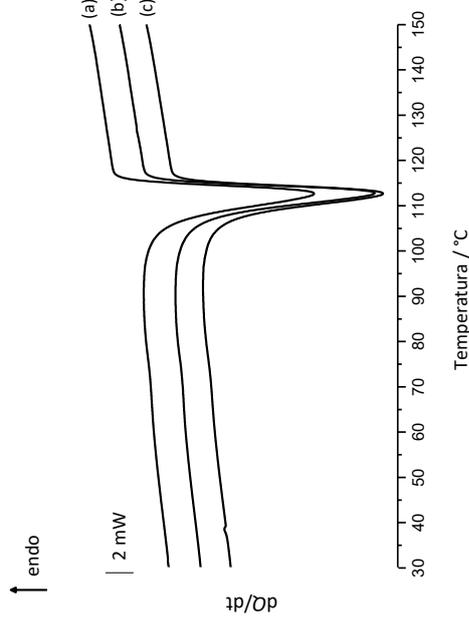


Figura B.14 – Curvas de DSC das amostras (a) B21\_s2, (b) B22\_s2 e (c) B23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

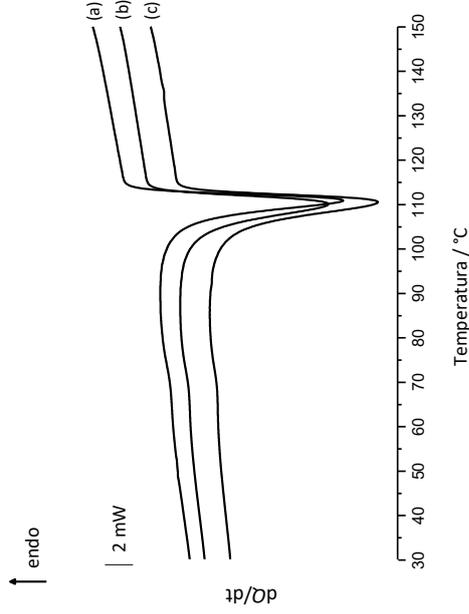


Figura B.16 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s1, (b) C12\_s1 e (c) C13\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

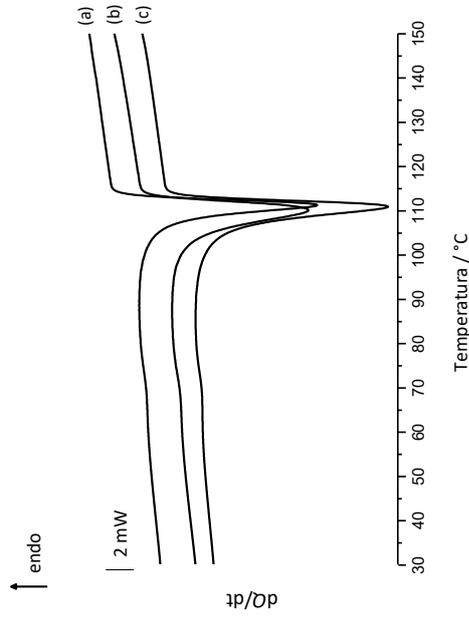


Figura B.18 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s2, (b) C12\_s2 e (c) C13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

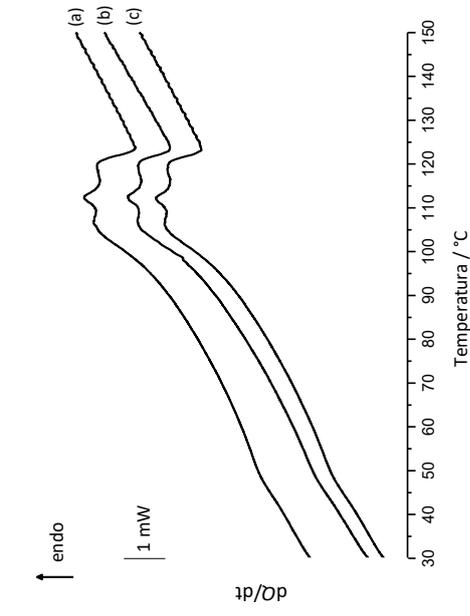


Figura B.23 – Curvas de DSC das amostras (a) D11\_s2, (b) D12\_s2 e (c) D13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

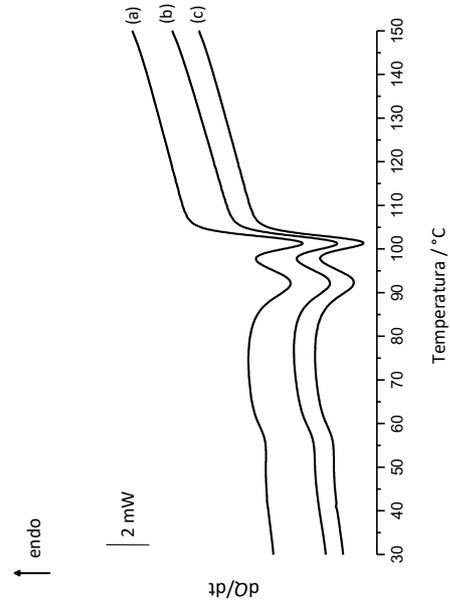


Figura B.24 – Curvas de DSC das amostras (a) D11\_s2, (b) D12\_s2 e (c) D13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

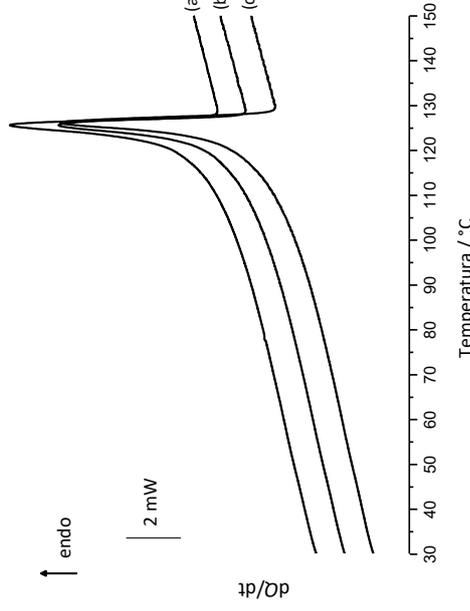


Figura B.21 – Curvas de DSC das amostras (a) C21\_s2, (b) C22\_s2 e (c) C23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

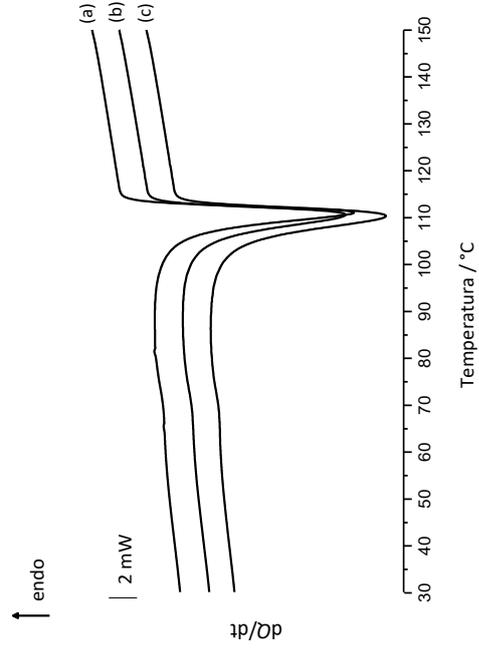


Figura B.22 – Curvas de DSC das amostras (a) C21\_s2, (b) C22\_s2 e (c) C23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

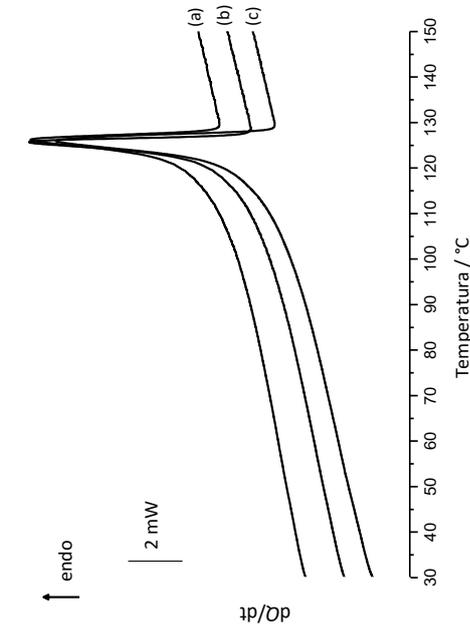


Figura B.19 – Curvas de DSC das amostras (a) C21\_s1, (b) C22\_s1 e (c) C23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

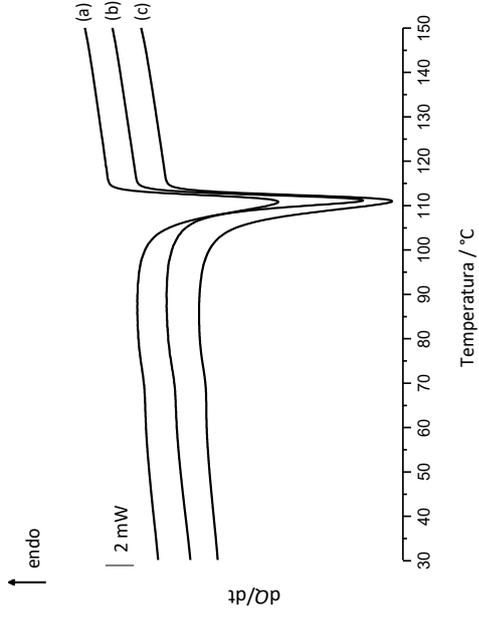


Figura B.20 – Curvas de DSC das amostras (a) C21\_s1, (b) C22\_s1 e (c) C23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

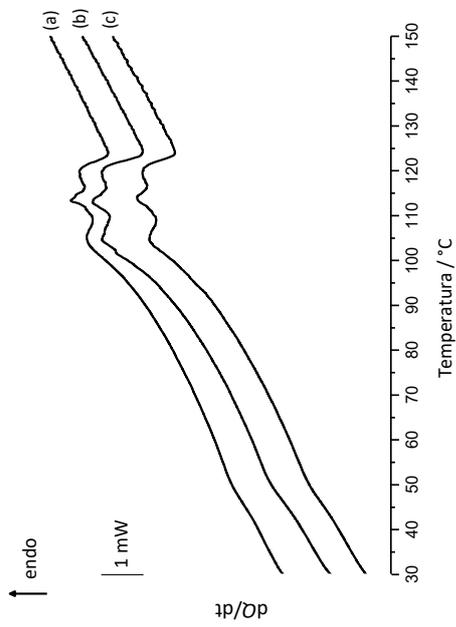


Figura B.29 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s1, (b) E12\_s1 e (c) E13\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

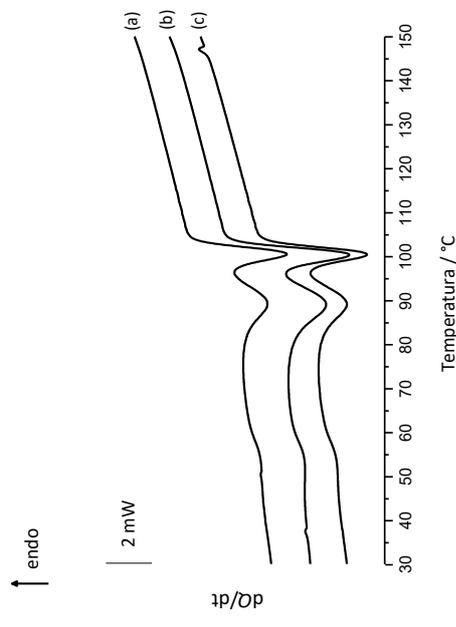


Figura B.30 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s1, (b) E12\_s1 e (c) E13\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

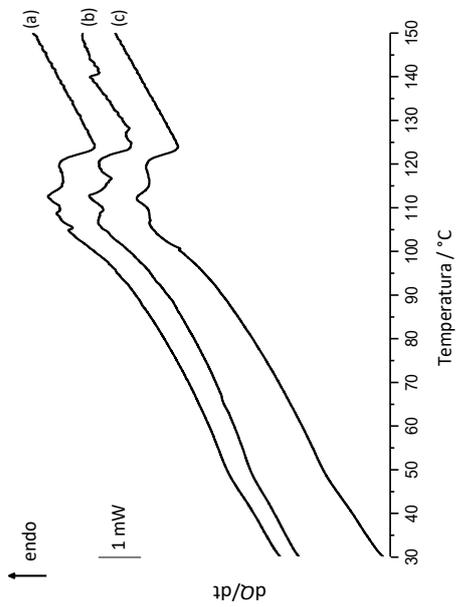


Figura B.27 – Curvas de DSC das amostras (a) D21\_s2, (b) D22\_s2 e (c) D23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

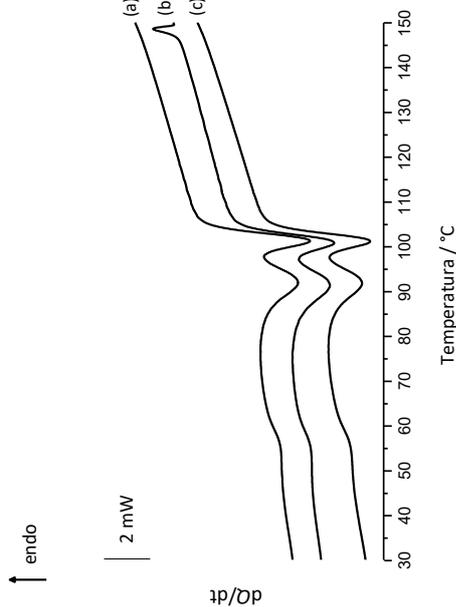


Figura B.28 – Curvas de DSC das amostras (a) D21\_s2, (b) D22\_s2 e (c) D23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

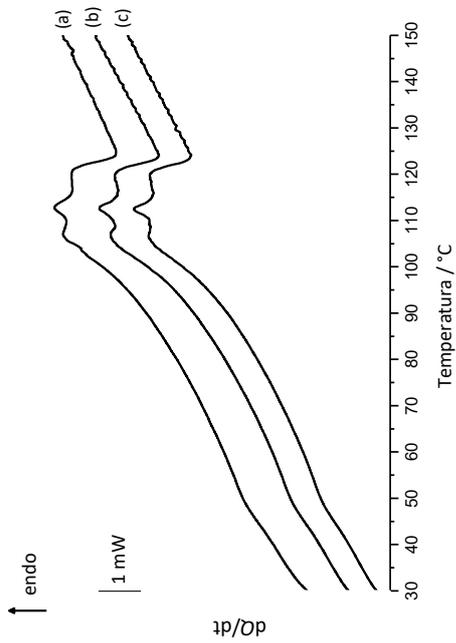


Figura B.25 – Curvas de DSC das amostras (a) D21\_s1, (b) D22\_s1 e (c) D23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

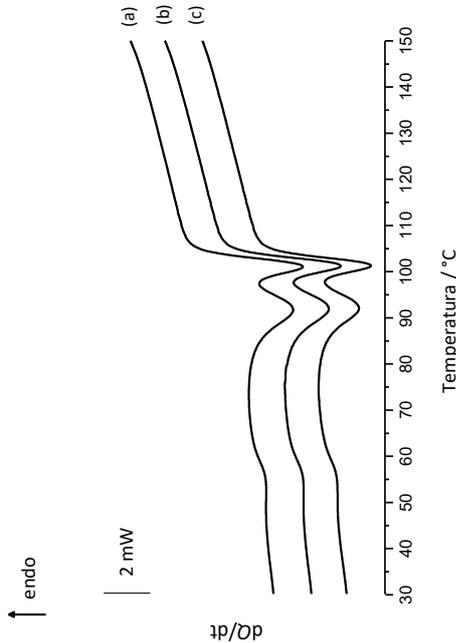


Figura B.26 – Curvas de DSC das amostras (a) D21\_s1, (b) D22\_s1 e (c) D23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

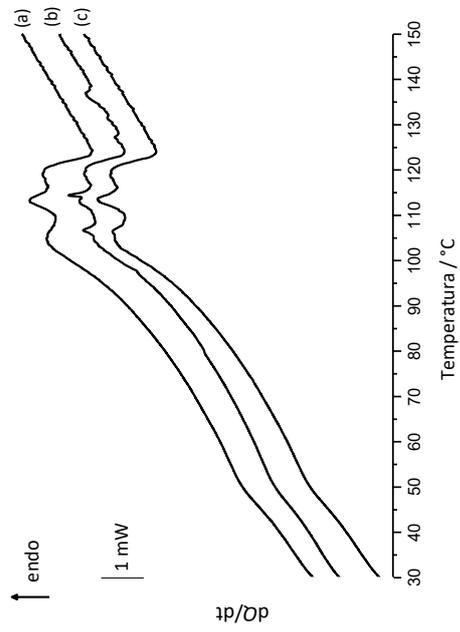


Figura B.31 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s2, (b) E12\_s2 e (c) E13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

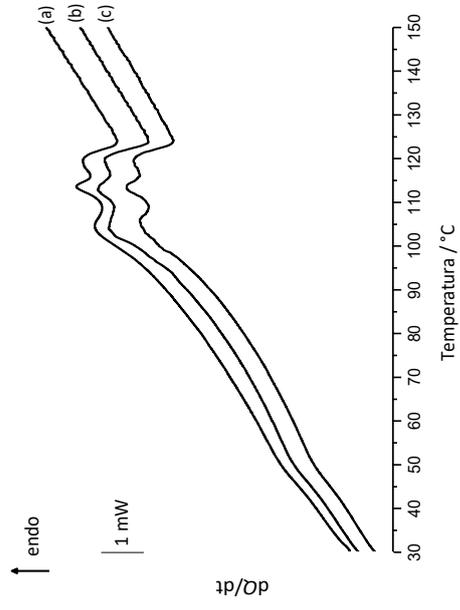


Figura B.33 – Curvas de DSC das amostras (a) E21\_s1, (b) E22\_s1 e (c) E23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

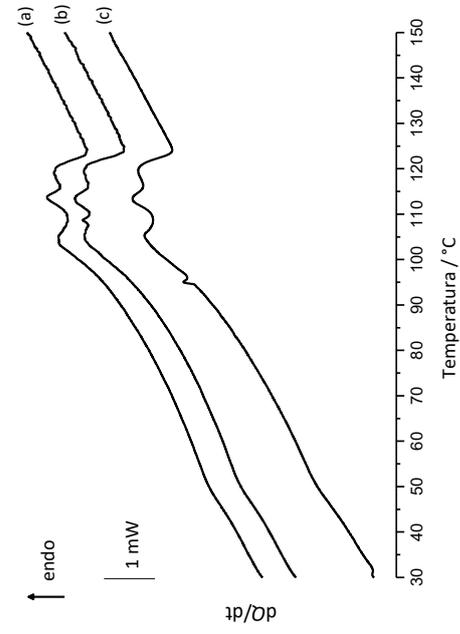


Figura B.35 – Curvas de DSC das amostras (a) E21\_s2, (b) E22\_s2 e (c) E23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

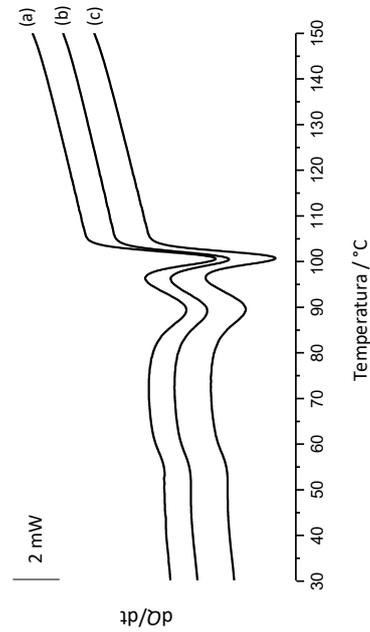


Figura B.32 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s2, (b) E12\_s2 e (c) E13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

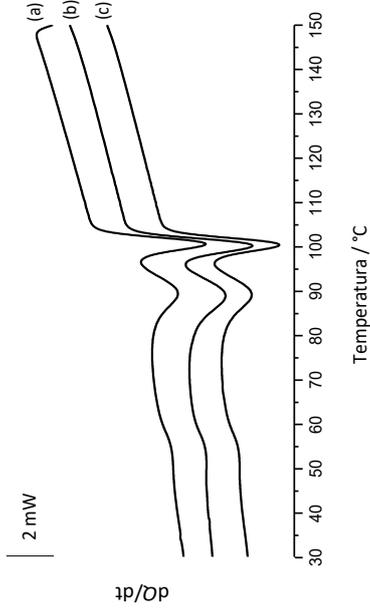


Figura B.34 – Curvas de DSC das amostras (a) E21\_s1, (b) E22\_s1 e (c) E23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

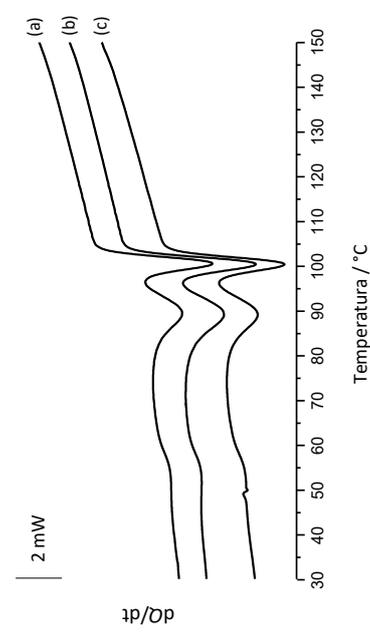


Figura B.36 – Curvas de DSC das amostras (a) E21\_s2, (b) E22\_s2 e (c) E23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

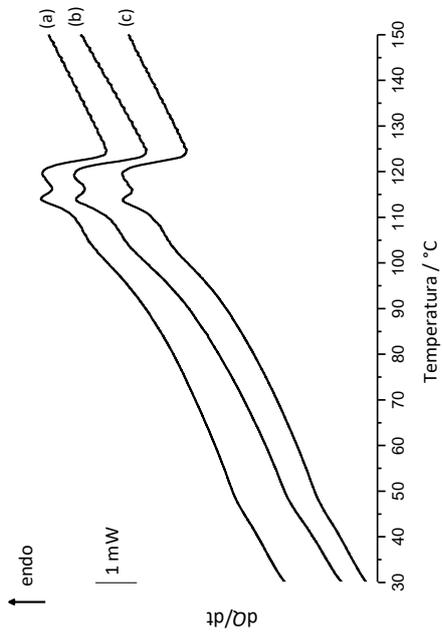


Figura B.37 – Curvas de DSC das amostras (a) F11\_s2, (b) F12\_s2 e (c) F13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

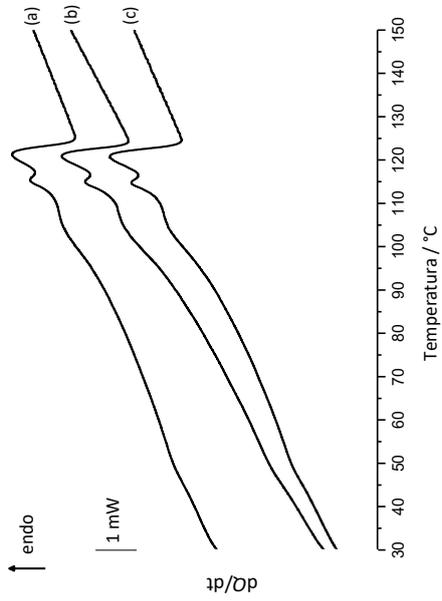


Figura B.39 – Curvas de DSC das amostras (a) F21\_s1, (b) F22\_s1 e (c) F23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

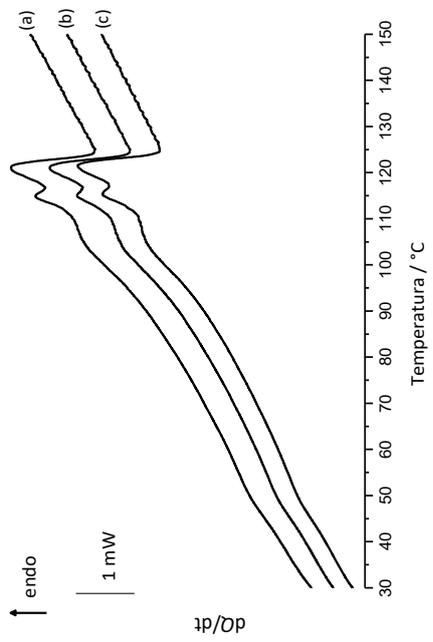


Figura B.41 – Curvas de DSC das amostras (a) F21\_s2, (b) F22\_s2 e (c) F23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

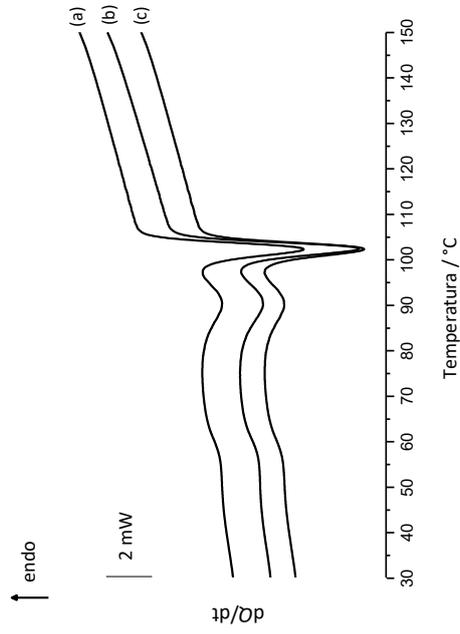


Figura B.38 – Curvas de DSC das amostras (a) F11\_s2, (b) F12\_s2 e (c) F13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

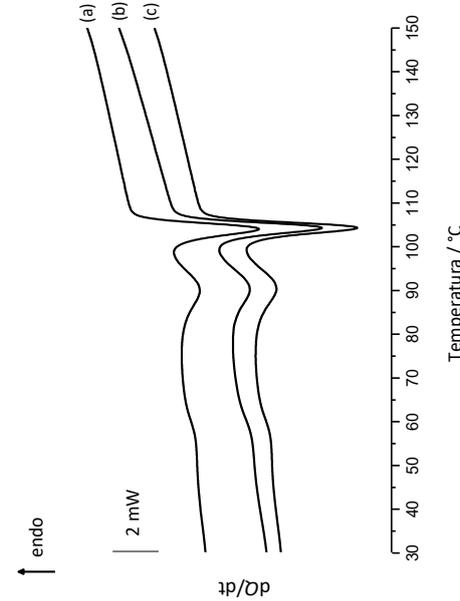


Figura B.40 – Curvas de DSC das amostras (a) F21\_s1, (b) F22\_s1 e (c) F23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

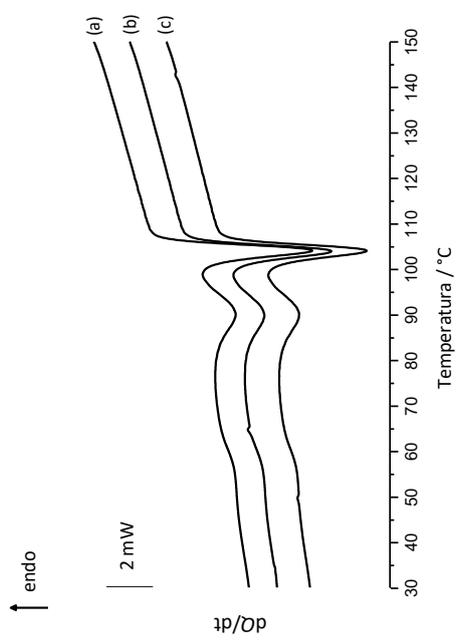


Figura B.42 – Curvas de DSC das amostras (a) F21\_s2, (b) F22\_s2 e (c) F23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

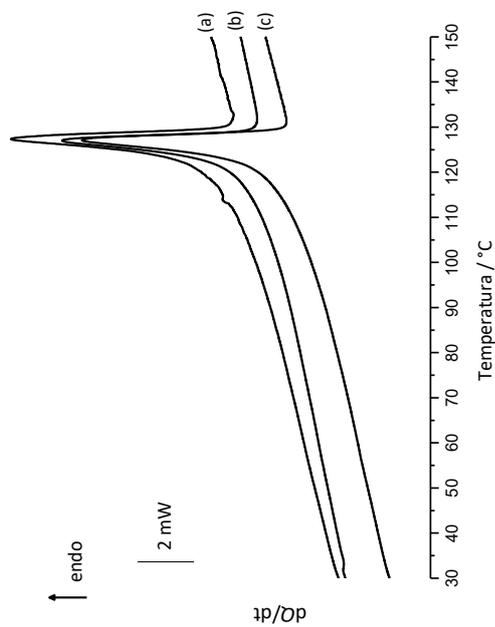


Figura B.47 – Curvas de DSC das amostras (a) G21\_s1, (b) G21\_s2 e (c) G23\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

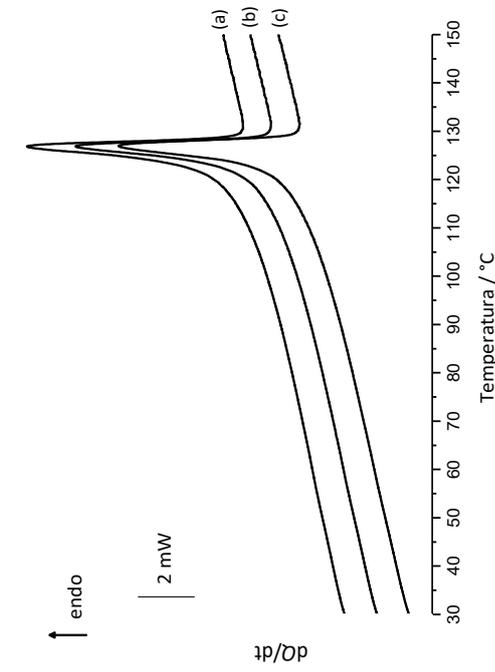


Figura B.45 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s2, (b) G12\_s2 e (c) G13\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

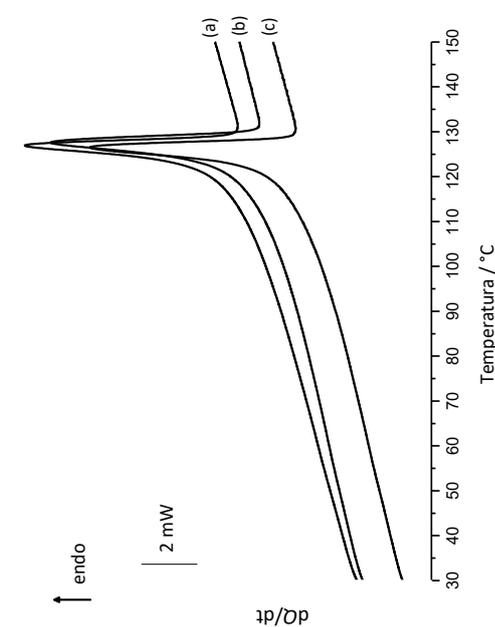


Figura B.43 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s1, (b) G12\_s1 e (c) G13\_s1: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

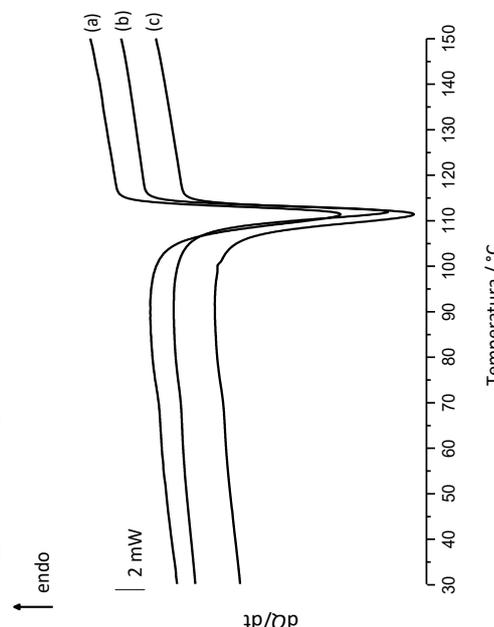


Figura B.48 – Curvas de DSC das amostras (a) G21\_s1, (b) G22\_s1 e (c) G23\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

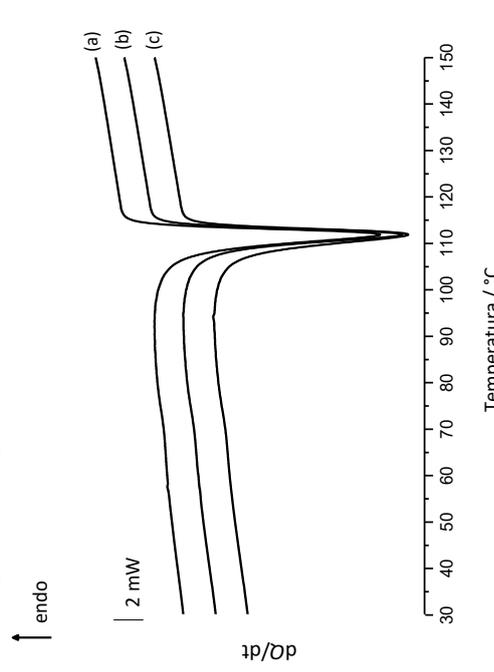


Figura B.46 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s2, (b) G12\_s2 e (c) G13\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

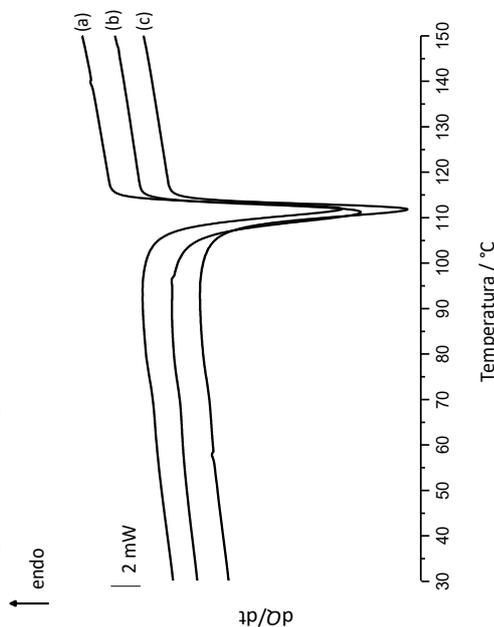


Figura B.44 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s1, (b) G12\_s1 e (c) G13\_s1: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

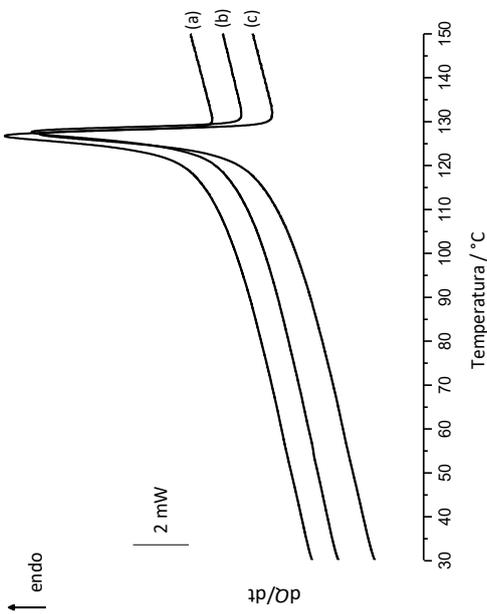


Figura B.49 – Curvas de DSC das amostras (a) G21\_s2, (b) G22\_s2 e (c) G23\_s2: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

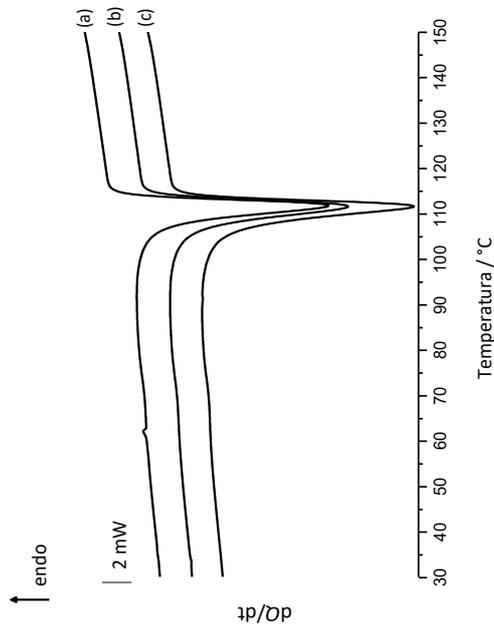


Figura B.50 – Curvas de DSC das amostras (a) G21\_s2, (b) G22\_s2 e (c) G23\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

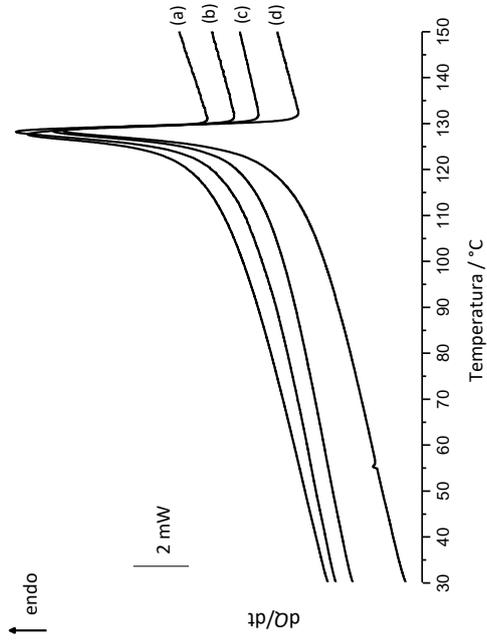


Figura B.51 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s1, (b) B11\_s2, (c) B21\_s1 e (d) B21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

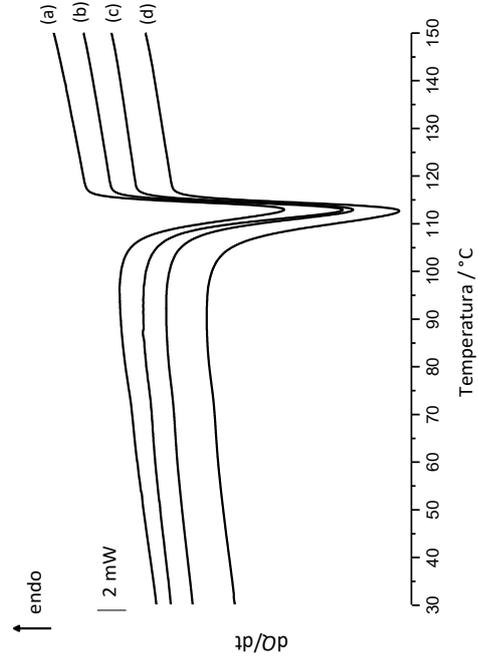


Figura B.52 – Curvas de DSC das amostras (a) B11\_s1, (b) B11\_s2, (c) B21\_s1 e (d) B21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

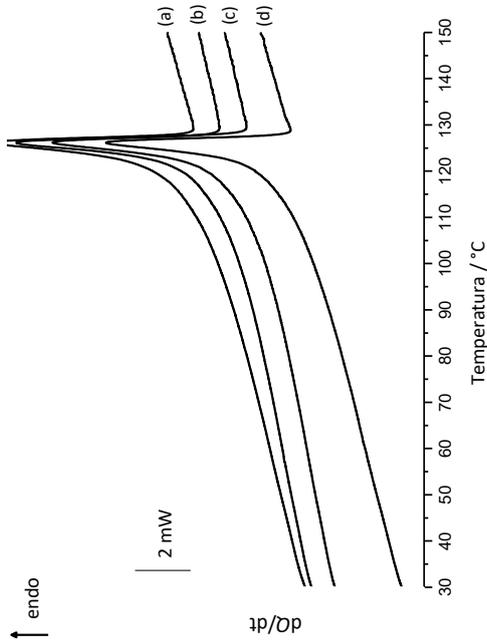


Figura B.53 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s1, (b) C11\_s2, (c) C21\_s1 e (d) C21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

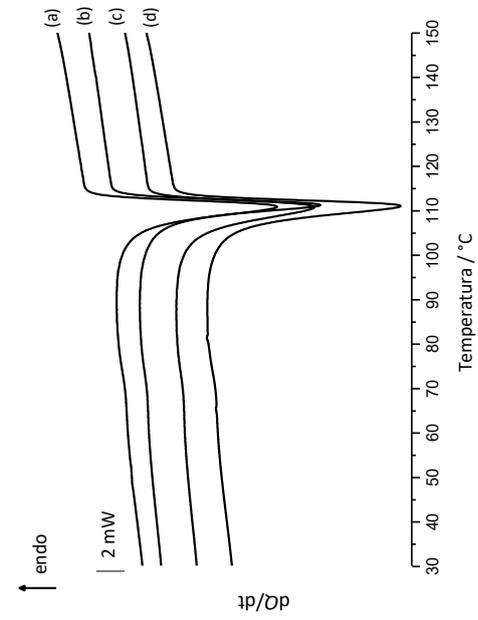


Figura B.54 – Curvas de DSC das amostras (a) C11\_s1, (b) C11\_s2, (c) C21\_s1 e (d) C21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

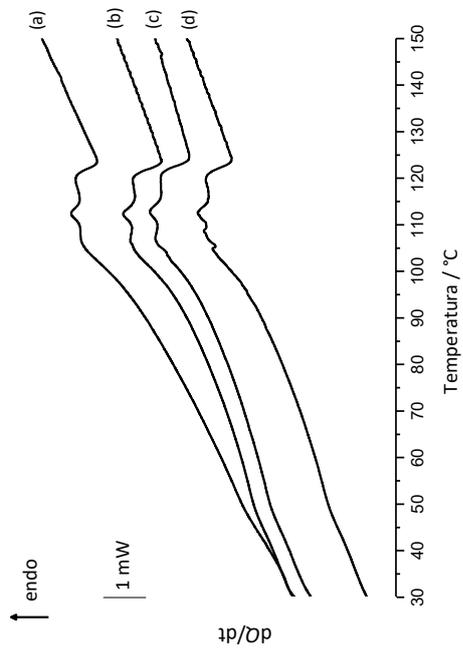


Figura B.55 – Curvas de DSC das amostras (a) D11\_s1, (b) D11\_s2, (c) D21\_s1 e (d) D21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

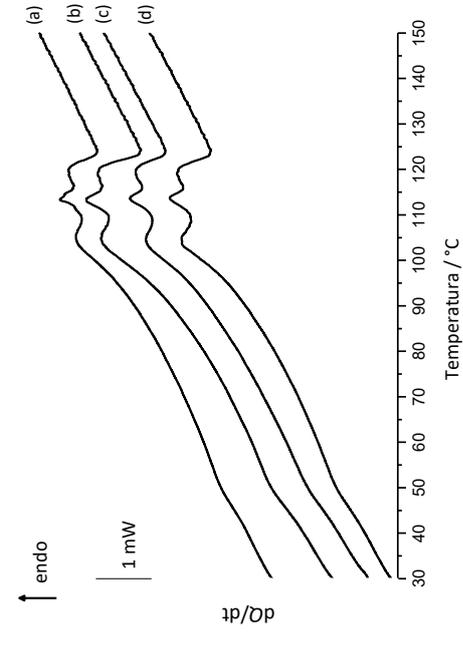


Figura B.57 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s1, (b) E11\_s2, (c) C21\_s1 e (d) C21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

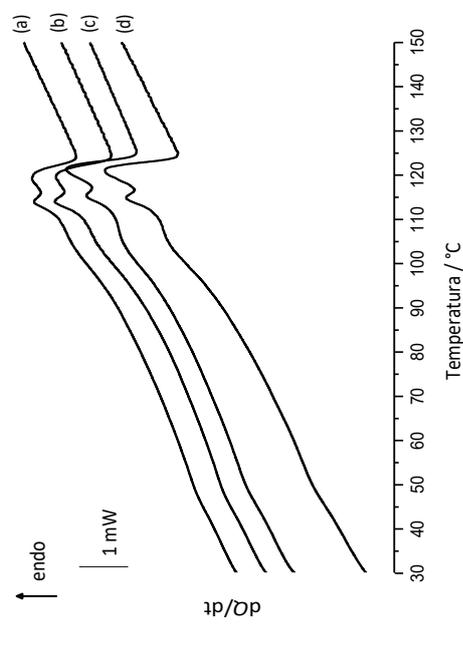


Figura B.59 – Curvas de DSC das amostras (a) F11\_s1, (b) F11\_s2, (c) F21\_s1 e (d) F21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

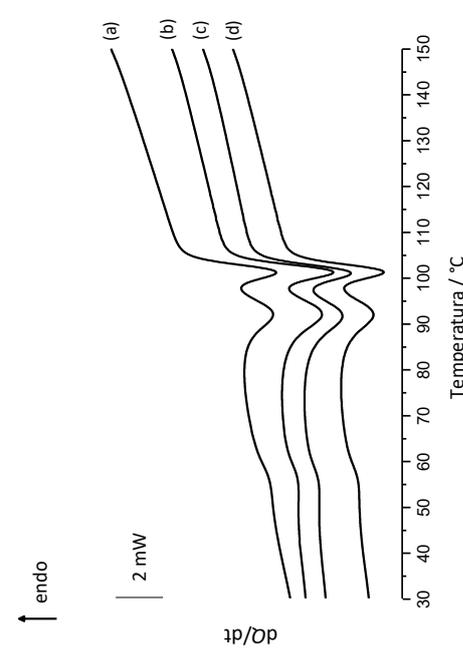


Figura B.56 – Curvas de DSC das amostras (a) D11\_s1, (b) D11\_s2, (c) D21\_s1 e (d) D21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

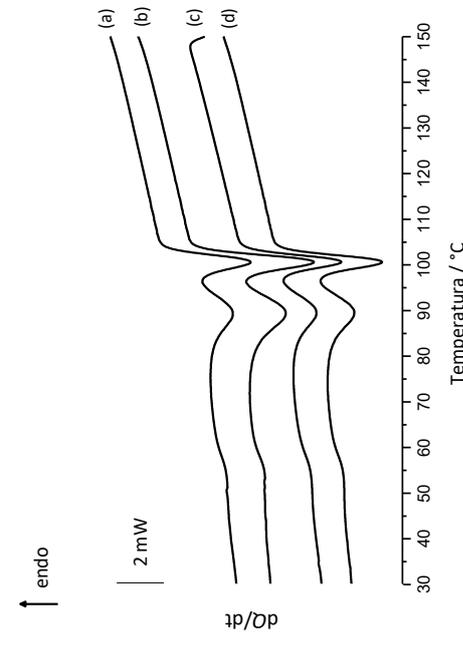


Figura B.58 – Curvas de DSC das amostras (a) E11\_s1, (b) E11\_s2, (c) E21\_s1 e (d) E21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

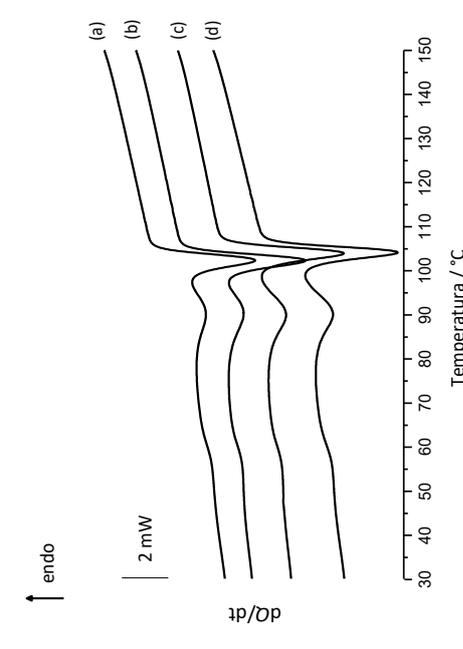


Figura B.60 – Curvas de DSC das amostras (a) F11\_s1, (b) F11\_s2, (c) F21\_s1 e (d) F21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

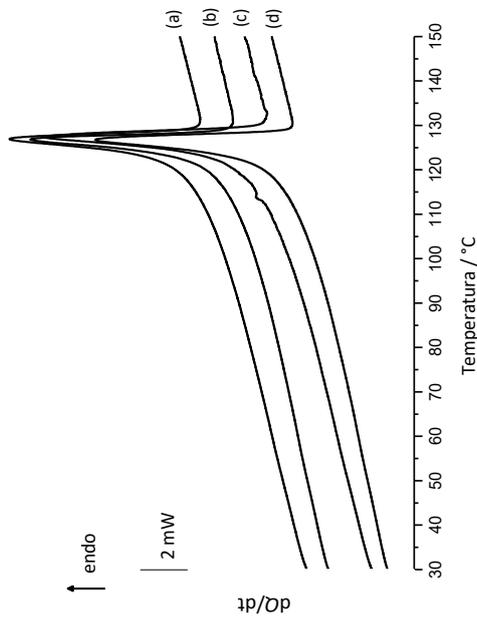


Figura B.61 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s1, (b) G11\_s2, (c) G21\_s1 e (d) G21\_s2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

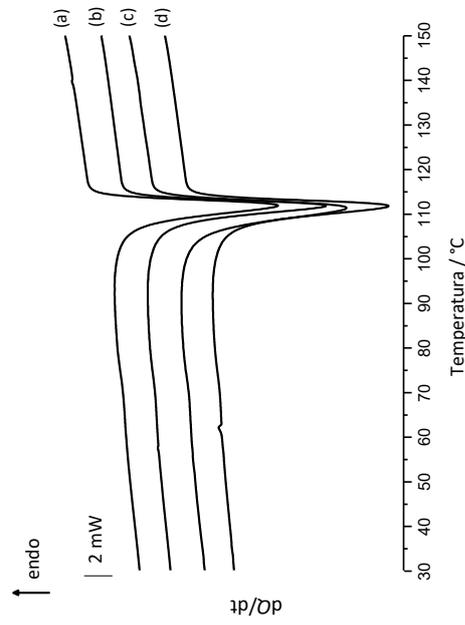


Figura B.62 – Curvas de DSC das amostras (a) G11\_s1, (b) G11\_s2, (c) G21\_s1 e (d) G21\_s2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

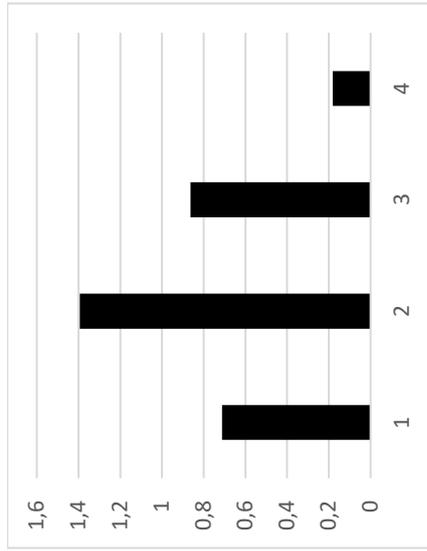


Figura B.63 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{Fi}$ , para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D.

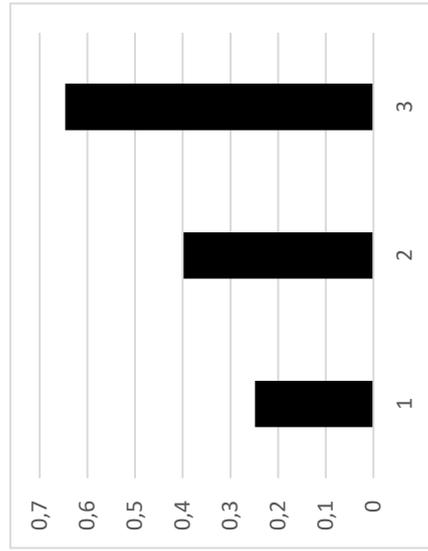


Figura B.64 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{Fi}$ , para as marcas (1) A, (2) C e (3) D.

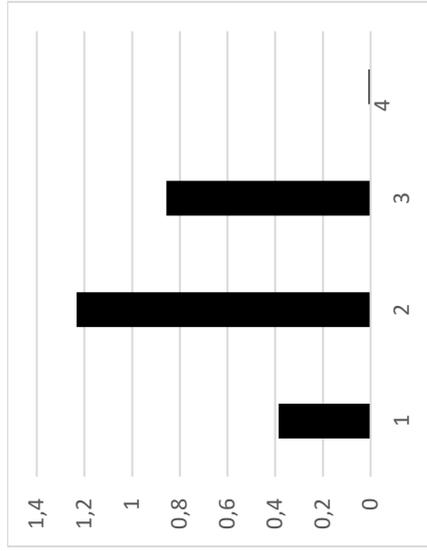


Figura B.65 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{Fi}$  (*onset*), para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D.

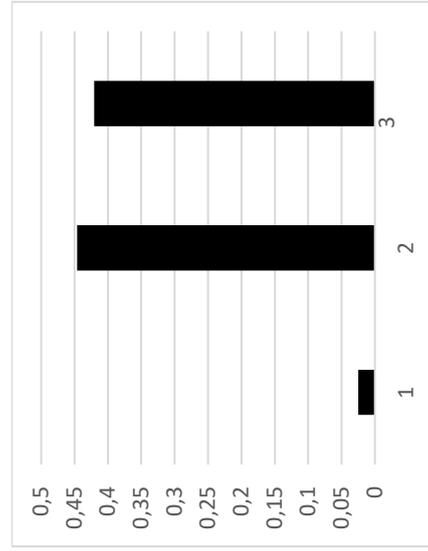


Figura B.66 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{Fi}$  (*onset*), para as marcas (1) A, (2) C e (3) D.

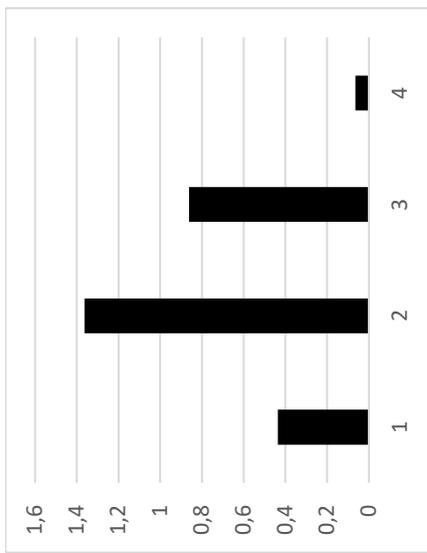


Figura B.67 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{ct(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) B, (3) C e (4) D.

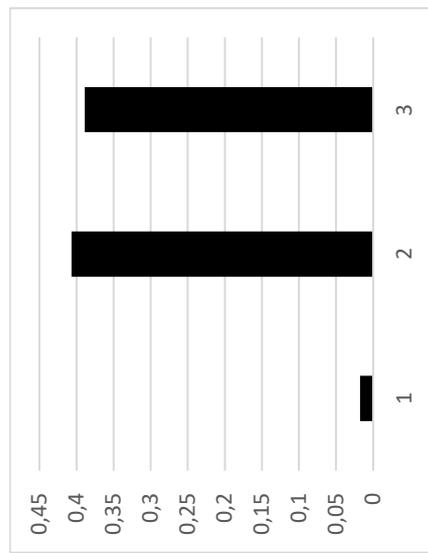


Figura B.68 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{ct(onset)}$ , para as marcas (1) A, (2) C e (3) D.

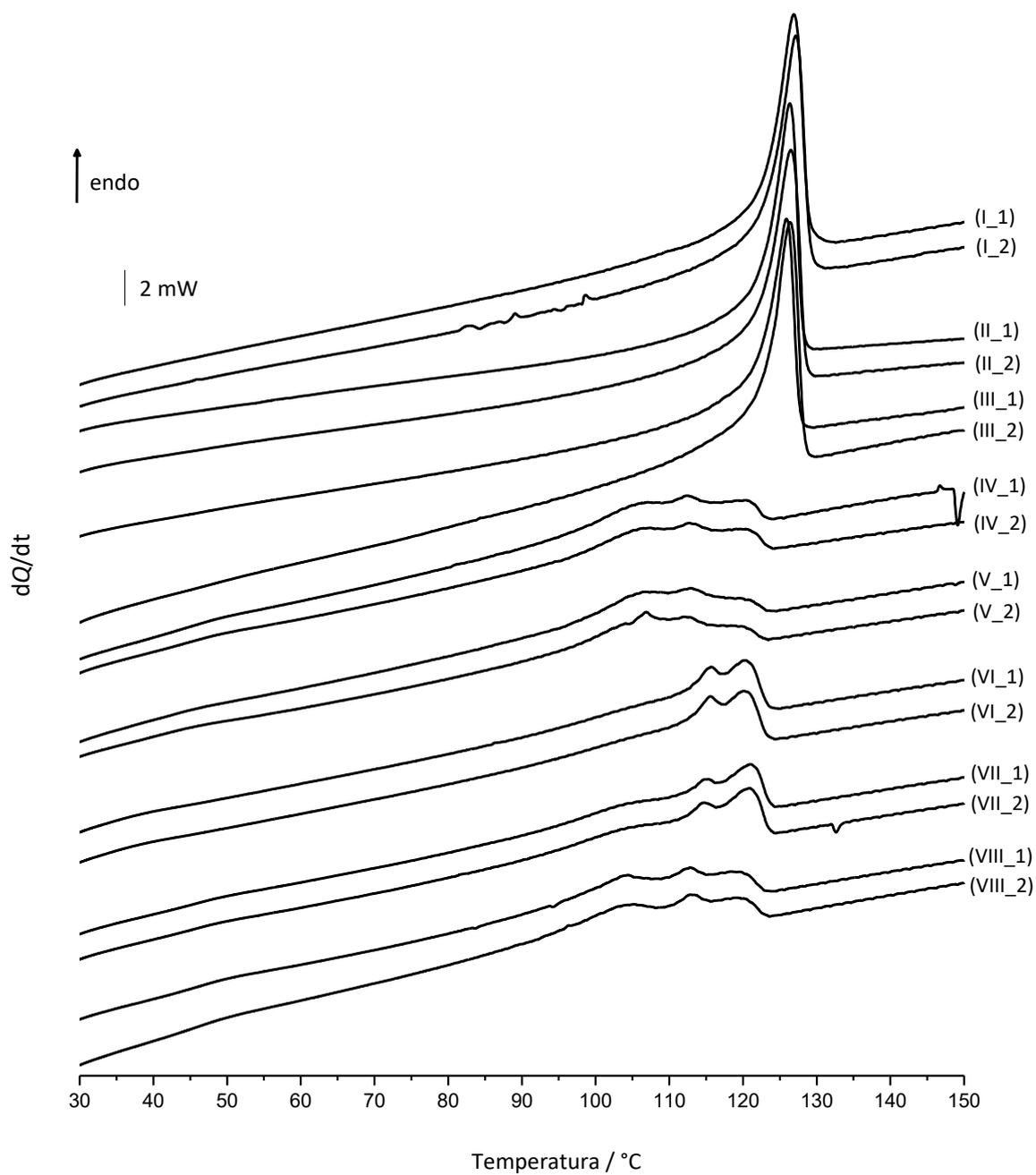


Figura B.69 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I\_1, I\_2, II\_1, II\_2, III\_1, III\_2, IV\_1, IV\_2, V\_1, V\_2, VI\_1, VI\_2, VII\_1, VII\_2, VIII\_1 e VIII\_2: aquecimento com  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

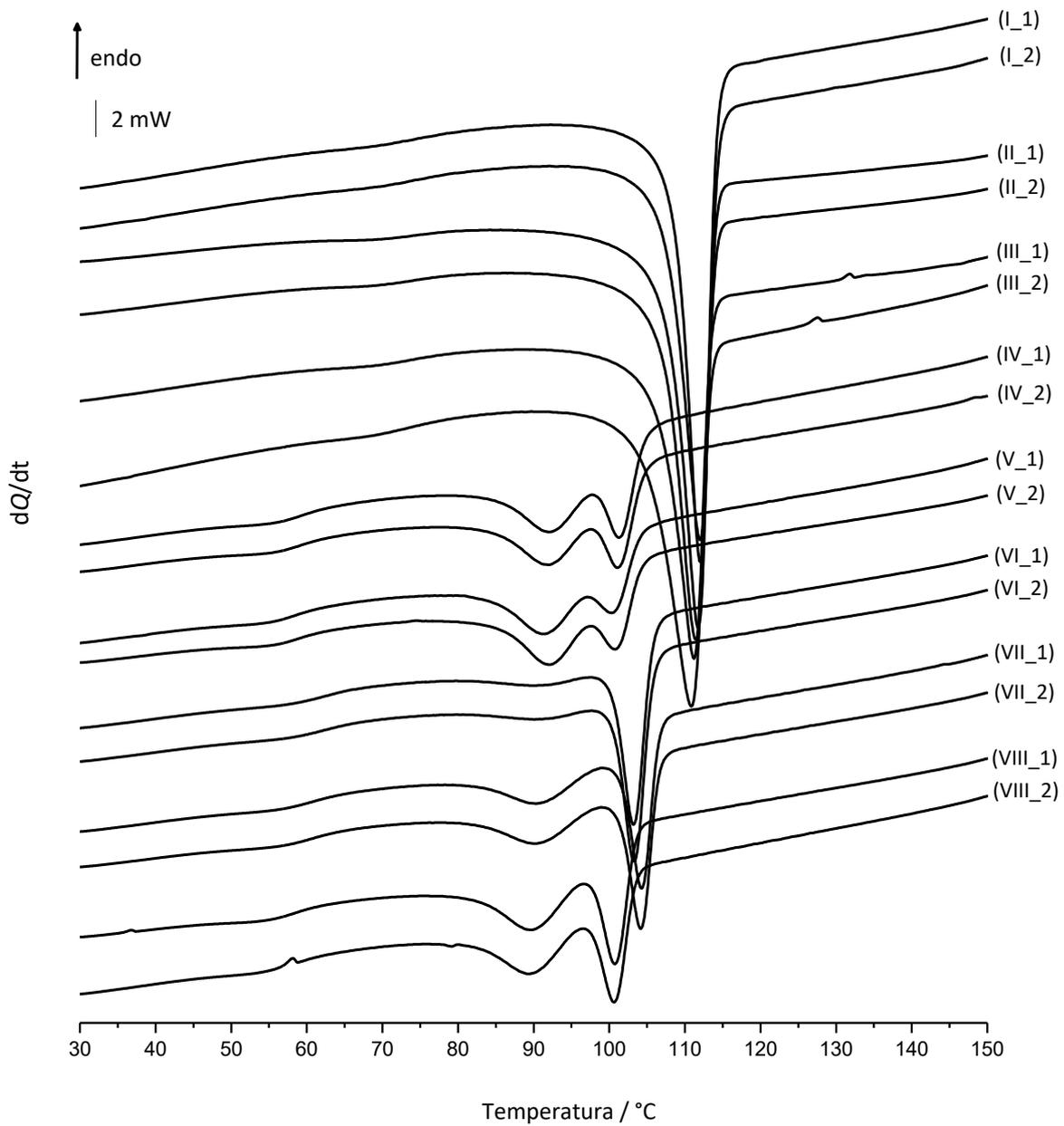


Figura B.70 – Curvas de DSC obtidas para as amostras cegas I\_1, I\_2, II\_1, II\_2, III\_1, III\_2, IV\_1, IV\_2, V\_1, V\_2, VI\_1, VI\_2, VII\_1, VII\_2, VIII\_1 e VIII\_2: arrefecimento do fundido com  $\beta = -20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela B.1 – Valores correspondentes às massas pesadas para cada uma das amostras de sacos de plástico analisadas por DSC.

<b>Amostra</b>	<b>Massa / mg</b>	<b>Amostra</b>	<b>Massa / mg</b>	<b>Amostra</b>	<b>Massa / mg</b>
A11_s1	2,12	C12_s2	2,48	E23_s1	2,40
A12_s1	2,19	C13_s2	2,39	E21_s2	2,39
A13_s1	2,31	C21_s1	2,03	E22_s2	2,83
A11_s2	2,07	C22_s1	2,25	E23_s2	2,54
A12_s2	2,36	C23_s1	2,62	F11_s1	2,45
A13_s2	2,19	C21_s2	2,53	F12_s1	2,90
A21_s1	2,07	C22_s2	2,54	F13_s1	2,53
A22_s1	2,56	C23_s2	2,75	F11_s2	2,31
A23_s1	2,11	D11_s1	2,5	F12_s2	2,57
A21_s2	2,64	D12_s1	2,49	F13_s2	2,30
A22_s2	2,62	D13_s1	2,14	F21_s1	2,22
A23_s2	2,29	D11_s2	2,58	F22_s1	2,38
B11_s1	2,02	D12_s2	2,43	F23_s1	2,46
B12_s1	2,04	D13_s2	2,48	F21_s2	2,32
B13_s1	2,15	D21_s1	2,55	F22_s2	2,23
B11_s2	2,19	D22_s1	2,46	F23_s2	2,28
B12_s2	2,04	D23_s1	2,33	G11_s1	2,13
B13_s2	2,04	D21_s2	2,3	G12_s1	2,30
B21_s1	2,22	D22_s2	2,26	G13_s1	2,05
B22_s1	2,35	D23_s2	2,45	G11_s2	2,19
B23_s1	2,72	E11_s1	2,10	G12_s2	2,06
B21_s2	2,50	E12_s1	2,83	G13_s2	2,02
B22_s2	2,85	E13_s1	2,38	G21_s1	2,57
B23_s2	2,54	E11_s2	2,79	G22_s1	2,36
C11_s1	2,30	E12_s2	2,63	G23_s1	2,42
C12_s1	2,25	E13_s2	2,7	G21_s2	2,24
C13_s1	2,33	E21_s1	2,22	G22_s2	2,35
C11_s2	2,07	E22_s1	2,67	G23_s2	2,68

Tabela B.2 – Resultados médios ( $\bar{x}$ ) obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão ( $s_x$ ), para cada saco analisado.

Saco	$T_1 / ^\circ\text{C}$		$T_2 / ^\circ\text{C}$		$T_3 / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A1_s1	126,1	0,2	-	-	-	-
A1_s2	126,06	0,02	-	-	-	-
A2_s1	126,2	0,2	-	-	-	-
A2_s2	126,2	0,2	-	-	-	-
B1_s1	128,0	0,5	-	-	-	-
B1_s2	128,5	0,5	-	-	-	-
B2_s1	128,3	0,6	-	-	-	-
B2_s2	128,2	0,2	-	-	-	-
C1_s1	126,0	0,1	-	-	-	-
C1_s2	126,2	0,3	-	-	-	-
C2_s1	126,0	0,3	-	-	-	-
C2_s2	125,8	0,3	-	-	-	-
D1_s1	105,9	1,0	112,5	0,4	120,7	0,2
D1_s2	105,6	0,9	112,3	0,2	120,4	0,2
D2_s1	106,0	0,8	112,6	0,2	120,8	0,3
D2_s2	106	1	112,4	0,5	120,80	0,09
E1_s1	104,4	0,3	113,3	0,3	120,6	0,3
E1_s2	105	1	113,6	0,7	120,4	0,2
E2_s1	103,92	0,08	113,1	0,3	120,23	0,06
E2_s2	104,3	0,7	113,5	0,2	120,4	0,3
F1_s1	104	2	113,78	0,07	120,1	0,4
F1_s2	105	2	113,8	0,1	120,3	0,3
F2_s1	104,5	0,2	114,8	0,3	120,9	0,3
F2_s2	104,1	0,2	114,9	0,2	121,0	0,3
G1_s1	127,0	0,6	-	-	-	-
G1_s2	126,88	0,05	-	-	-	-
G2_s1	127,1	0,2	-	-	-	-
G2_s2	127,2	0,5	-	-	-	-

Tabela B.3 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas *onset* de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada saco analisado.

Saco	$T_{f1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{f2(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c2(onset)} / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$	$\bar{x}$	$S_x$
A1_s1	122,4	0,2	-	-	113,77	0,09	-	-
A1_s2	121,9	0,2	-	-	113,68	0,06	-	-
A2_s1	122,0	0,3	-	-	113,79	0,08	-	-
A2_s2	122,5	0,5	-	-	113,8	0,1	-	-
B1_s1	123,6	0,4	-	-	115,54	0,04	-	-
B1_s2	124,1	0,5	-	-	115,58	0,09	-	-
B2_s1	123,7	0,3	-	-	115,56	0,04	-	-
B2_s2	123,9	0,4	-	-	115,59	0,04	-	-
C1_s1	121,65	0,04	-	-	113,28	0,08	-	-
C1_s2	122,0	0,6	-	-	113,39	0,08	-	-
C2_s1	121,4	0,6	-	-	113,39	0,03	-	-
C2_s2	121,9	0,6	-	-	113,31	0,05	-	-
D1_s1	90	2	99	4	104,5	0,1	102,1	0,2
D1_s2	91	3	102	1	104,53	0,09	102,27	0,06
D2_s1	93	4	101	3	104,60	0,04	102,80	0,00
D2_s2	94	3	103	1	104,57	0,09	103,0	0,1
E1_s1	92,6	0,4	105	4	103,43	0,05	101,13	0,06
E1_s2	89	3	104	2	103,49	0,07	101,0	0,2
E2_s1	93	3	104	2	103,3	0,1	101,0	0,2
E2_s2	90	3	104	2	103,36	0,03	101,0	0,3
F1_s1	85	2	105,6	0,5	104,89	0,07	-	-
F1_s2	84,2	0,8	105,4	0,5	104,98	0,03	-	-
F2_s1	83,3	0,6	108,0	0,4	106,58	0,05	105,1	0,2
F2_s2	83,5	0,3	107,2	1,0	106,54	0,06	104,97	0,06
G1_s1	122,6	0,3	-	-	114,1	0,1	-	-
G1_s2	122,6	0,4	-	-	114,14	0,03	-	-
G2_s1	122,6	0,4	-	-	114,2	0,1	-	-
G2_s2	122,6	0,5	-	-	114,2	0,1	-	-

Tabela B.4 – Resultados médios obtidos para as temperaturas dos máximos que surgem nas curvas de DSC correspondentes ao aquecimento ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ ), bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada.

Caixa	$T_1 / ^\circ\text{C}$		$T_2 / ^\circ\text{C}$		$T_3 / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A1	126,1	0,2	-	-	-	-
A2	126,2	0,2	-	-	-	-
B1	128,3	0,5	-	-	-	-
B2	128,3	0,4	-	-	-	-
C1	126,1	0,2	-	-	-	-
C2	125,9	0,3	-	-	-	-
D1	105,8	0,9	112,4	0,3	120,5	0,2
D2	105,9	0,8	112,5	0,3	120,8	0,2
E1	105	1	113,5	0,5	120,5	0,3
E2	104,1	0,5	113,3	0,3	120,3	0,2
F1	105	2	113,80	0,09	120,2	0,3
F2	104,3	0,3	114,9	0,2	120,9	0,3
G1	126,9	0,4	-	-	-	-
G2	127,2	0,3	-	-	-	-

Tabela B.5 – Resultados médios obtidos, através das curvas de DSC correspondentes ao aquecimento e ao arrefecimento do fundido, respetivamente, para as temperaturas *onset* de fusão ( $T_{f(onset)}$ ) e temperaturas *onset* de cristalização ( $T_{c(onset)}$ ), dos primeiros e segundos máximos, bem como os respetivos desvios padrão, para cada caixa analisada.

Caixa	$T_{f1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{f2(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c1(onset)} / ^\circ\text{C}$		$T_{c2(onset)} / ^\circ\text{C}$	
	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$	$\bar{x}$	$s_x$
A1	122,2	0,3	-	-	113,72	0,08	-	-
A2	122,3	0,4	-	-	113,81	0,09	-	-
B1	123,9	0,5	-	-	115,56	0,07	-	-
B2	123,8	0,3	-	-	115,58	0,04	-	-
C1	121,8	0,4	-	-	113,34	0,09	-	-
C2	121,6	0,6	-	-	113,35	0,05	-	-
D1	91	3	101	3	104,49	0,09	102,2	0,2
D2	94	3	102	2	104,58	0,06	102,9	0,1
E1	91	3	105	3	103,46	0,06	101,1	0,2
E2	91	3	104	2	103,33	0,07	101,0	0,2
F1	85	1	105,5	0,5	104,94	0,07	-	-
F2	83,4	0,4	107,6	0,8	106,56	0,05	105,0	0,1
G1	122,6	0,3	-	-	114,12	0,08	-	-
G2	122,6	0,4	-	-	114,2	0,1	-	-

Tabela B.6 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas dos primeiros, segundos e terceiros máximos do pico de fusão obtidas para as amostras analisadas de cada uma das marcas.

Marca	$T_1$	$T_2$	$T_3$	Valores críticos [134]  0,7679 (n=4, gl=2)
	TV	TV	TV	
A	0,44	-	-	
B	0,39	-	-	
C	0,41	-	-	
D	0,28	0,37	0,36	
E	0,52	0,49	0,36	
F	0,50	0,43	0,33	
G	0,56	-	-	

Tabela B.7 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas *onset* de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos obtidas para as amostras analisadas de cada uma das marcas.

Marca	$T_{f1} (onset)$	$T_{f2} (onset)$	$T_{c1} (onset)$	$T_{c2} (onset)$	Valores críticos <sup>[134]</sup>
	TV	TV	TV	TV	
A	0,66	-	0,40	-	0,7679 (n=4, gl=2)
B	0,34	-	0,65	-	
C	0,36	-	0,40	-	
D	0,37	0,60	0,39	0,69	0,9750 (n=2, gl=2), para o TV obtido a partir da $T_{c2} (onset)$ para a marca F
E	0,37	0,65	0,55	0,51	
F	0,72	0,61	0,42	0,88	
G	0,37	-	0,37	-	

Tabela B.8 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas dos primeiros, segundos e terceiros máximos do pico de fusão, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B, C e G e pelas marcas D e E.

Marcas	$T_1$	$T_2$	$T_3$	Valores críticos <sup>[134]</sup>
	TV	TV	TV	
A, B, C, G	0,48	-	-	0,4884 - 0,4366 (n=4, gl=10-16)
D, E	0,50	0,69	0,54	0,7880 - 0,7341 (n=2, gl=10-16)

Tabela B.9 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir dos conjuntos de dados formados, respetivamente, pelas temperaturas *onset* de fusão e de cristalização dos primeiros e segundos máximos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B, C e G e pelas marcas D e E.

Marcas	$T_{f1} (onset)$	$T_{f2} (onset)$	$T_{c1} (onset)$	$T_{c2} (onset)$	Valores críticos <sup>[134]</sup>
	TV	TV	TV	TV	
A, B, C, G	0,37	-	0,37	-	0,4884 - 0,4366 (n=4, gl=10-16)
D, E	0,54	0,52	0,51	0,80	0,7880 - 0,7341 (n=2, gl=10-16)

## **Anexo C – Resultados obtidos por TGA**

---



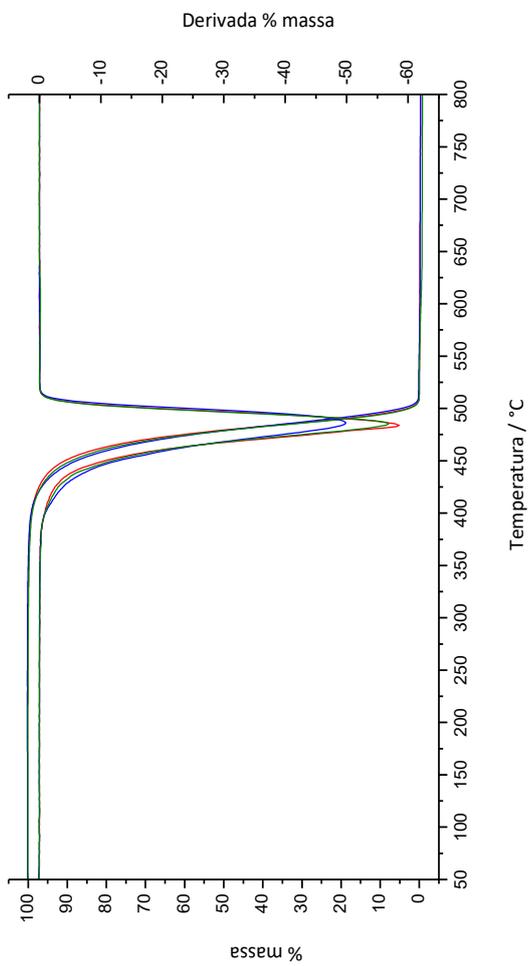


Figura C.3 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras E11\_s1 (vermelho), E12\_s1 (azul) e E13\_s1 (verde);  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

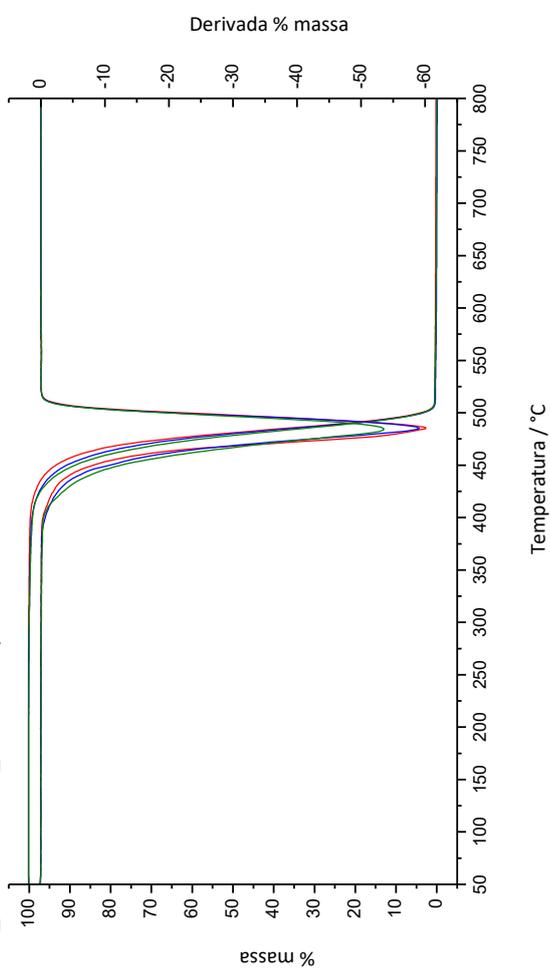


Figura C.4 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras F11\_s1 (vermelho), F12\_s1 (azul) e F13\_s1 (verde);  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

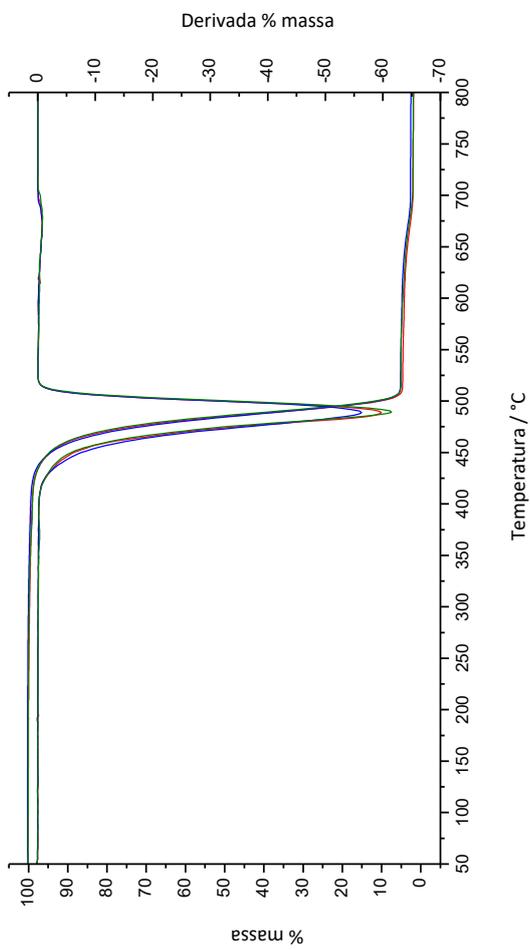


Figura C.1 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras B11\_s1 (vermelho), B12\_s1 (azul) e B13\_s1 (verde);  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

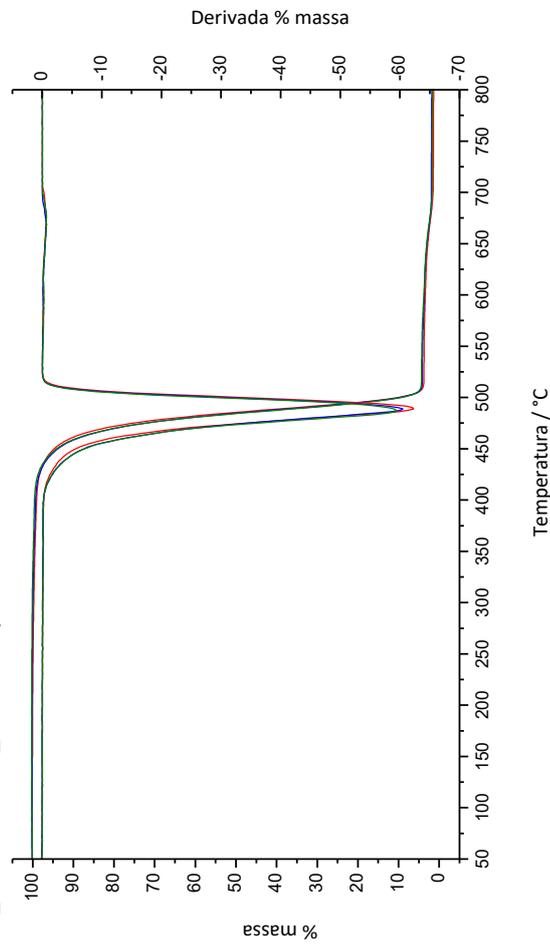


Figura C.2 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras C11\_s1 (vermelho), C12\_s1 (azul) e C13\_s1 (verde);  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

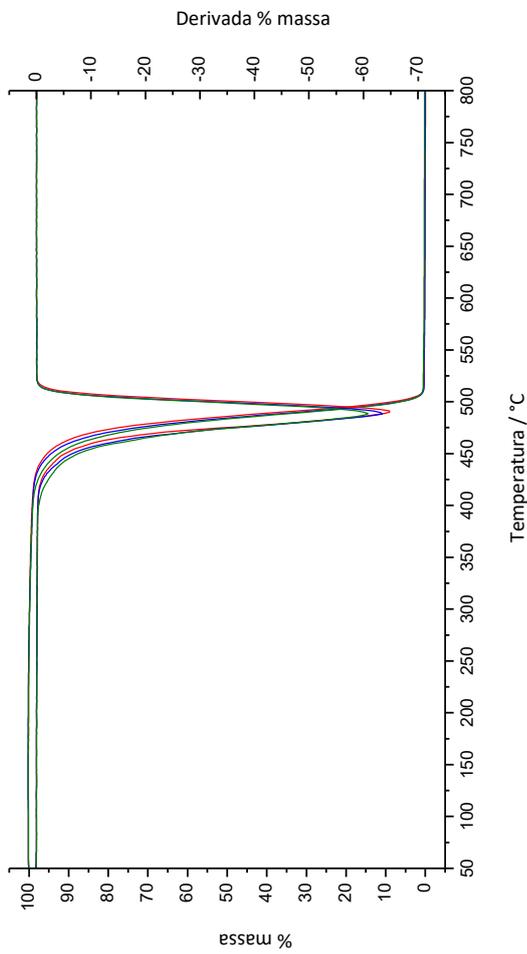


Figura C.5 – Curvas de TGA e respectivas derivadas obtidas para as amostras G11\_s1 (vermelho), G12\_s1 (azul) e G13\_s1 (verde):  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

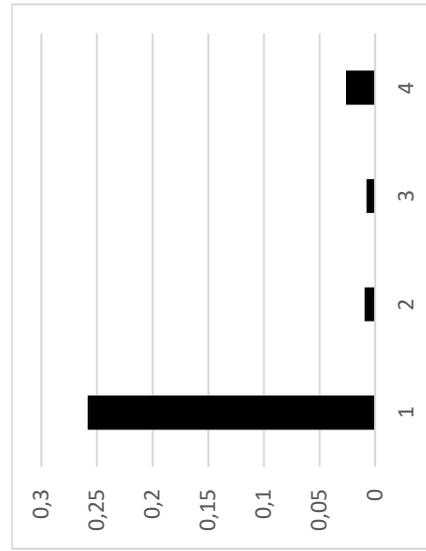


Figura C.6 – Representação das variâncias obtidas a partir das percentagens de perda de massa da etapa de degradação, para as marcas (1) D, (2) E, (3) F e (4) G.

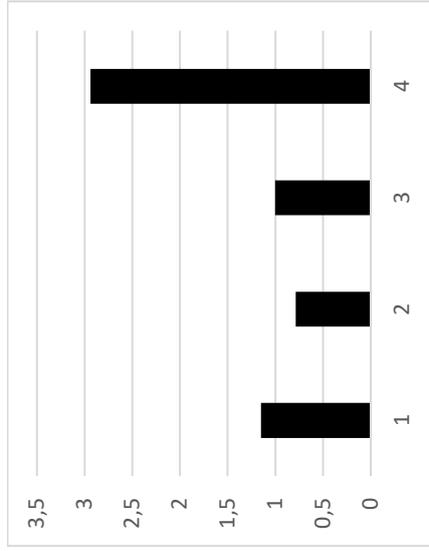


Figura C.7 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das  $T_{d1}$ , para as marcas (1) D, (2) E, (3) F e (4) G.

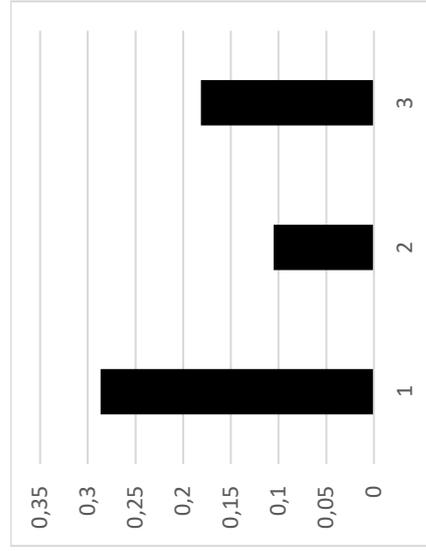


Figura C.8 – Representação dos desvios da média de cada marca em relação à média global, obtidas a partir das percentagens de perda de massa da etapa de degradação, para as marcas (1) E, (2) F e (3) G.

Tabela C.1 – Valores correspondentes às massas pesadas para cada uma das amostras de sacos de plástico analisados por TGA.

<b>Amostra</b>	<b>Massa / mg</b>
A11_s1	10,16
A12_s1	13,30
A13_s1	11,47
B11_s1	10,74
B12_s1	9,97
B13_s1	13,65
C11_s1	13,58
C12_s1	12,47
C13_s1	10,69
D11_s1	11,48
D12_s1	11,26
D13_s1	14,13
E11_s1	11,49
E12_s1	11,67
E13_s1	14,32
F11_s1	13,92
F12_s1	13,24
F13_s1	10,97
G11_s1	14,11
G12_s1	10,95
G13_s1	11,73

Tabela C.2 – Valores de teste e valores críticos determinados pelo teste de Cochran ( $\alpha=0,05$ ), a partir das temperaturas de degradação e percentagens de perda de massa da primeira e segunda etapas de degradação, bem como das percentagens de componentes inorgânicos, referentes aos dois grupos constituídos pelas marcas A, B e C e pelas marcas D, E, F e G.

Marcas	$T_{d1}$	$T_{d2}$	% perda de massa (1ª etapa)	% perda de massa (2ª etapa)	% componentes inorgânicos	Valores críticos <sup>[134]</sup>
	TV	TV	TV	TV	TV	
A, B, C	0,84	0,64	0,80	0,45	0,80	0,8709 (n=3, gl=2)
D, E, F, G	0,58	-	0,86	-	-	0,7679 (n=4, gl=2)
E, F, G	-	-	0,60	-	-	0,8709 (n=3, gl=2)

## **Anexo D – Resultados obtidos por XRD**

---



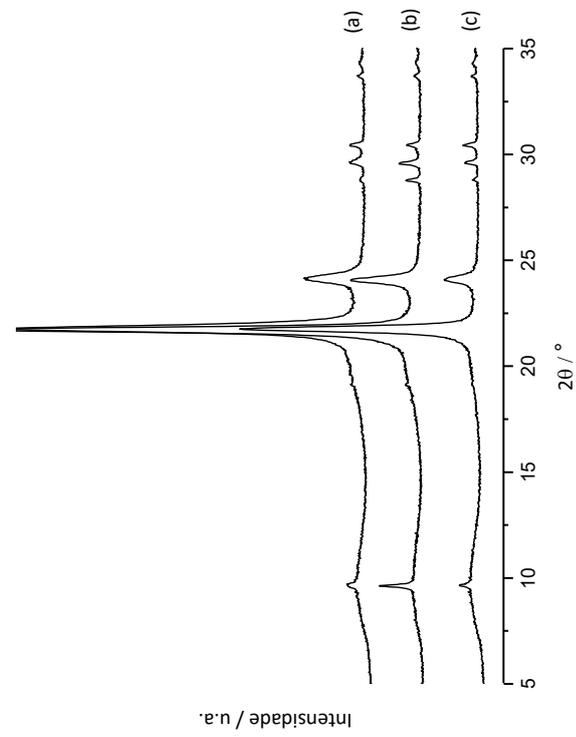


Figura D.1 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A11\_s2, (b) A12\_s2 e (c) A13\_s2.

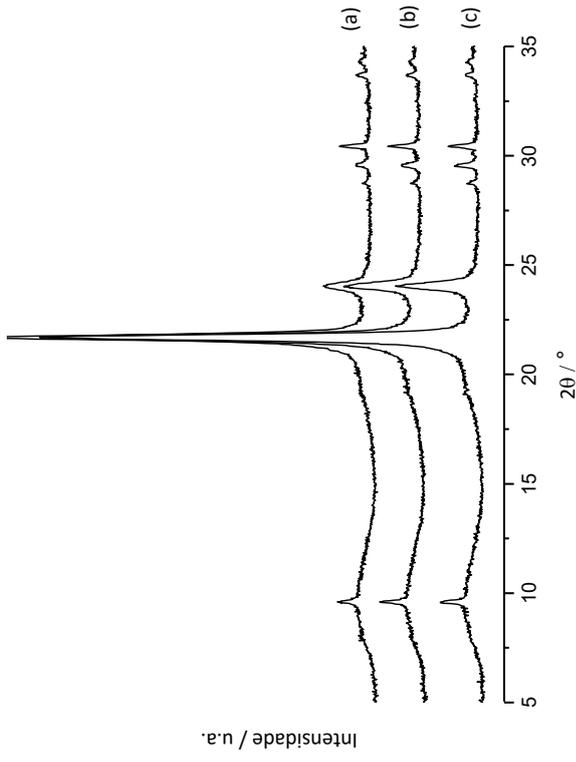


Figura D.3 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A21\_s2, (b) A22\_s2 e (c) A23\_s2.

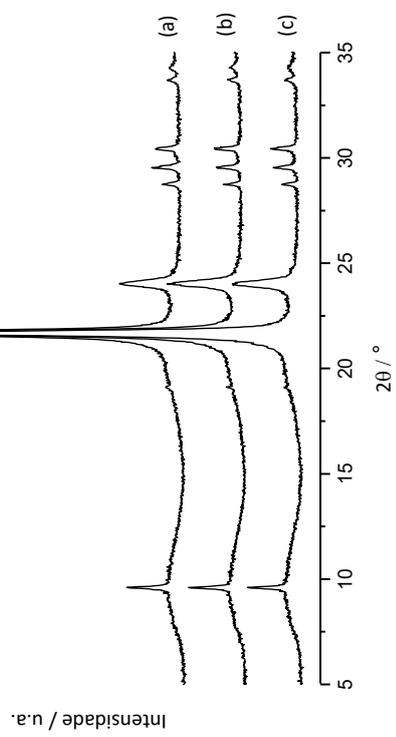


Figura D.2 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) A21\_s1, (b) A22\_s1 e (c) A23\_s1.

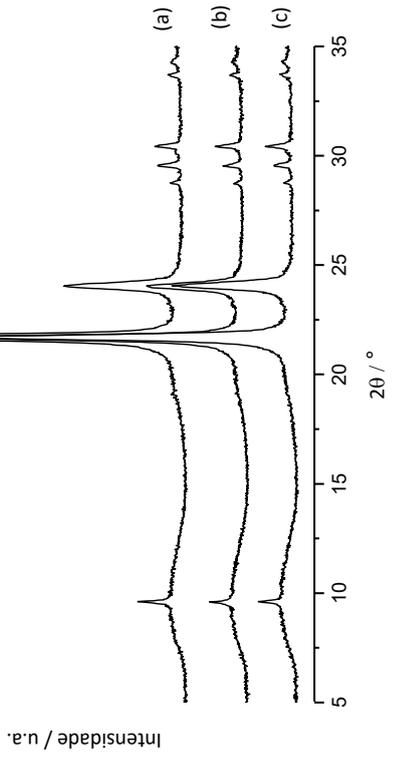


Figura D.4 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B11\_s1, (b) B12\_s1 e (c) B13\_s1.

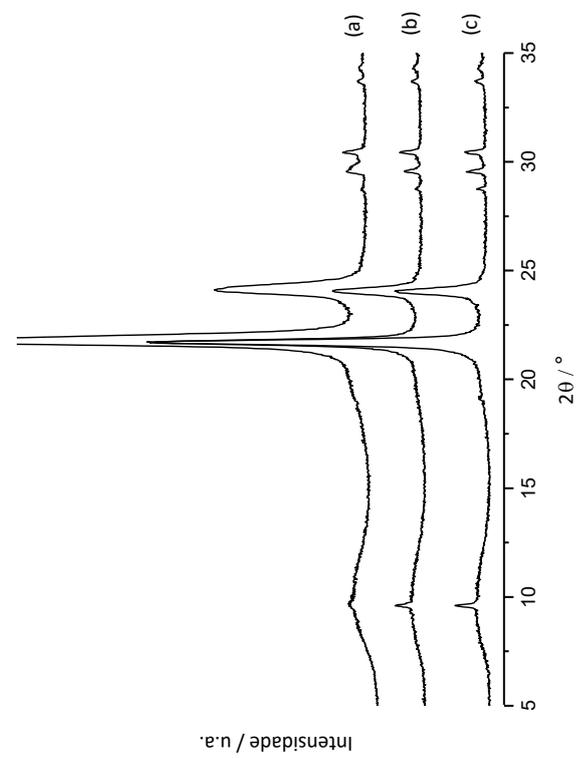


Figura D.5 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B11\_s2, (b) B12\_s2 e (c) B13\_s2.

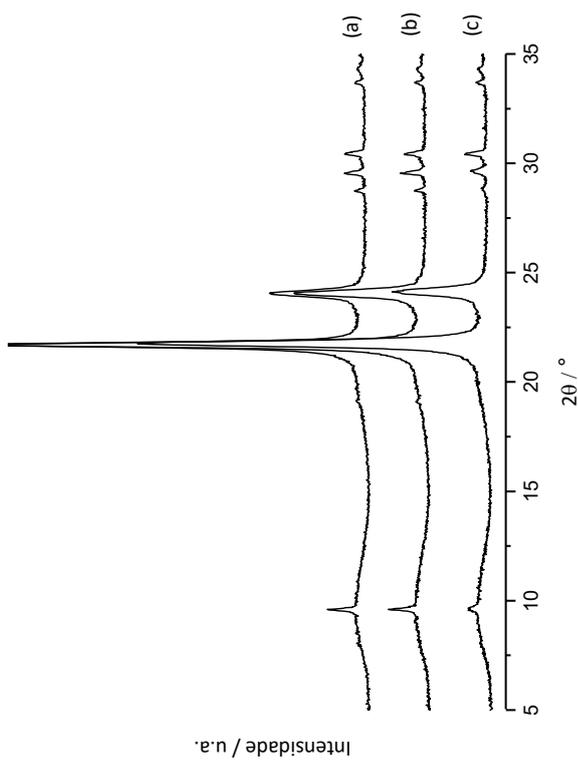


Figura D.7 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B21\_s2, (b) B22\_s2 e (c) B23\_s2.

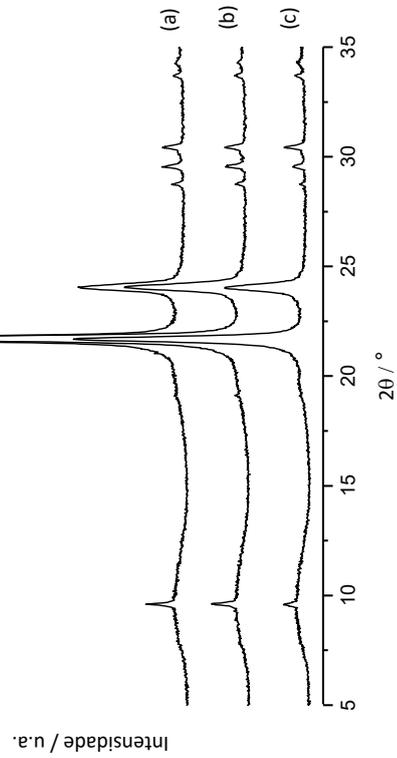


Figura D.6 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B21\_s1, (b) B22\_s1 e (c) B23\_s1.

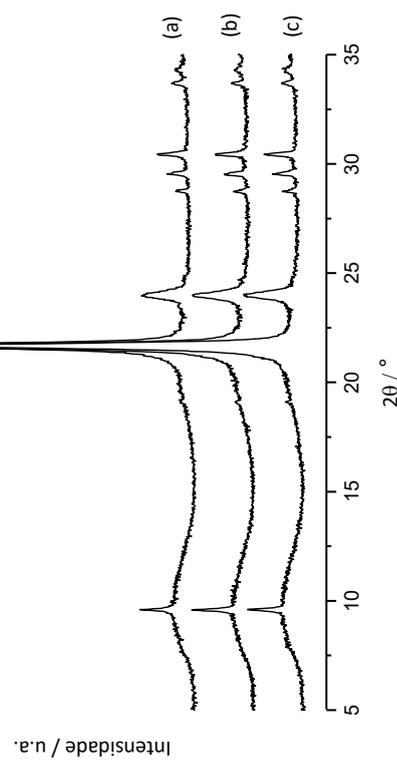


Figura D.8 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) C11\_s1, (b) C12\_s1 e (c) C13\_s1.

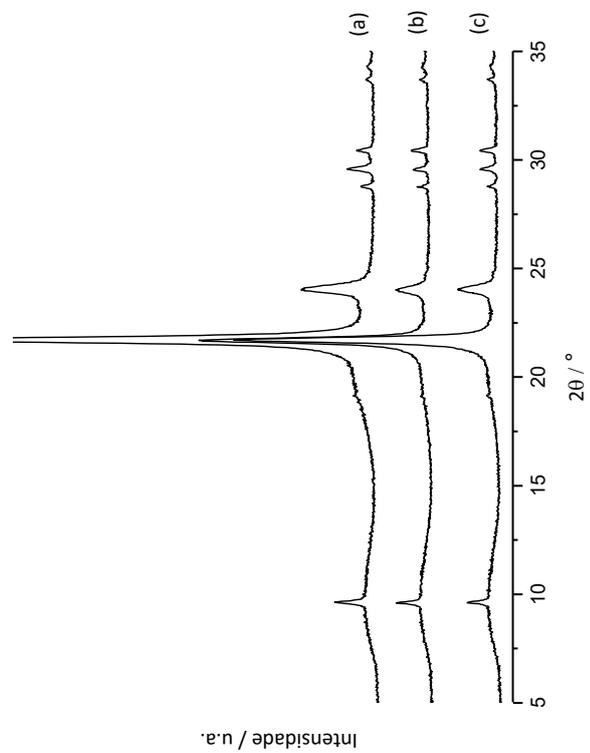


Figura D.9 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) C11\_s2, (b) C12\_s2 e (c) C13\_s2.

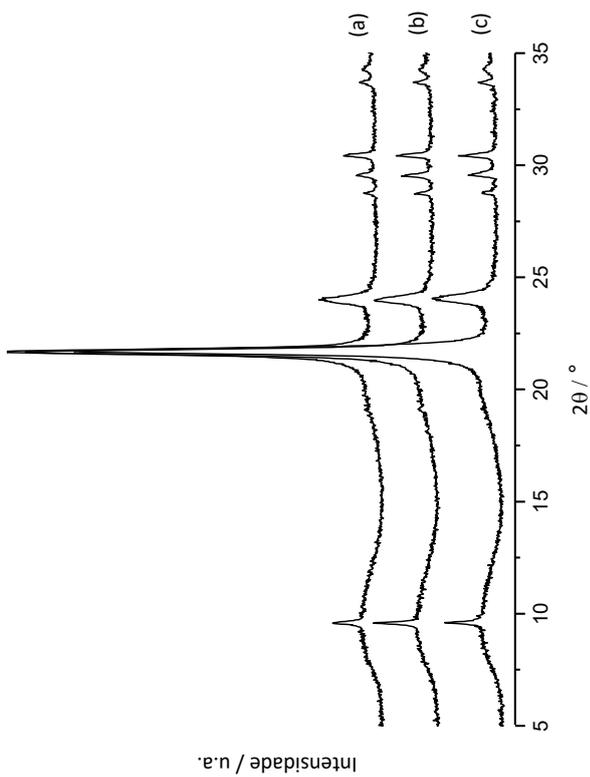


Figura D.11 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) C21\_s2, (b) C22\_s2 e (c) C23\_s2.

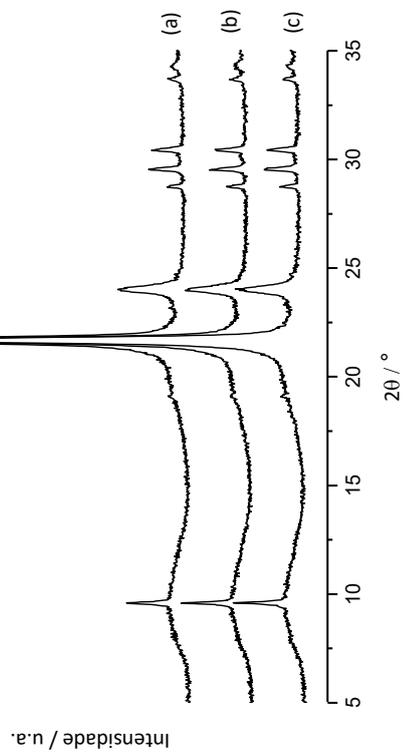


Figura D.10 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) C21\_s1, (b) C22\_s1 e (c) C23\_s1.

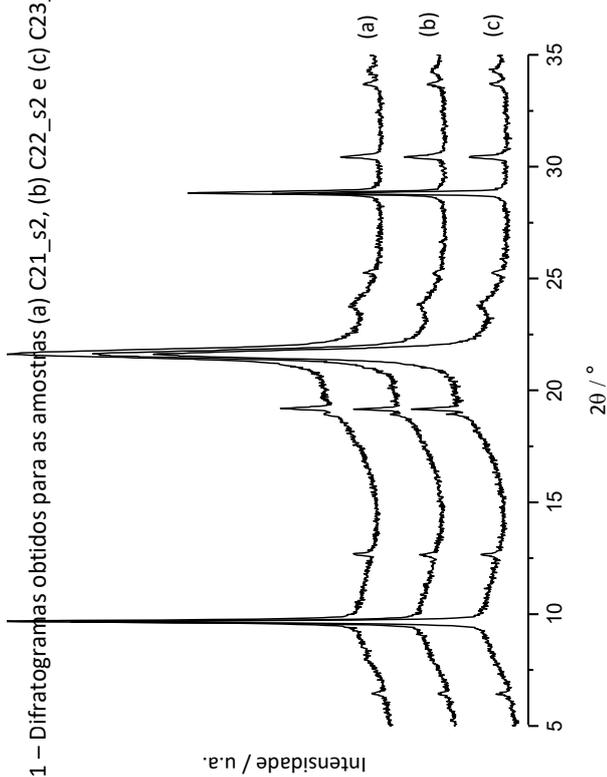


Figura D.12 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) D11\_s2, (b) D12\_s2 e (c) D13\_s2.

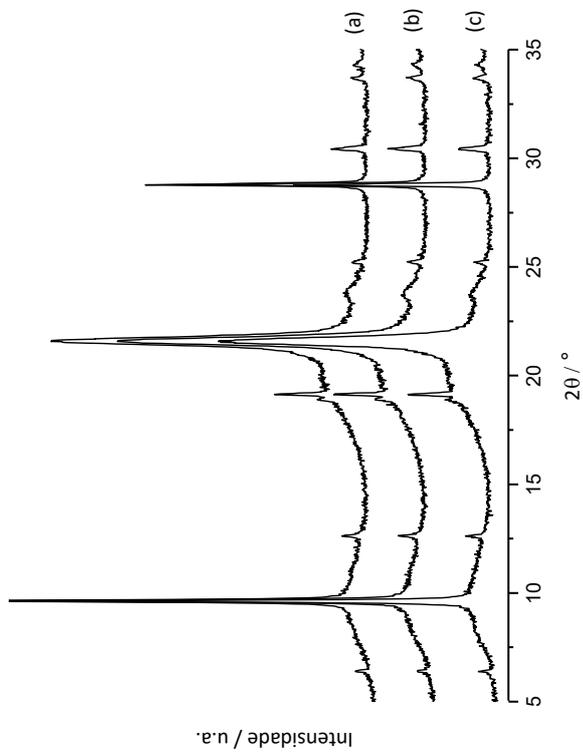


Figura D.13 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) D21\_s1, (b) D22\_s1 e (c) D23\_s1.

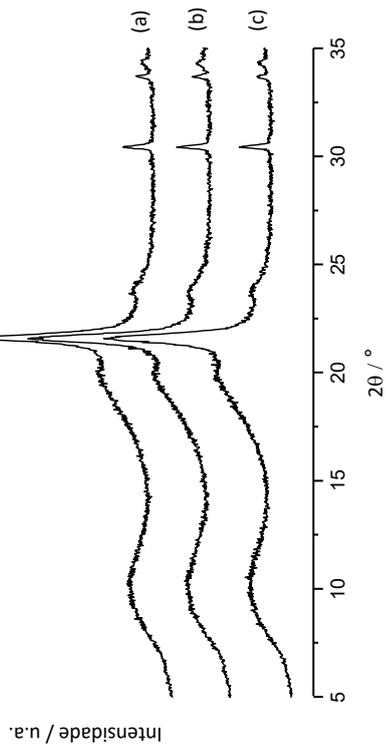


Figura D.15 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) E11\_s2, (b) E12\_s2 e (c) E13\_s2.

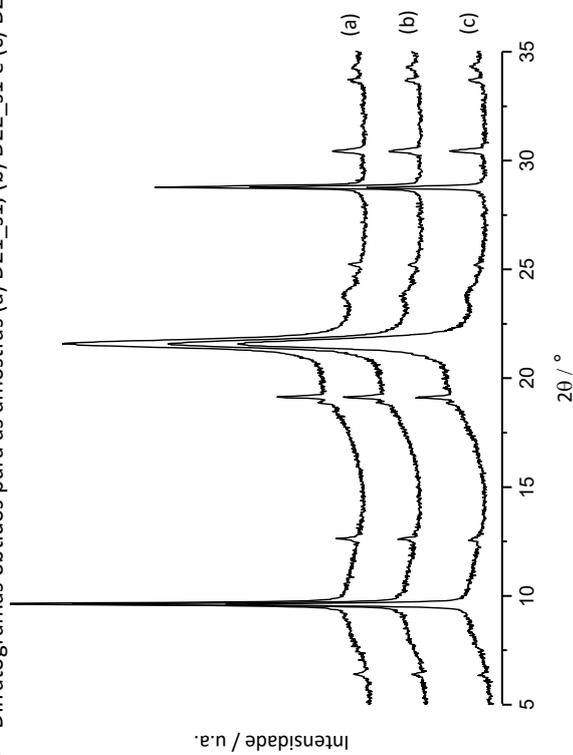


Figura D.14 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) D21\_s2, (b) D22\_s2 e (c) D23\_s2.

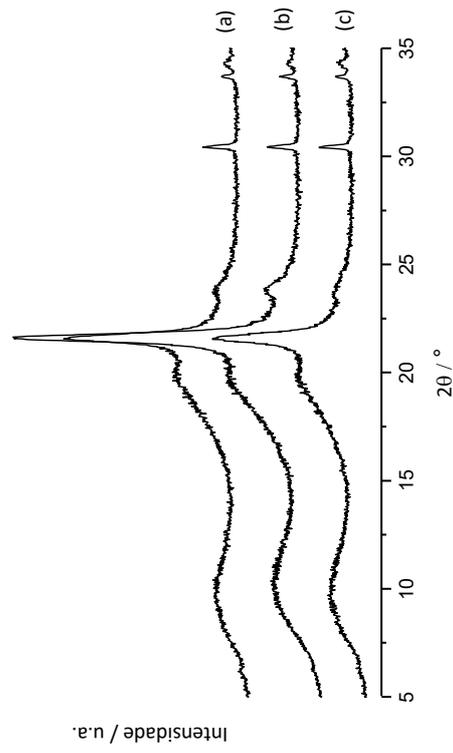


Figura D.16 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) E21\_s1, (b) E22\_s1 e (c) E23\_s1.

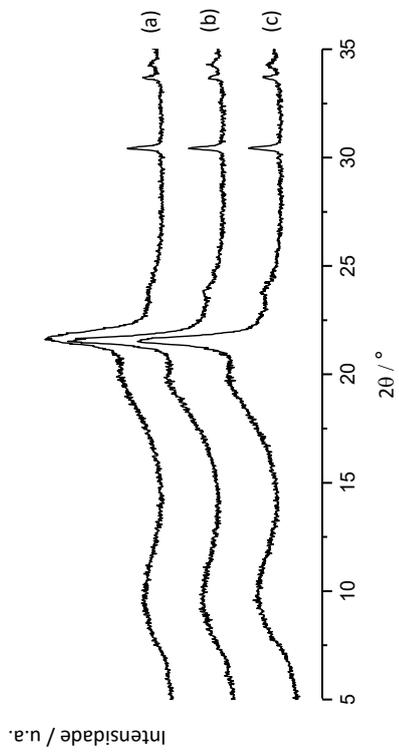


Figura D.17 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) E21\_s2, (b) E22\_s2 e (c) E23\_s2.

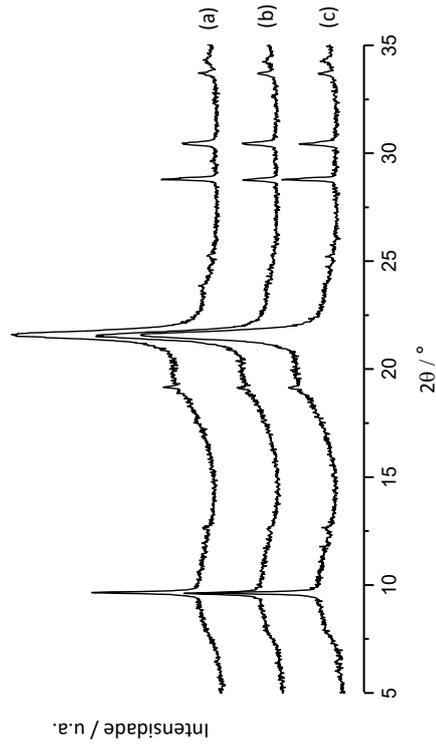


Figura D.19 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) F11\_s2, (b) F12\_s2 e (c) F13\_s2.

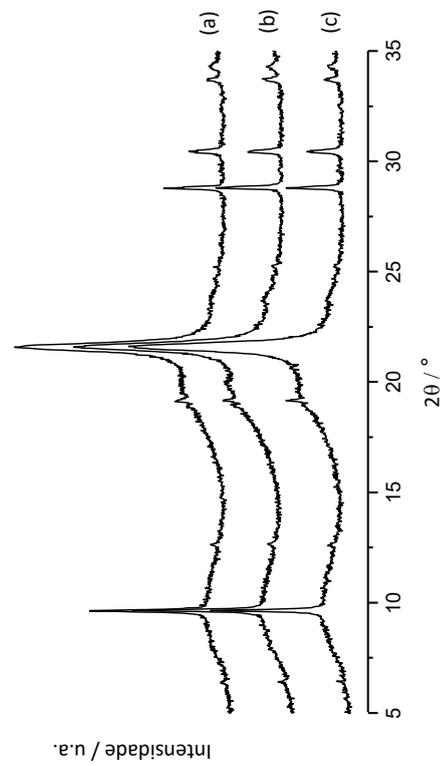


Figura D.18 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) F11\_s1, (b) F12\_s1 e (c) F13\_s1.

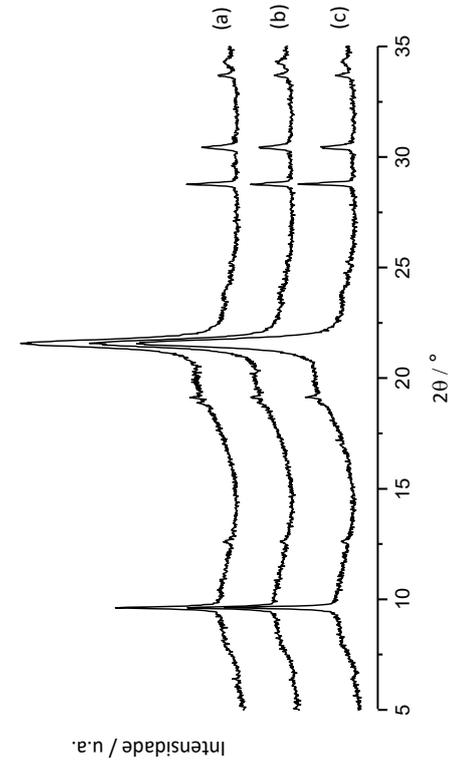


Figura D.20 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) F21\_s1, (b) F22\_s1 e (c) F23\_s1.

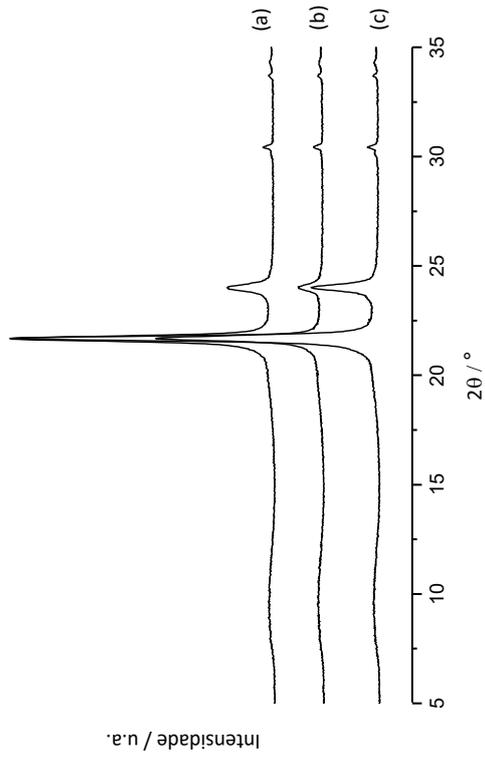


Figura D.23 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) G21\_s1, (b) G22\_s1 e (c) G23\_s1.

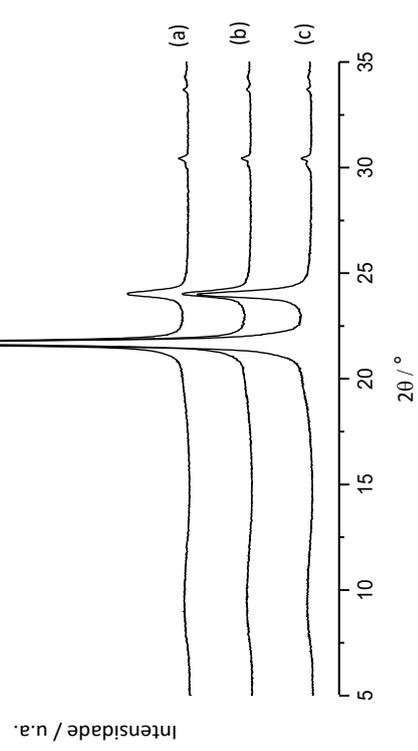


Figura D.24 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) G21\_s2, (b) G22\_s2 e (c) G23\_s2.

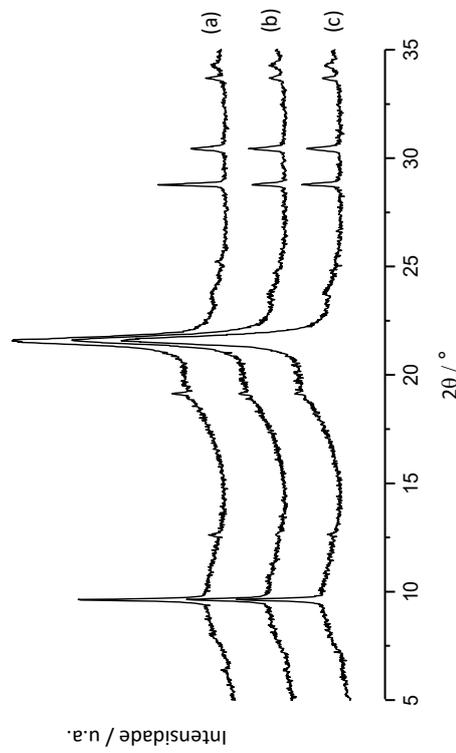


Figura D.21 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) F21\_s2, (b) F22\_s2 e (c) F23\_s2.

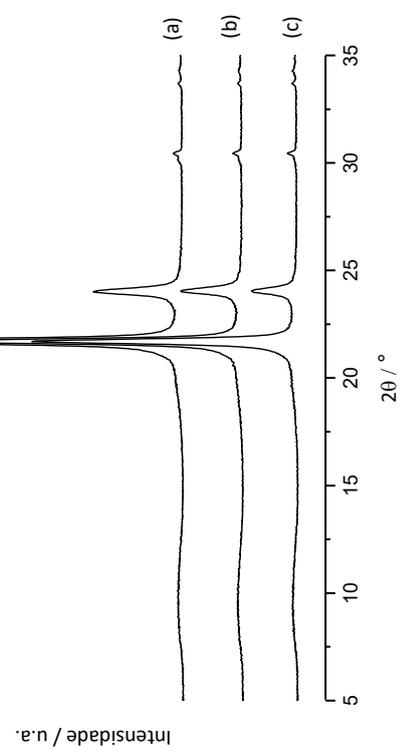


Figura D.22 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) G11\_s2, (b) G12\_s2 e (c) G13\_s2.

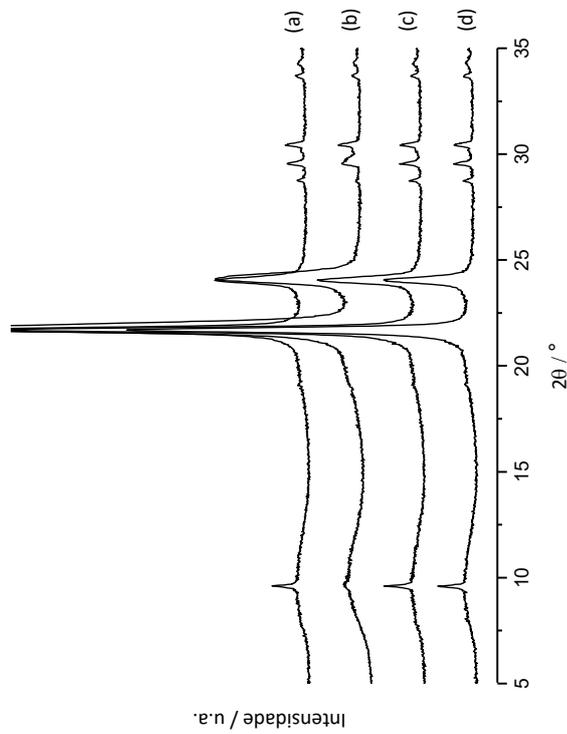


Figura D.25 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) B11\_s1, (b) B11\_s2, (c) B21\_s1 e (d) B21\_s2.

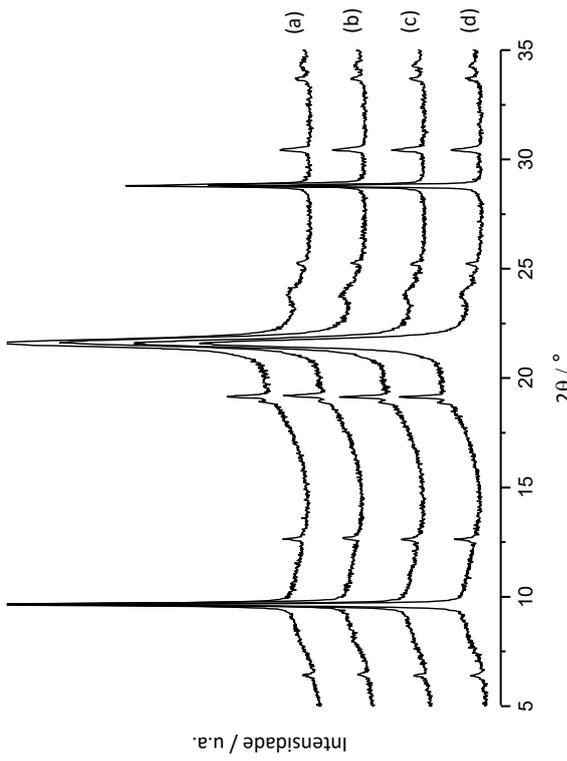


Figura D.27 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) D11\_s1, (b) D11\_s2, (c) D21\_s1 e (d) D21\_s2.

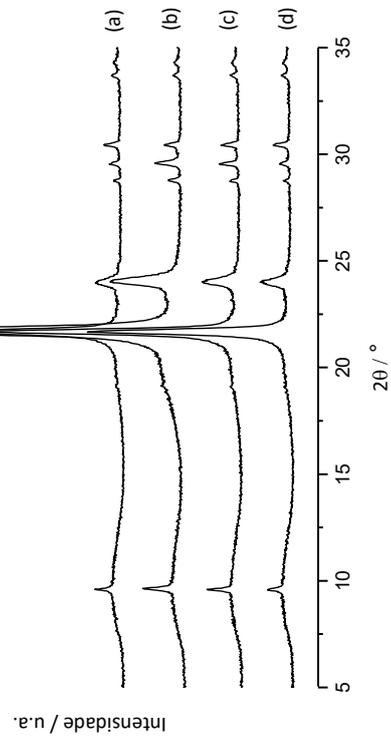


Figura D.26 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) C11\_s1, (b) C11\_s2, (c) C21\_s1 e (d) C21\_s2.

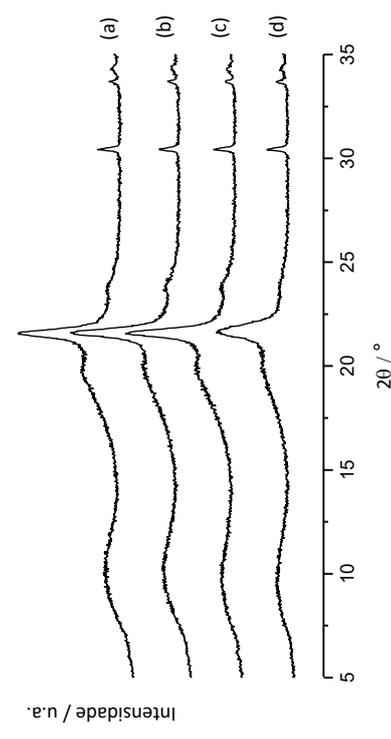


Figura D.28 – Difractogramas obtidos para as amostras (a) E11\_s1, (b) E11\_s2, (c) E21\_s1 e (d) E21\_s2.

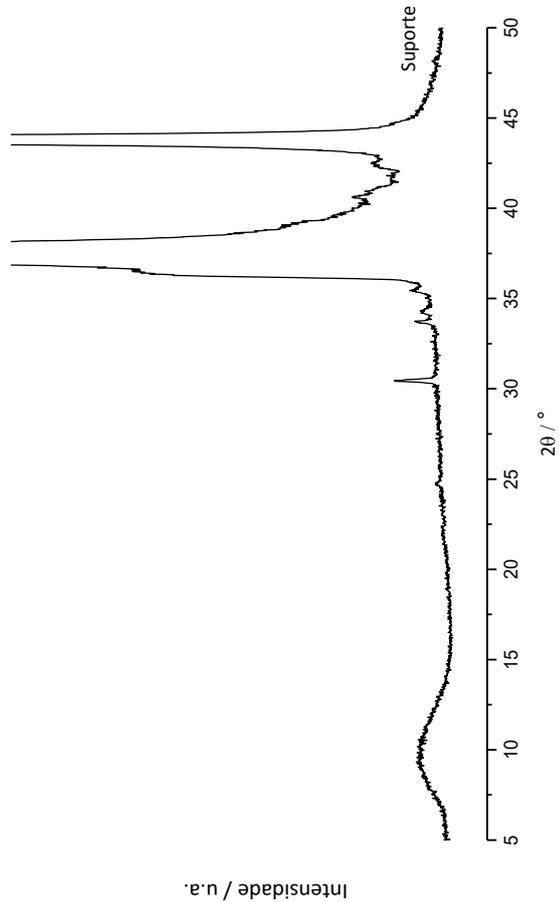


Figura D.31 – Difratoograma obtido para o suporte utilizado nas análises efetuadas por XRD.

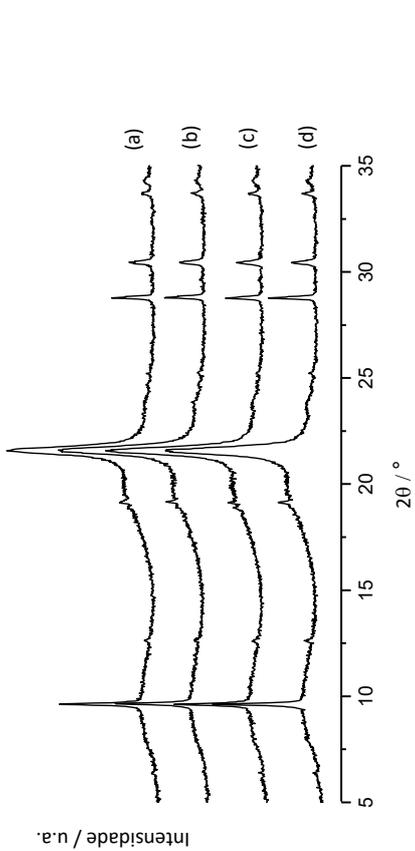


Figura D.29 – Difratoogramas obtidos para as amostras (a) F11\_s1, (b) F11\_s2, (c) F21\_s1 e (d) F21\_s2.

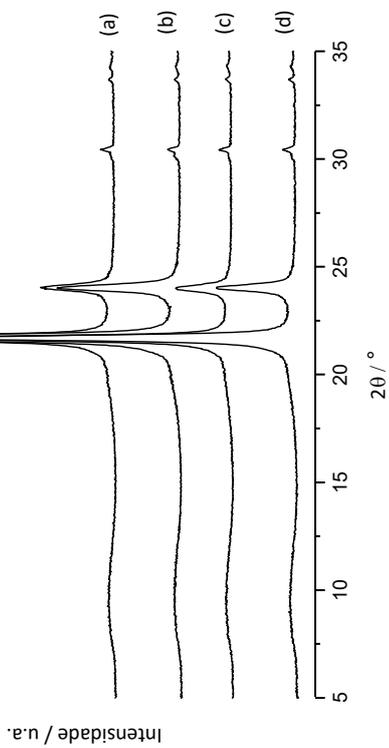


Figura D.30 – Difratoogramas obtidos para as amostras (a) G11\_s1, (b) G11\_s2, (c) G21\_s1 e (d) G21\_s2.

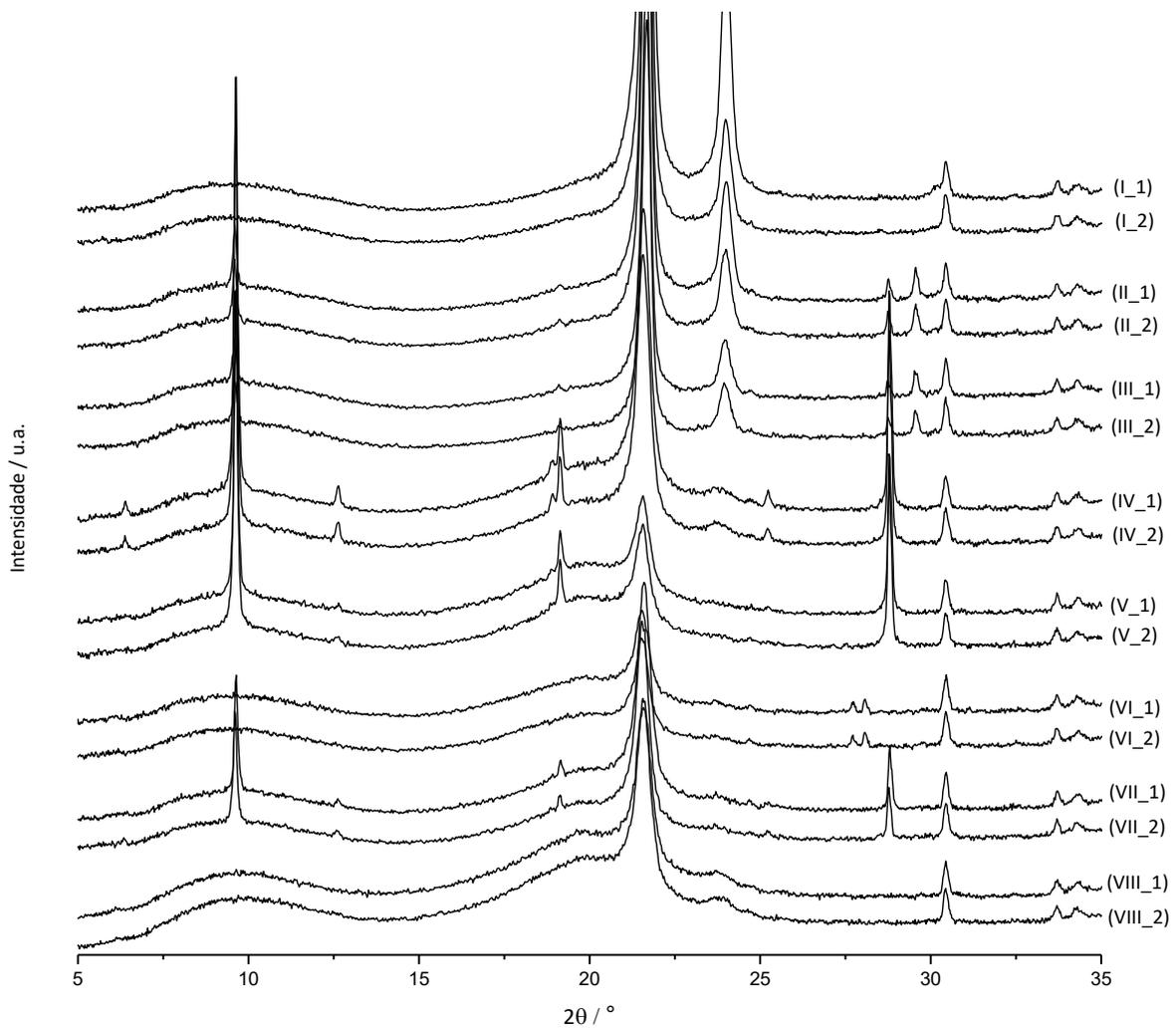


Figura D.32 – Difratogramas obtidos para as amostras cegas I\_1, I\_2, II\_1, II\_2, III\_1, III\_2, IV\_1, IV\_2, V\_1, V\_2, VI\_1, VI\_2, VII\_1, VII\_2, VIII\_1 e VIII\_2.



## **Anexo E – Resultados obtidos por PLM**

---





Figura E.1 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.3 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s2, A12\_s2 e A13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.5 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s2, A12\_s2 e A13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

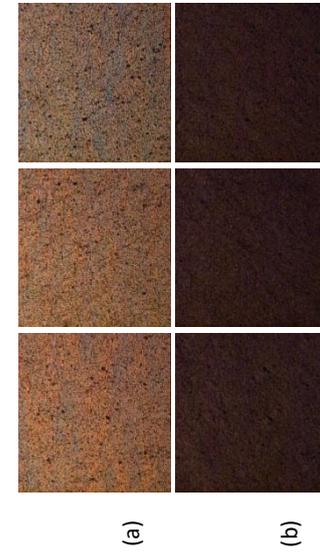


Figura E.2 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s1, A12\_s1 e A13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

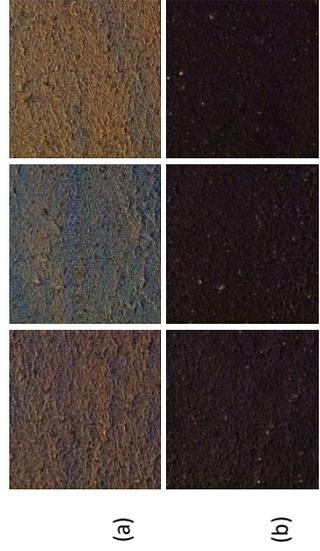


Figura E.4 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s2, A12\_s2 e A13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

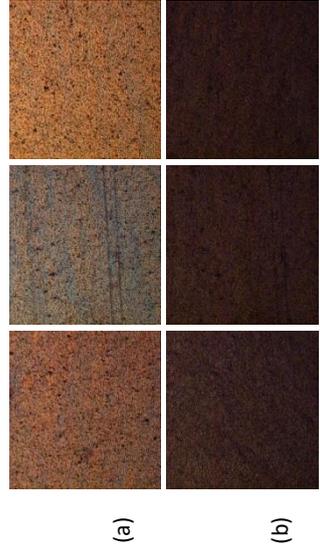
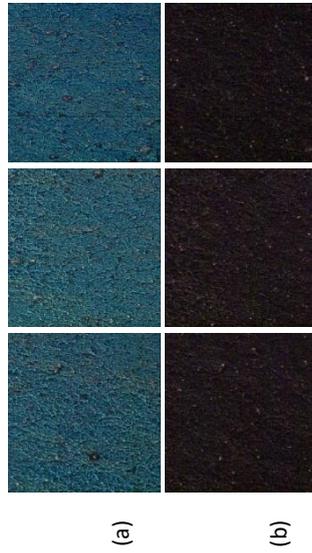


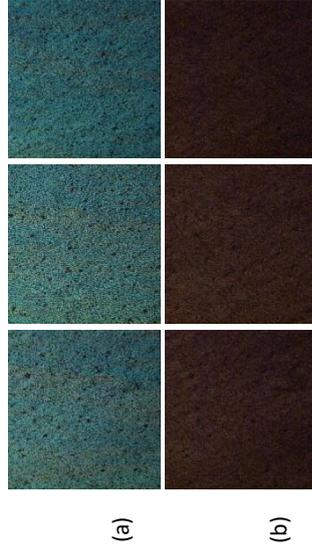
Figura E.6 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A11\_s2, A12\_s2 e A13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.7 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s1, A22\_s1 e A23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.9 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s1, A22\_s1 e A23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

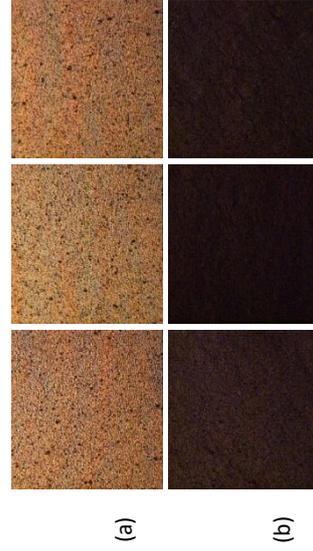
Figura E.11 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s2, A22\_s2 e A23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

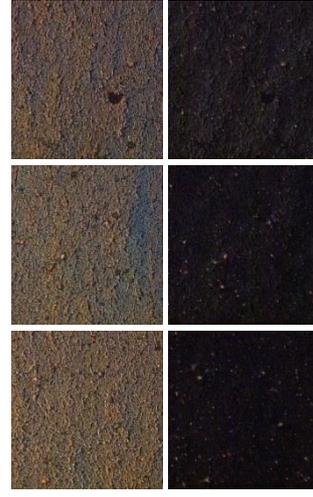
Figura E.8 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s1, A22\_s1 e A23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.10 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s1, A22\_s1 e A23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.12 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s2, A22\_s2 e A23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

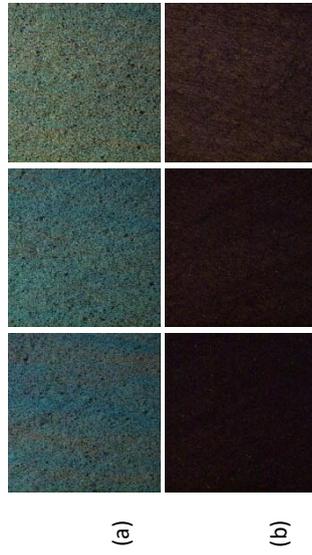


Figura E.13 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s2, A22\_s2 e A23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

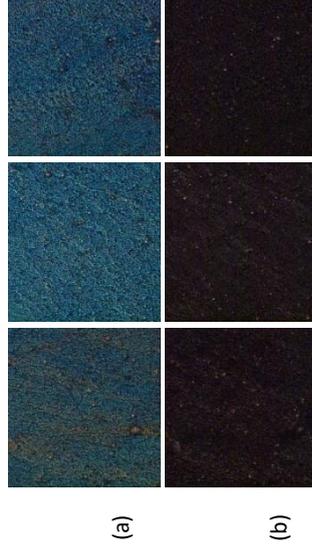


Figura E.15 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s1, B12\_s1 e B13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

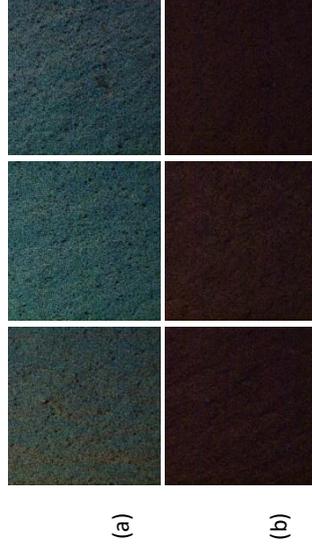


Figura E.17 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s1, B12\_s1 e B13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.14 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) A21\_s2, A22\_s2 e A23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

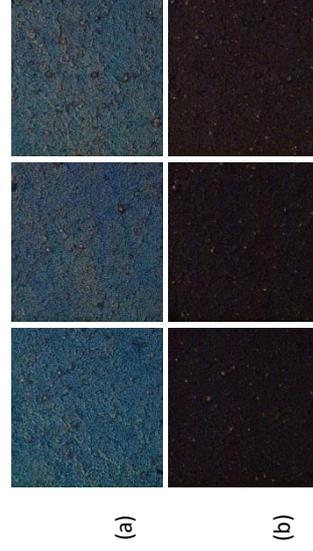


Figura E.16 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s1, B12\_s1 e B13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.18 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s1, B12\_s1 e B13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

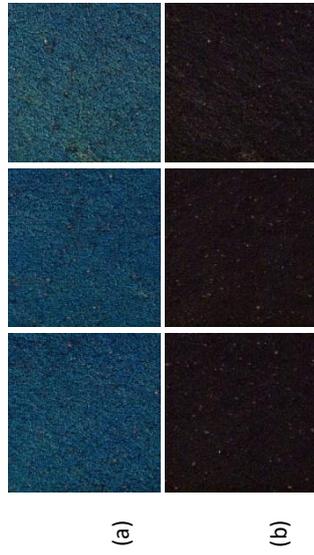


Figura E.19 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s2, B12\_s2 e B13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.21 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s2, B12\_s2 e B13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.23 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s1, B22\_s1 e B23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

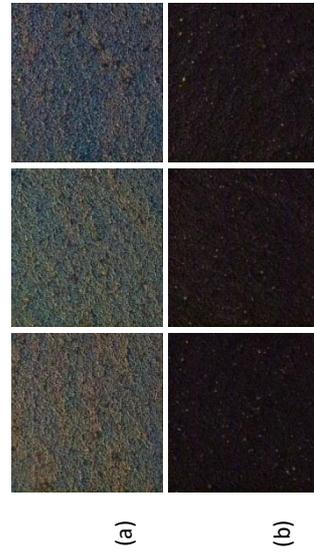


Figura E.20 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s2, B12\_s2 e B13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.22 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B11\_s2, B12\_s2 e B13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

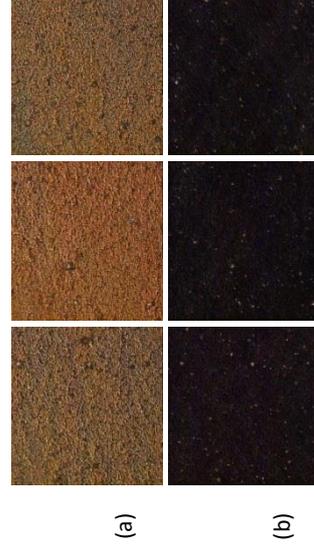


Figura E.24 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s1, B22\_s1 e B23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.25 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s1, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

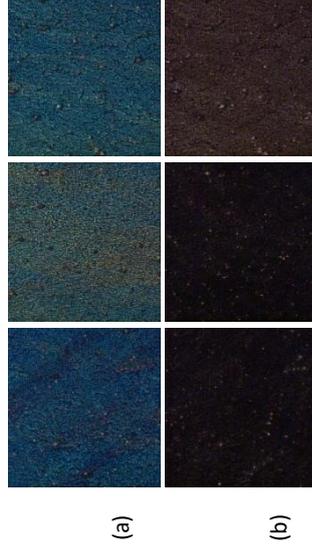


Figura E.27 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s2, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.29 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s2, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.26 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s1, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.28 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s2, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.30 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) B21\_s2, B22\_s2 e B23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.31 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s1, C12\_s1 e C13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.33 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s1, C12\_s1 e C13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.35 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s2, C12\_s2 e C13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.32 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s1, C12\_s1 e C13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.34 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s1, C12\_s1 e C13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.36 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s2, C12\_s2 e C13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

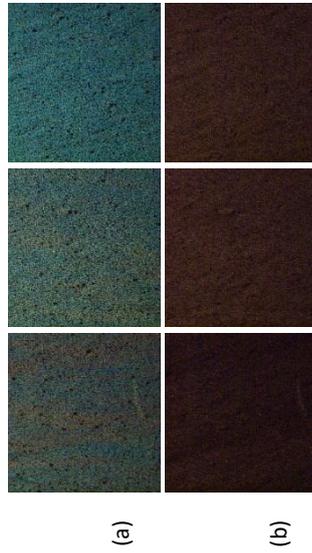


Figura E.37 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s2, C12\_s2 e C13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.39 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s1, C22\_s1 e C23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.41 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s1, C22\_s1 e C23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.38 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C11\_s2, C12\_s2 e C13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.40 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s1, C22\_s1 e C23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.42 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s1, C22\_s1 e C23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.43 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s2, C22\_s2 e C23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.45 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s2, C22\_s2 e C23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

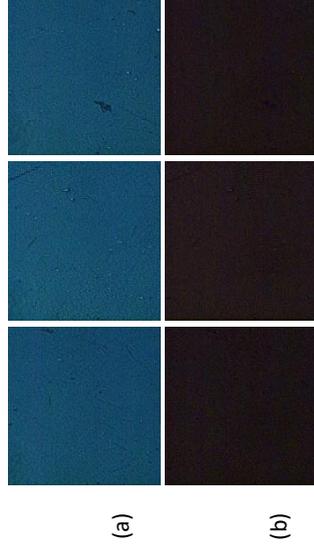


Figura E.47 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s1, D12\_s1 e D13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.44 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s2, C22\_s2 e C23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.46 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) C21\_s2, C22\_s2 e C23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.48 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s1, D12\_s1 e D13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.49 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s2, D12\_s2 e D13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.51 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s2, D12\_s2 e D13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.53 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s1, D22\_s1 e D23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.50 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s2, D12\_s2 e D13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

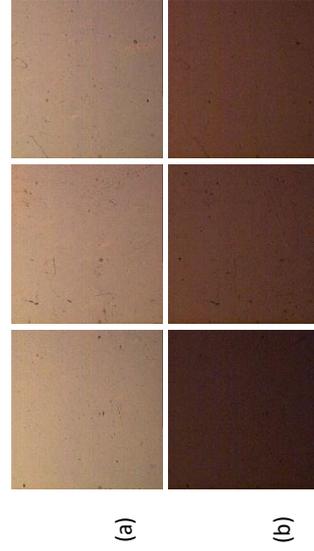


Figura E.52 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D11\_s2, D12\_s2 e D13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.54 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s1, D22\_s1 e D23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.55 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s1, D22\_s1 e D23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

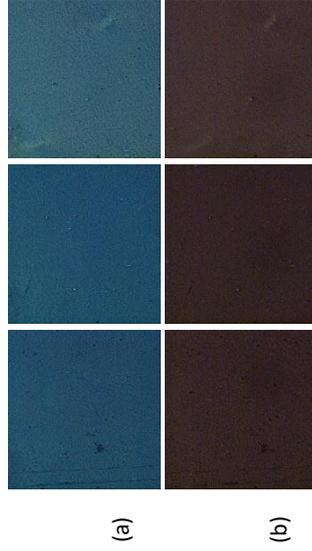


Figura E.57 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s2, D22\_s2 e D23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.59 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s2, D22\_s2 e D23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.56 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s1, D22\_s1 e D23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.58 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s2, D22\_s2 e D23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.60 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) D21\_s2, D22\_s2 e D23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

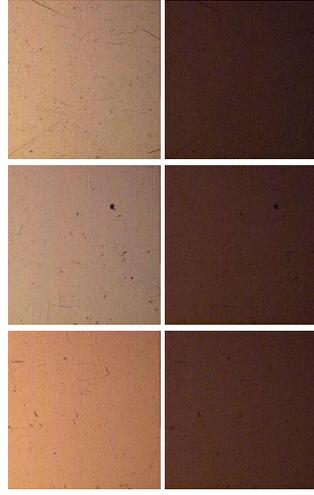
Figura E.61 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s1, E12\_s1 e E13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.63 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s2, E12\_s2 e E13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

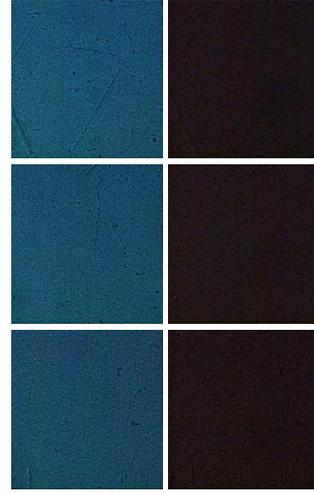
Figura E.65 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s2, E12\_s2 e E13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

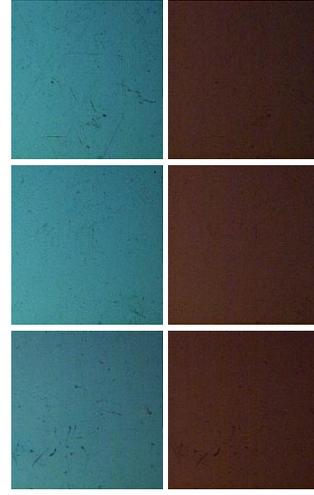
Figura E.62 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s1, E12\_s1 e E13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.64 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s2, E12\_s2 e E13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



(a)

(b)

Figura E.66 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E11\_s2, E12\_s2 e E13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.67 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s1, E22\_s1 e E23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

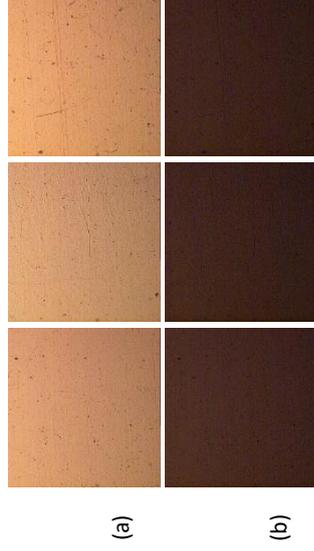


Figura E.69 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s1, E22\_s1 e E23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.71 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s2, E22\_s2 e E23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.68 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s1, E22\_s1 e E23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

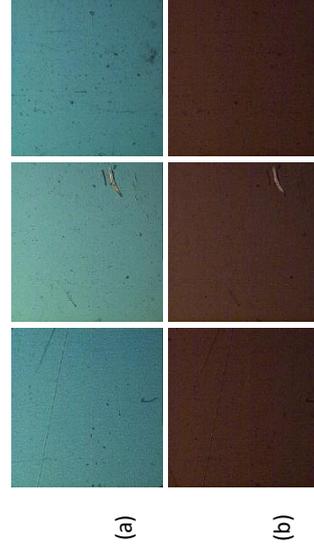


Figura E.70 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s1, E22\_s1 e E23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.72 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s2, E22\_s2 e E23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

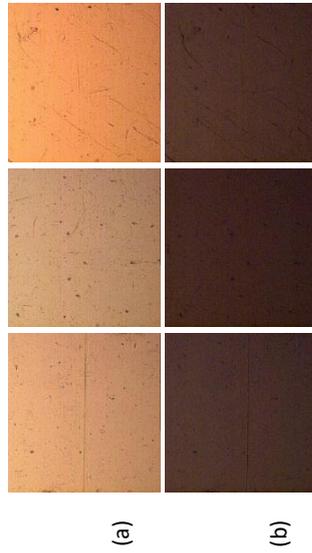


Figura E.73 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s2, E22\_s2 e E23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

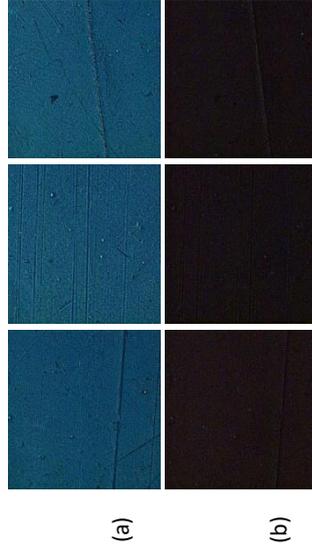


Figura E.75 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.77 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s2, F12\_s2 e F13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.74 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) E21\_s2, E22\_s2 e E23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.76 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s1, F12\_s1 e F13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.78 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s2, F12\_s2 e F13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

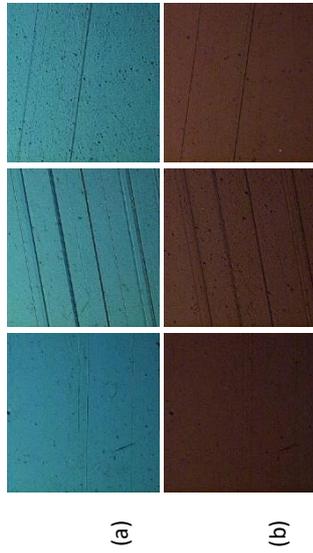


Figura E.79 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s2, F12\_s2 e F13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

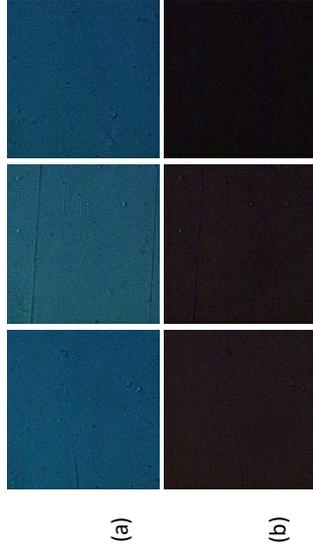


Figura E.81 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s1, F22\_s1 e F23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.83 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s1, F22\_s1 e F23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

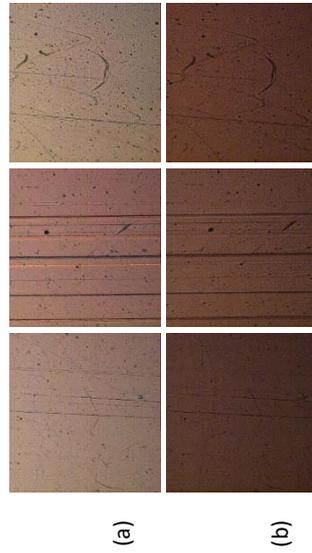


Figura E.80 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F11\_s2, F12\_s2 e F13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.82 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s1, F22\_s1 e F23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

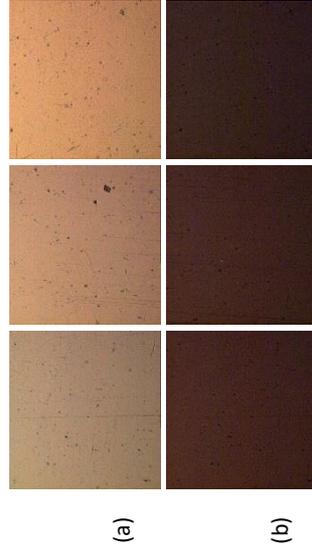


Figura E.84 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s1, F22\_s1 e F23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

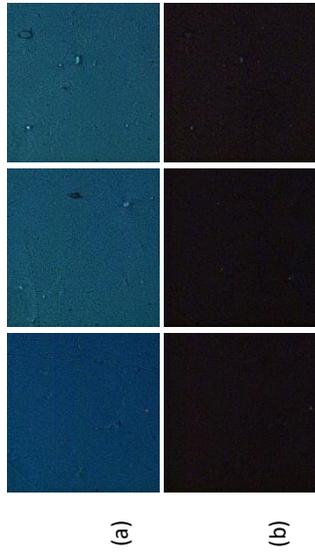


Figura E.85 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s2, F22\_s2 e F23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

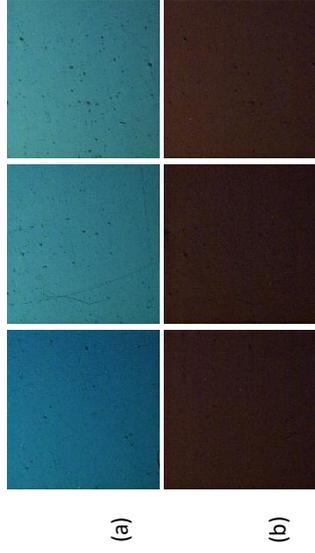


Figura E.87 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s2, F22\_s2 e F23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.89 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.86 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s2, F22\_s2 e F23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.88 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) F21\_s2, F22\_s2 e F23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

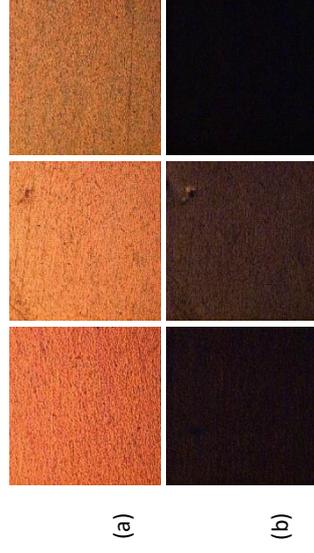


Figura E.90 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s1, G12\_s1 e G13\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.91 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s2, G12\_s2 e G13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.93 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s2, G12\_s2 e G13\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.95 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s1, G22\_s1 e G23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.92 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s2, G12\_s2 e G13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.94 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G11\_s2, G12\_s2 e G13\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.96 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s1, G22\_s1 e G23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

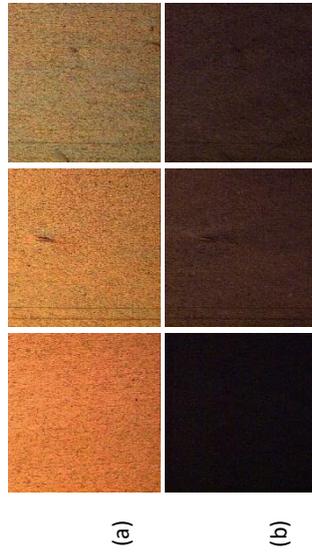


Figura E.97 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s1, G22\_s1 e G23\_s1, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

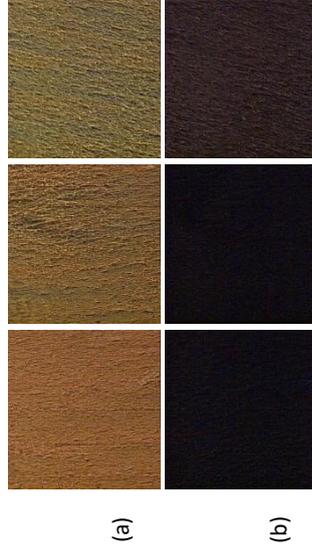


Figura E.99 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s2, G22\_s2 e G23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.101 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s2, G22\_s2 e G23\_s2, com o saco de plástico na direção vertical: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

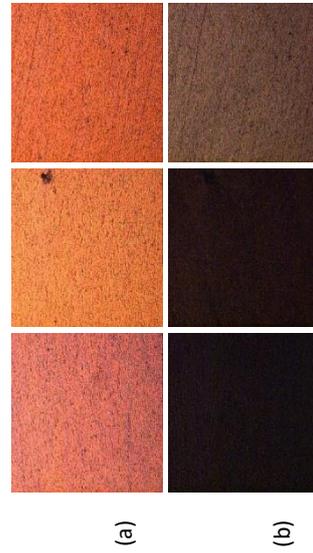


Figura E.98 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s1, G22\_s1 e G23\_s1, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.



Figura E.100 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 200x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s2, G22\_s2 e G23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

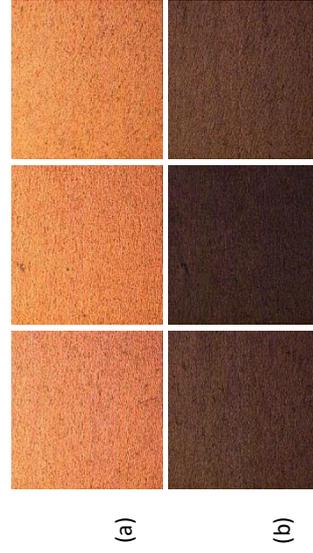


Figura E.102 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x, para as amostras (da esquerda para a direita) G21\_s2, G22\_s2 e G23\_s2, com o saco de plástico na direção horizontal: (a) sem o polarizador e analisador cruzados; (b) com o polarizador e o analisador cruzados.

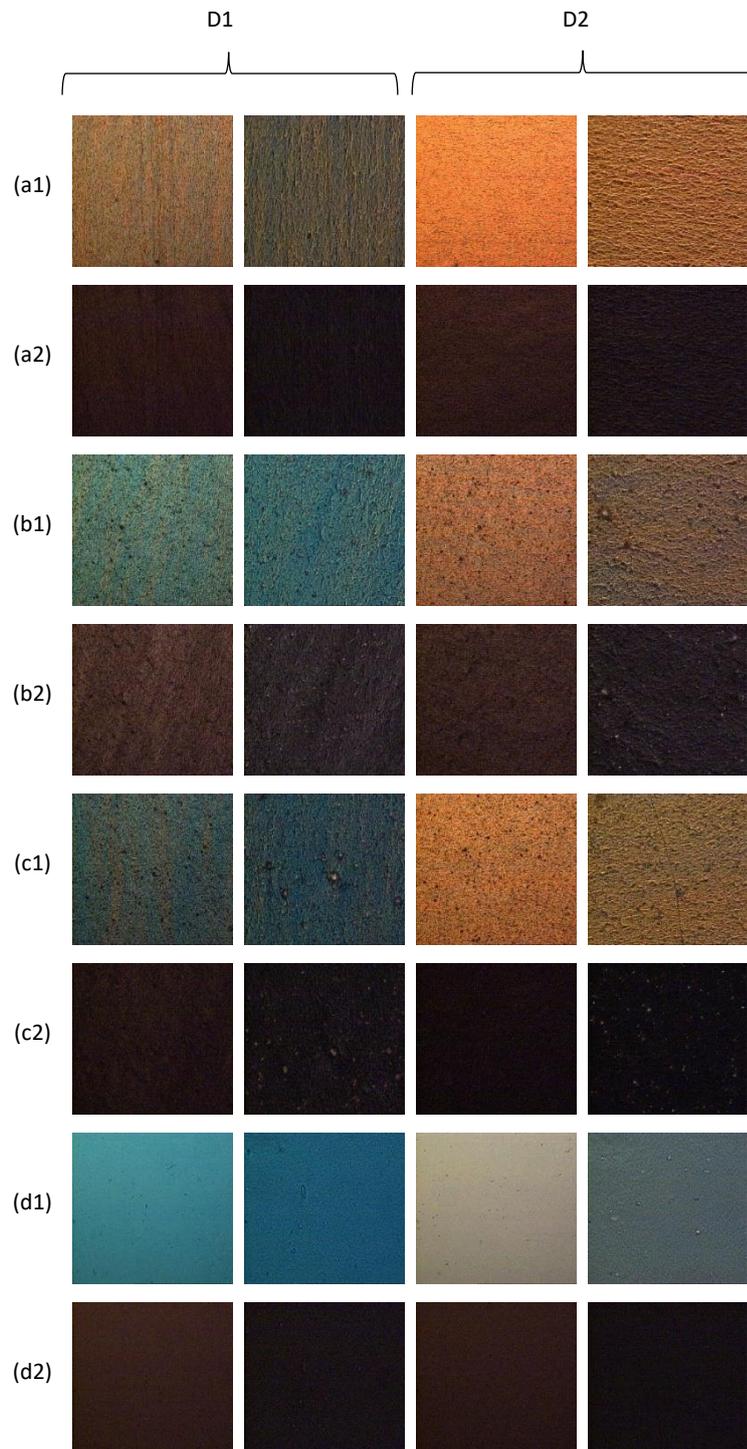


Figura E.103 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) I\_2, (b1 e b2) II\_2, (c1 e c2) III\_2 e (d1 e d2) IV\_2, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente.

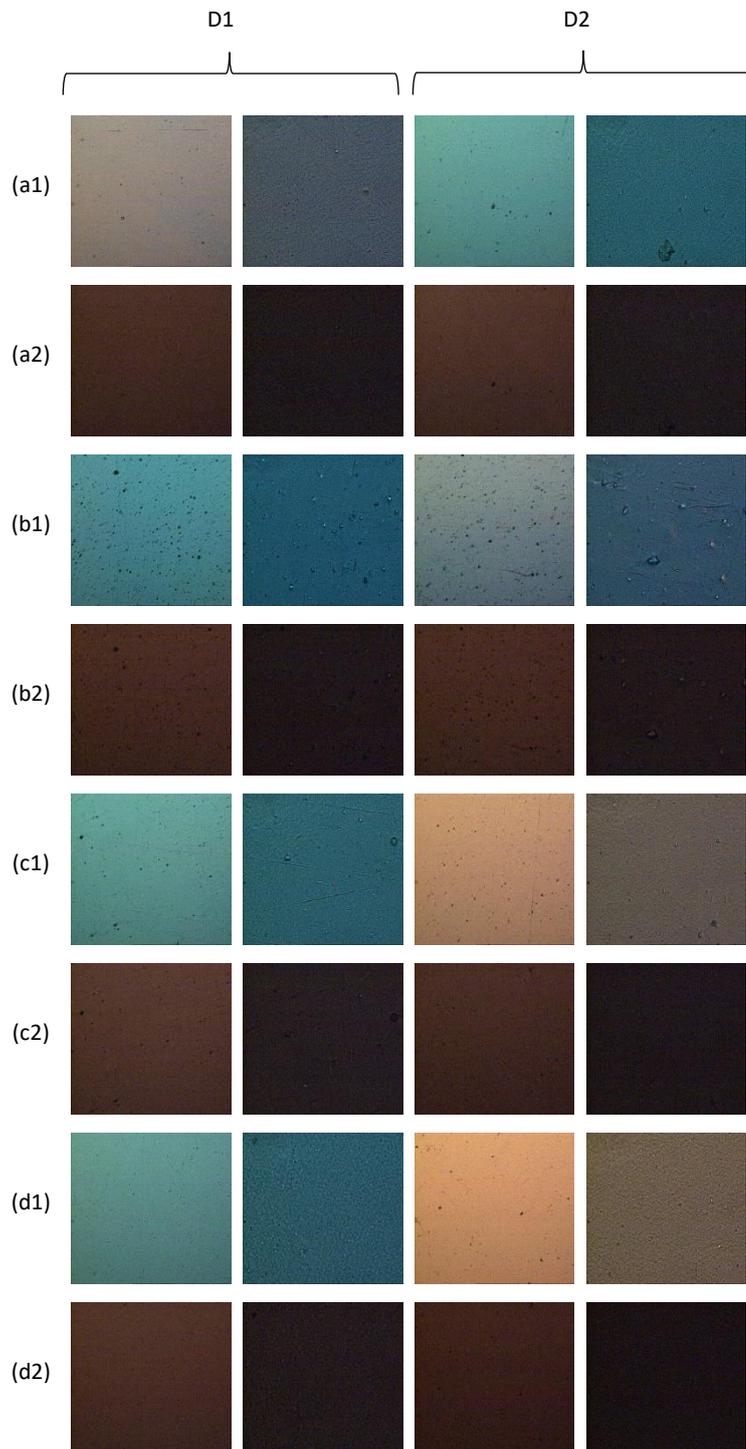


Figura E.104 – Imagens obtidas através da técnica PLM, a 50x (colunas 1 e 3) e 200x (colunas 2 e 4), para as amostras (a1 e a2) V\_2, (b1 e b2) VI\_2, (c1 e c2) VII\_2 e (d1 e d2) VIII\_2, com o saco de plástico em duas direções (D1 e D2). Os números (1) e (2) anexados à identificação das amostras nas várias imagens referem-se à análise sem o polarizador e analisador cruzados e com o polarizador e o analisador cruzados, respetivamente.



## Anexo F - Análise Multivariada

---



### Anexo F.1 – Script utilizado para a implementação da HCA.

```
rm(list=ls())
library(dendextend)

#ler tabela de dados
bags_data <- read.table(file="data.csv", sep=";", check.names = TRUE)
bags_data

#definir variáveis e objetos
nr_amostras = nrow(bags_data)
nr_variaveis = ncol(bags_data[2:30])

#atribuir nomes aos objetos
rownames(bags_data) <- bags_data[,1]
rownames(bags_data)

#ver tipo de dados
sapply(bags_data[2:30], class)
class(bags_data[2:30])

#normalizar o conjunto de dados
bags_data_scaled <- scale(bags_data[2:30], center = TRUE, scale = TRUE)

#calcular a matriz de distâncias euclidianas
d_euclidian <- dist(as.matrix(bags_data_scaled), method="euclidian")

#aplicar a análise de agrupamento hierárquico(HCA)usando o critério da ligação
média
par(cex=0.7)
hc_average <- hclust(d_euclidian, method="average")
dendrogram_average <- as.dendrogram(hc_average)
dend <- color_branches(dendrogram_average, k=5)
plot(dend, xlab="Objetos", ylab="Distância euclidiana")
```

### Anexo F.2 – Script utilizado para a implementação da PCA.

```
rm(list=ls())

#ler tabela de dados
bags_data <- read.table(file="data.csv", sep=";", check.names = TRUE)
bags_data

#definir variáveis e objetos
nr_amostras <- nrow(bags_data)
nr_variaveis <- ncol(bags_data[2:30])

#atribuir nomes aos objetos
rownames(bags_data) <- bags_data[,1]
rownames(bags_data)

#normalizar o conjunto de dados
bags_data_scaled <- scale(bags_data[2:30], center = TRUE, scale = TRUE)

#aplicar a análise de componentes principais (PCA)
bags_pca <- prcomp(bags_data_scaled)

#decidir quantos PCs devem ser considerados
##critério de Pearson ou regra dos 80%
oitenta_por_cento <- summary(bags_pca)
oitenta_por_cento #dá as % de variância explicada por cada PC e a variância
cumulativa
##método do Scree Plot
screeplot <- screeplot(bags_pca, type="lines")

#representar os scores dos novos PCs
col <- rep(c("red3", "forestgreen", "dodgerblue4", "orangered", "hotpink3", "grey",
"purple4"), each=12)
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlab="PC1", ylab="PC2", col=col)
```

```

text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.7, pos=2, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)
##expansão das zonas para os scores
#A,B,C
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlim = c(-4.37, -3.875), ylim = c(-1.065, -
0.8), xlab="PC1", ylab="PC2", col = col)
text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.6, pos=2, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)
#D
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlim = c(5, 5.38), ylim = c(-2.95, -2.8),
xlab="PC1", ylab="PC2", col = col)
text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.6, pos=2, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)
#E
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlim = c(3.5, 4.4), ylim = c(2.45, 2.7),
xlab="PC1", ylab="PC2", col = col)
text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.6, pos=2, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)
#F
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlim = c(3.85, 4.03), ylim = c(-0.98, -0.93),
xlab="PC1", ylab="PC2", col = col)
text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.6, pos=2, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)
#G
plot(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], xlim = c(-0.87, -0.67), ylim = c(4, 4.16),
xlab="PC1", ylab="PC2", col = col)
text(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], bags_data$V1, cex=0.6, pos=3, col=col)
points(bags_pca$x[,1], bags_pca$x[,2], pch=16, cex=0.7, col=col)

```

### Anexo F.3 – Script utilizado para a implementação do RF.

```

rm(list=ls())
library(randomForest)

#ler tabela de dados
data <- read.table(file="data_rf.csv", sep=";", check.names = TRUE)
data

#definir os grupos
groups <- factor(data[,30])
is.factor(groups)

#definir o conjunto de dados
x <- data.frame(data[1:29],groups)
x

#executar a validação cruzada para o Random Forest (RF)
set.seed(123)
indices <- sample(1:84,84,replace=FALSE)
xi <- x
x[indices, ] <- x
dimensoes<-dim(x)
comprimento<-dimensoes[1]
soma <- 0
{
  if(comprimento <=50){
    j=5
    dims <- as.integer(comprimento/j)
  }
  else{
    j=10
    dims <- as.integer(comprimento/j)
  }
  print(dims)
  for (i in 0:j){
    inicio <- i*dims+1
    fim <- (i+1)*dims
    print(i)
    print(inicio)
    print(fim)
  }
}

```

```

    if(i==0){
      train <- (fim+1):comprimento
    }
    else if(i<10){
      train <- c(1:(inicio-1), (fim+1):comprimento)
    }
    else{train <- 1:(inicio-1)}

    set.seed(123)
    rf <- randomForest(groups~., data=x, subset=train, ntree=80)
    predict_rf <- predict(rf, newdata=x[-train,])
    print(predict_rf)

    testset <- x[-train,"groups"]
    test <- as.numeric(testset)
    predict <- as.numeric(predict_rf)

    for (i in 1:min(8, (comprimento-inicio+1))){
      P= as.matrix(predict_rf)
      G= as.matrix(x[-train,]$groups)
      if(P[i,]!=G[i,]){soma <- soma+1}

      print(soma)
    }
    print("--")
  }
}

#determinar o erro de teste para a validação cruzada
test_error <- soma/comprimento*100
test_error

#definir o modelo de classificação e prever a identificação das amostras cegas
test <- read.table(file="testset_rf.csv",sep=",", check.names = TRUE)
test
set.seed(123)
model <- randomForest(groups~., data=xi, ntree=80, mtry=5, importance=TRUE)
model
predict_model <- predict(model, newdata=test)
print(predict_model)

#ver a importância das variáveis
library(ggplot2)
imp <- importance(model, type=1)
imp
featureImportance <- data.frame(Feature=row.names(imp), Importance=imp[,1])
p <- ggplot(featureImportance, aes(x=reorder(Feature, Importance), y=Importance))
+   geom_bar(stat="identity", fill="#53cfff") + coord_flip() +
theme_light(base_size=20) + xlab("") + ylab("Importância")
print(p)

```

Tabela F.1 – Definição das variáveis utilizadas na implementação dos métodos HCA, PCA e RF.

Variável	Correspondência	Método de análise
V1	718	FTIR-ATR /cm <sup>-1</sup>
V2	875	
V3	1462	
V4	1646	
V5	2955	
V6	3188	
V7	3395	
V8	6,4	
V9	9,6	
V10	12,6	
V11	18,9	
V12	19,1	
V13	19,7	
V14	25,3	
V15*	27,7	
V16*	28,1	
V17	28,8	
V18	29,6	DSC
V19	Números de picos	
V20	$T_{f1}$ (onset)	
V21	$T_{c1}$ (onset)	
V22	$T_1$	TGA
V23	Número de etapas de degradação	
V24	$T_{d1}$	
V25	% perda de massa (1ª etapa)	PLM
V26	Contém componentes cristalinos	
V27	As imagens obtidas nas duas direções são iguais	
V28	Contém marcas de processamento	
V29	As imagens obtidas nas duas direções são inversas	

\* Para a HCA e PCA, estas variáveis apenas foram consideradas quando foi realizado o estudo que incluiu as amostras cegas, dado que correspondem a sinais apenas presentes nos difratogramas obtidos para uma das amostras cegas.

Tabela F.2 – Principais resultados obtidos através da PCA para o conjunto de dados correspondente às 84 amostras e às 16 amostras das 8 amostras cegas analisadas.

Componente Principal	Variância explicada por cada PC / %	Variância cumulativa explicada / %
PC1	51,9	51,7
PC2	17,8	69,6
PC3	13,0	82,6
PC4	8,3	90,9
PC5	6,7	99,4

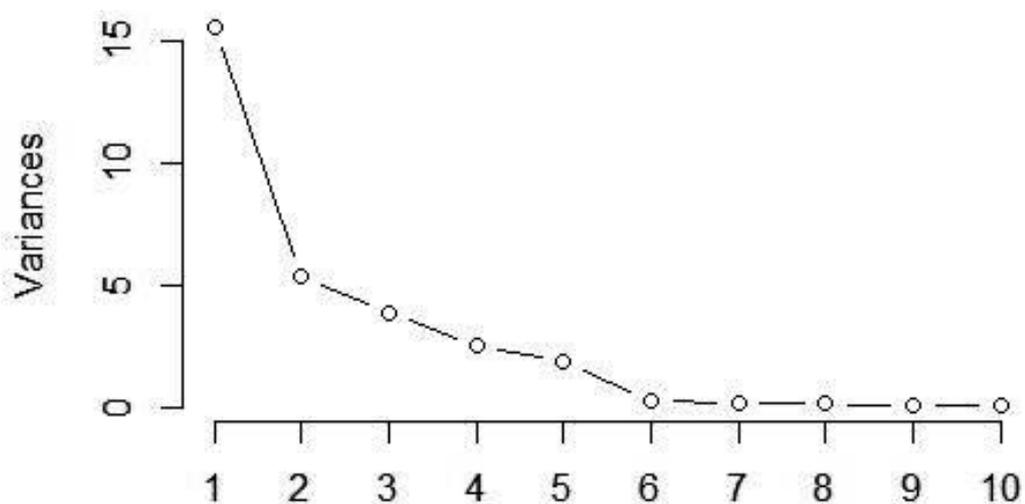


Figura F.1 – Representação dos resultados obtidos através do método do *Scree Plot* para as dez primeiras PCs, considerando o conjunto de dados obtido para as 84 amostras das diferentes marcas e para as 16 amostras das 8 amostras cegas analisadas.

Tabela F.3 – Diminuição média da precisão da previsão das amostras OOB quando cada uma das variáveis é excluída do modelo de classificação estabelecido pelo RF.

<b>Variável</b>	<b>Diminuição média da precisão</b>
V1	2,252
V2	1,920
V3	2,974
V4	3,997
V5	1,426
V6	1,930
V7	3,321
V8	3,630
V9	3,232
V10	3,214
V11	2,969
V12	4,343
V13	2,069
V14	3,240
V15	0,000
V16	0,000
V17	2,683
V18	2,071
V19	1,010
V20	3,652
V21	5,460
V22	3,929
V23	2,720
V24	2,621
V25	4,651
V26	1,407
V27	1,744
V28	1,932
V29	2,993

