



# **GRADU AMAIERAKO LANA**

## **KIMIKAKO GRADUA**

### **Matrize konplexuetan mikroplastikoak detektatzeko eta sailkatzeko metodologia analitikoak**

**OIER JURADO MARTIN**

**MATRIKULAZIO DATA ETA URTEA EKAINA, 2023**

**ZUZENDARIAK** Kepa Castro/Jose Manuel Amigo

**SAILA** Kimika Analitikoa

## AURKIBIDEA

<b>1.SARRERA .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 ZER DIRA MIKROPLASTIKOAK? .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 NON AURKI DITZAKEGU MIKROPLASTIKOAK? .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 ZER KALTE ERAGIN DEZAKETE MIKROPLASTIKOAK? .....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 NOLA IKERTU MIKROPLASTIKOAK? .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 KIMIOMETRIAREN BEHARRA MIKROPLASTIKOEN ANALISI     ESPEKTRALEAN .....</b>	<b>14</b>
<b>2.HELBURUAK .....</b>	<b>16</b>
<b>3.PROZEDURA ESPERIMENTALA.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 ERREAKTIBOAK ETA MATERIALAK .....</b>	<b>17</b>
3.1.1 Estandarrak .....	17
3.1.2 Laginak.....	18
<b>3.2 INSTRUMENTAZIOA.....</b>	<b>20</b>
3.2.1 Headwall Photonics espektrofotometroa.....	20
3.2.2 Raman mikroskopioa .....	21
3.2.3 FTIR-ATR espektrofotometroa.....	21
<b>3.3 DATUEN ANALISIA ETA SOFTWAREA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.EMAITZAK ETA EZTABAIDA .....</b>	<b>22</b>
<b>4.1.TEKNIKA DESBERDINEKIN LORTUTAKO ESPEKTROAK .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2.FTIR-ATR ESPEKTROSKOPIAREKIN LORTUTAKO IDENTIFIKAZIOA     .....</b>	<b>24</b>
<b>4.3.RAMAN ESPEKTROSKOPIAREKIN LORTUTAKO IDENTIFIKAZIOA</b>	<b>27</b>
<b>4.4.NIR TEKNIKAREKIN APLIKATUTAKO KIMIOMETRIA ETA     EMAITZAK .....</b>	<b>30</b>

4.4.1.Klasifikazio modelo	30
4.4.2.Mikroplastikoen determinazioa	33
<b>4.5 TEKNIKA DESBERDINEKIN LORTUTAKO EMAITZEN ALDERAKETA</b>	
.....	35
<b>5.ONDORIOAK</b>	<b>36</b>
<b>6.BIBLIOGRAFIA</b>	<b>39</b>

# 1.SARRERA

## 1.1 ZER DIRA MIKROPLASTIKOAK?

Plastikoak gure egunerokotasunean erabiltzen ditugun polimeroak dira. Ia ezinezkoa zaigu plastiko gabeko mundu bat imajinatzea. Hau agerian geratzen da plastikoen ekoizpena begiratzean, zeren nahiz eta honen ekoizpen zabala 1950 urtean hasi zen, 2022ko PlasticEurope (plastic europe.org) orrialdearen arabera, munduan 390.7 Mt (Milioi tona metriko) ekoiztu ziren, aurreko urtean baino 15 Mt gehiago. 390.7 Mt horietatik, Europari 57.2 Mt dagokio.

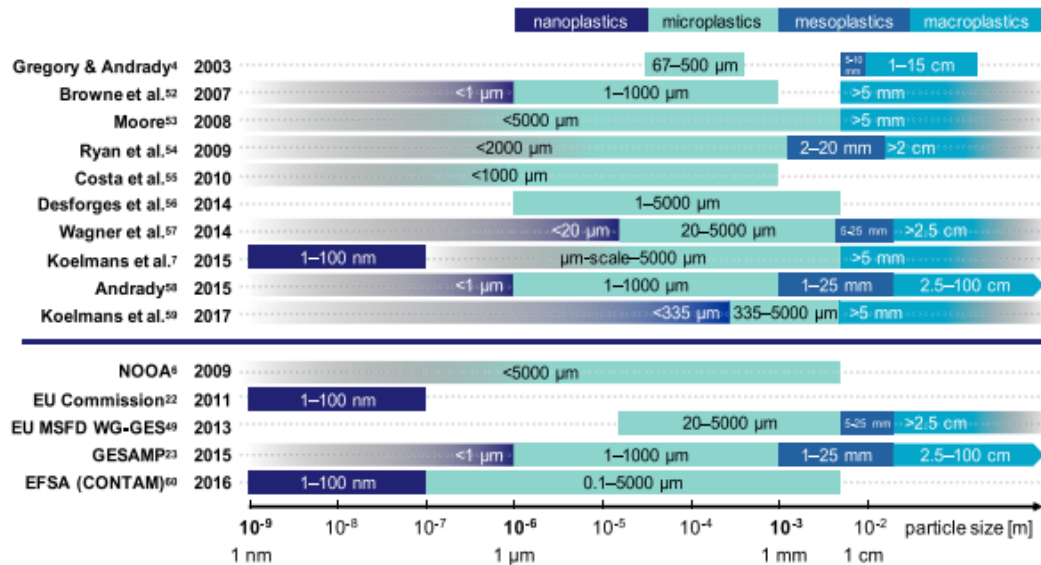
Oro har, plastikoek erabilera desberdinak dituzte, hala nola ontzi bezala, autogintzan, eraikuntzan, nekazaritza, etab. Eta mota desberdineko plastikoak izan daitezke (Polipropilenoa (PP), Polietilenoa (PE), Polietileno terftalaoa (PET), Poliestirenoa (PS), etab.), non egituraren arabera, funtzio desberdinetarako balio dezaketen (Andrady et al., 2009).

Datu hauek ikusita, eta hainbat lekutan erabiltzen direla kontuan harturik, plastikoez inguratutako mundu batean bizi garela ziurtatu daiteke. Baina hainbeste plastikoen erabilerak eta eskuragarritasunak ez dizkio soilik onurak ekarriko gure gizarteari, hauek ingurumenera heltzeko erraztasuna izango dutelako eta hauek ehunka urte behar izango dituztelako guztiz deskonposatzeko (Yang et al., 2021). Plastikoen ingurumenera heltzeko bi bide nagusi dituzte, alde batetik gaizki kudeatutako zabortegiak, eta beste aldetik, gaizki erabilitako plastiko produktuen bidez (Petersen et al., 2021).

Ingurumenera heltzen diren plastiko horiek ez dira soilik tamaina handikoak, milimetro eskalako plastiko piezak ere hel daitezke. Hauek mikroplastiko bezala ezagutuak dira, zeintzuk kezka handia bihurtu diren, hainbat inguruneko matrizeetan eta organismoetan aurki daitezkeelako.

Mikroplastikoen gai hau Thomson et al. sartu zuten 2004an, itsas inguruneko plastikozko zati txikiei buruzko txostenean. Mikroplastikoetarako 5 mm-ko tamaina-

muga Arthur et al. 2009an finkatu zuen. Gaur egun, 1  $\mu\text{m}$  bano txikiagoak diren eta 1  $\mu\text{m}$ -1 mm tartean dauden plastiko partikulak eta zuntzak, nanoplastiko eta mikroplastiko bezala sailkatzen dira, hurrenez hurren. Hala ere, ikertzaileen artean, sailkapenerako kriterioak ez daude bateratuak, hori dela eta eta sailkapen desberdinak ikusi daitezke, 1.Irudiari erreparatuz antzeman daitekeen bezala.



1.Irudia. Literatura zientifikoan aplikatutako (eta/edo definitutako) tamainaren arabera plastiko-hondakinak sailkatzeko desberdintasunen adibideak (Hartmann et al., 2019)

Horrez gain, bi mailako mikroplastikoak ezagutzen dira. Batzuk zuzenean fabrikatzen dira, 5 mm baino txikiagoak izanda, eta hauek ingurunera zuzenean sartzen dira (lehen mailako MP), eta beste batzuk zeharkako urraduraren bidez eta plastiko hondakin handiagoen degradazioaren bidez sartzen direnak (bigarren mailako MP)(Yang et al., 2021; Petersen et al., 2021). Ondorioz, mikroplastikoak leku guztietan aurkitu daitezke: ozeano sakonetan; artikoko elurretan, antartikoaren izotzean, itsaskietan, gatzean, edateko uretan, garagardoan, airean eta erortzen den eurian mendi eta hirien gainean (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

## 1.2 NON AURKI DITZAKEGU MIKROPLASTIKOAK?

Mikroplastikoak nonahi aurkitzea ez da oso zaila, egunerokotasunean erabiltzen den plastiko kopuruaren ondorioz (Hidalgo-Ruz et al., 2012). Hauek hiru iturri desberdin izan ditzakete. Hasteko itsasoan zein itsas bizidunetan (Rochman et al., 2013), zeintzuk arazoak ekarri ditzaketen elikadura katean. Itsasoan aurkitzeaz gain lurrean ere aurkitzea posible da (Samantha et al., 2022; Schymanski et al., 2018), non denbora luzez gelditu daitezkeen bizidunengan efektu kaltegarriak sortuz.

Ingurumenean agertzeaz gain, mikroplastikoak gizakiok egunero erabiltzen ditugun produktuetan ere aurki daitezke: gure garbiketarako produktuetan, hainbat kremetan, baita zenbait erropetan, arropa sintetikoak mikroplastikoak askatu ditzake garbitzean (Vethaak et al., 2021). Bukatzeko argi dago zabortegetan aurkitu daitezkeela, non denbora luzez metatu daitezkeen.

Mikroplastiko hauek hainbeste lekutan aurkitzeaz gain, garraiatzeko gaitasun handia daukate. Garraio honetan eragina izango duen faktore nagusia, polimero mota da. Hala ere, geruza desberdinetan eragin desberdinak izan ditzaketela kontuan izan behar dugu:

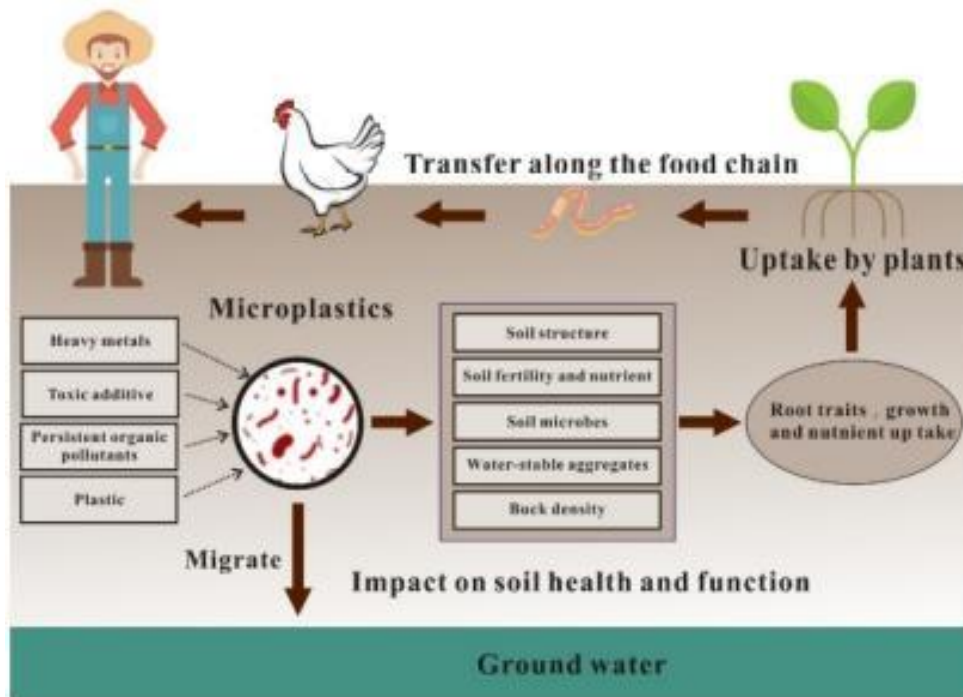
Litosferan, mikroplastikoak lurzoruan metatzen dira. Hauek haize higidura, gainazaleko isurketa, uzta garaian baita animaliek ere garraiatuta, edo lurzoruan sakabanatu kanpoko eranskinaren bidez (Petersen et al., 2021). Hala ere, mikroplastikoak lurreko flora eta faunatik hartuak izan daitezke, hauek kaltetuz, eta ezaugarri morfologiko eta fisiologikoen arabera, eragin desberdina izanik.

Litosferaz gain, beste geruza batzuetan ere eragina izango dute mikroplastikoek, adibidez, atmosferan (Dris et al., 2015). Mikroplastikoen deposizio atmosferikoa gidatu daiteke prezipitazio gertaeren ondorioz, hala nola, euria edo elurra (Allen et al., 2019; Dris et al., 2016), baina alderatuta lurreko eta uretako garraioarekin, atmosferakoa txikiagoa da.

Bukatzeko, hainbat ikerketek baieztatu dute mikroplastikoen presentzia hidrosferan, zeintzuk bere posizioa haizearen, korrontearen eta errearen emari-abiaduraren arabera den (Hortton et al., 2017). Adibidez, mikroplastikoen kontzentrazioa ur gazian handiagoa da hiri kokapenean, landa ingurunearekin alderatuta (Tibbetts et al., 2018).

### **1.3 ZER KALTE ERAGIN DEZAKETE MIKROPLASTIKOEK?**

Hainbeste matrizean aurkitzeak eragina izango du, kaltegarriak izateko arrisku gehiago baitago. Mikroplastikoen biotaren propietate biofisikoetan eragina izan dezakete, adibidez, pH-n, egituraren, elikaduran, fertilitatean, etab (Yang et al., 2021). Mikroplastikoak pixkanaka lurzoruan integratuko dira, integrazio maila desberdinak izanik, baina hauek daudenean eta lurzoruaren dentsitatea txikia izanik (Ivieva et al., 2021; de Souza Machado et al., 2019), zeharkako eraginak guztiz desberdinak izango dira lurzoru osoan (2. Irudia) (Yang et al., 2021), mikroplastikoen formaren eta tamainaren arabera. Adibidez, PP, PS, PET, PEHD (Dentsitate altuko polietilenoa) eta PES (Polietersulfona) gehituz, lurzoruaren dentsitatea jaitsi egiten da, landareen sustraien eta hostoen ezaugarriak, biomasarekin batera, aldatuz (Guo et al., 2019). Laburbilduz, mikroplastikoen akumulazioak lurzoruaren egituraren zati handi bat suntsitu dezake.



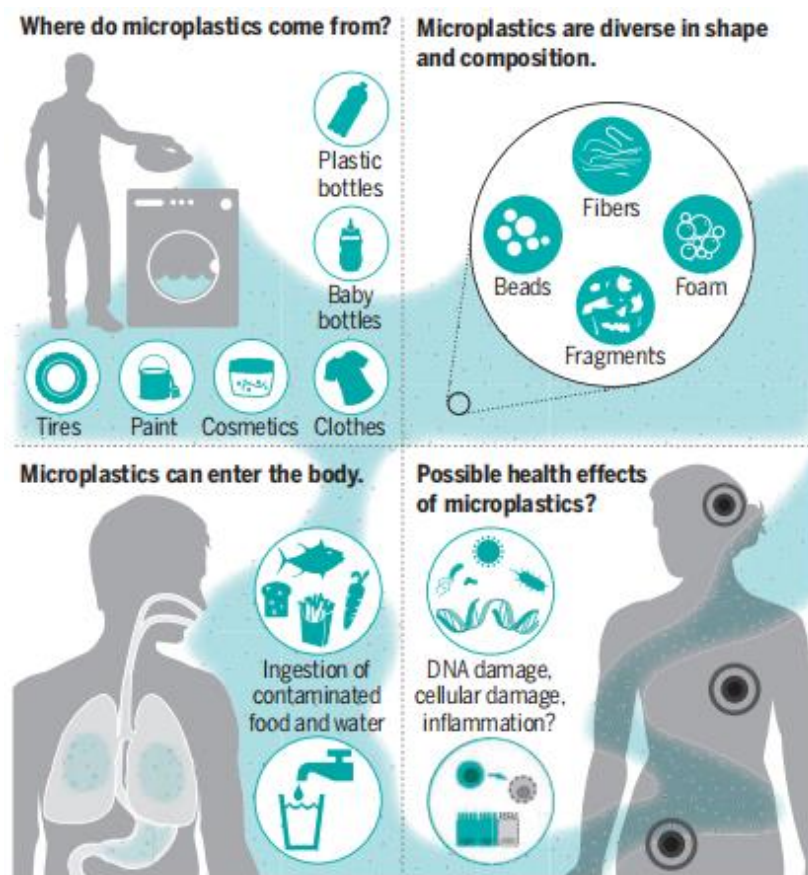
2. Irudia. Mikroplastikoen ondorioak eta arrisku potentzialak lurzoruko ekosisteman (Yang et al., 2021)

Mikroplastikoen presentziak lurzoruaren aldaketa fisiko eta kimikoak eragiten dituzenez, landareen sustraia sistema eta fase begetatiboa aldatuko dituzte (Yang et al., 2021), landareen hazkuntzan eragina izanik. Simulazio esperimendu batean (de Souza Machado et al., 2019), lursail bat aztertu zuten, eta bertan ikusi zen nola lurzoruaren mikroplastikoaren igoerak eragina duen lurzoruko zein lurgaineko ekosisteman.

Beraz, lurzuruan eragina izanik, zuzenean gizakiengan eragina izango du (Yang et al., 2021; Lim et al., 2021). Gugan izan dezakeen kalteari begira, mikroplastikoek gizakion gorputzera heltzeko bide desberdinak izan ditzaketela kontuan izan behar dugu. Alde batetik, arnasketa zein ingestio bidez hel daitezke (Lim et al., 2021; Huerta et al., 2017). Azken hau, janariaren edo uraren bidez ematen da gehien bat, non plastiko hauek gure gorputzera zuzenean sar daitezkeen, gure osasuna kaltetuz (Blackburn et al., 2022).



Hala ere, ikertzaileek hainbat teoria dute plastikozko zuntzek eragin diezaguketen kalteari buruz. Zeluletan sartzeko bezain txikiak izanik, irritazioa eragin dezakete (Vethaak et al., 2017), presentzia ezezaguna izateagatik, amiantoren zuntz luze eta meheekin bezala, zeintzuk birikietako ehuna hantura dezakete eta minbizia sortu (Ivleva et al., 2021). Adibidez, 10 eta 2,5  $\mu\text{m}$  arteko partikulak arnasbidean edo birikietan sar daitezke (Lim et al., 2021; Blackburn et al., 2022), arnas sistema kaltetuz kontzentrazio handian. Honen laburpena 3. Irudian ikus dezakegu.

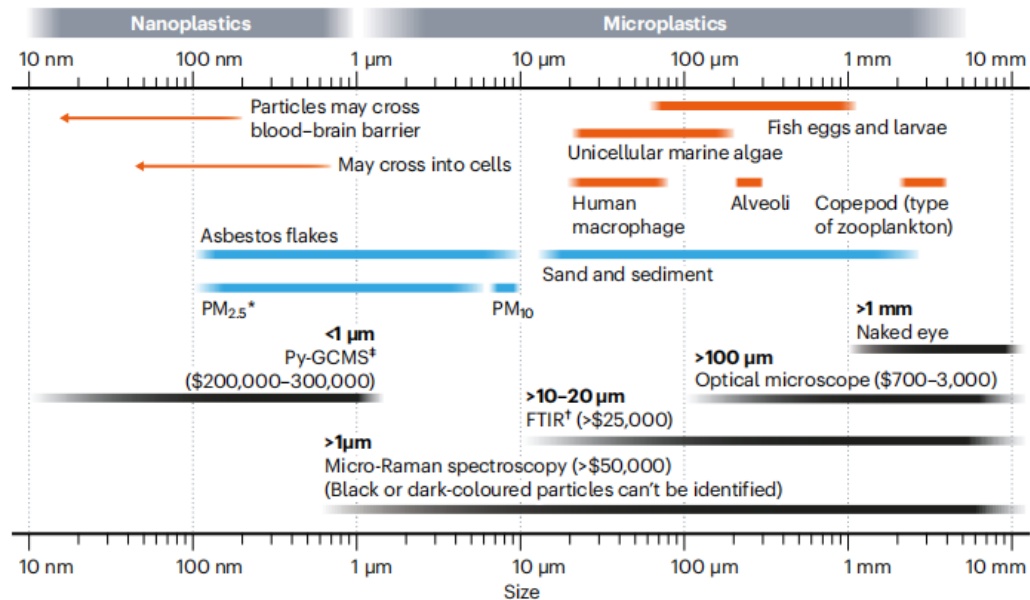


3. Irudia. Mikroplastikoek giza gorputzera heltzeko bidea eta kalteak (Vethaak et al., 2017)

#### 1.4 NOLA IKERTU MIKROPLASTIKOAK?

Dakigun bezala, mikroplastikoak partikula oso txikiak dira, zeintzuk arazoak ematen duten ongi ikertzeko, beraien tamaina eta formaren ondorioz (Browne et al., 2011). Hala ere, badaude teknika desberdinak hauek detektatzeko matrize desberdinetan.

Mikroplastikoak detektatzeko hurbilketa ohikoena, ikus identifikazioan datza, baina hau ez da batere fidagarria, muga asko dituelako, partikula hauek oso txikiak izaten baitira, orduan teknika optiko edo espektroskopikoetara joan beharko ginateke, 4. Irudian ikusi daiteken bezala (Lim et al., 2021; Silva et al., 2018)



4. Irudia. Mikroplastikoak aztertzeke teknika desberdinak tamaina eta jatorriaren arabera (Lim et al., 2021)

Mikroplastikoak itsasoan edo ur iturrietan neurtzeko teknika erabilienetako bat ur iragazketa da. Prozesu hau oso sinplea da: behin ur lagina izanda (Schymanski et al., 2019), hau iragazki batetik pasatuko da, plastiko partikulak harrapatzeko. Ondoren, mikroskopia baten bidez iragazkian harrapatuta gelditu diren mikroplastikoen tamaina determinatu daiteke (Browne et al., 2011).

Mikroskopiaari dagokionez ez da edozein motako mikroskopia erabiltzen, mikroskopia elektronikoa baizik. Mikroskopia mota honek plastikozko partikulen irudi oso argiak eta handipenak eskaintzen du, mikroplastikoak partikula organikoetatik bereiztea erraztuz baina muga batzuk ere izan ditzake (Cooper et al., 2010).

SEM teknikan elektroizpi bat erabiltzen da mikroplastiko partikulen gainazala aztertzeko. Elektroizpiak partikulekin elkarrengaitan duen heinean, atzera barreiatuta dauden elektroiak bezalako seinaleak sortzen dira, eta horiek bildu eta partikulen irudi zehatza eraikitzeko erabiltzen dira. Horri esker, haien forma, gainazaleko zimurtasuna eta ezaugarri morfologikoak ikus daitezke, hala nola irregulartasunak edo hausturak (Silva et al., 2018). Horretaz gain, X izpien detektagailuak analisi espektroskopikoak egiteko eta partikulen elementuak eta konposatuak dauden zehazteko erabil daitezke (Dehghani et al., 2017).

Laburbilduz, mikroskopio elektronikoa (SEM) tresna baliotsua da mikroplastikoak aztertzeko. Mikroplastiko partikulen gainazaleko bereizmen handiko hiru dimentsioko irudiak lortzeko aukera ematen du, eta horrek haien forma, tamaina eta morfologiaren karakterizazioa errazten du (Silva et al., 2018). Mikroplastikoen konposizio kimikoari buruzko informazioa ere eman dezake, haien jatorria eta ingurumenean duten eragina ulertzen lagunduz (Dehghani et al., 2017).

Beste teknika oso erabilia Raman teknika da (Schymanski et al., 2019). Teknika hau laginean dauden plastiko motak identifikatzeko erabiltzen da, zein erabilgarria izan daiteken beraien jatorria eta ingurumenean eragina determinatzeko (Vidal et al., 2021; Araujo et al., 2018; Xu et al., 2019).

Raman teknika espektroskopiari dagokionez materiak argiarekin duen interakzioa erabiltzen du, fotoien dispertsio inelastikoaren bidez. Laburki azalduz, teknika honetan lagina laser batekin argitzen da (Orokorrean Infragorria edo ikuskorra) eta sakabanatzen den argia neurtzen du (Schymanski et al., 2019; Araujo et al., 2018). Aldi berean, Raman espektroa bibrazio modu desberdinen informazioa emateaz gain, laginaren egitura molekularrari buruzko informazio ere eman dezake (Weisser et al., 2022; Mulvaney et al., 2000).

Ondorioz Raman teknika hainbat arlotan erabiltzen da, material ugariaren egitura eta konposizioa aztertzeko, bibrazio moduekin (Schymanski et al., 2019), 1.Taulako datuekin baliatuz. Raman teknika ingurunean mikroplastikoak detektatzeko tresna

indartsua da (Mulvaney et al., 2000), teknika ez-suntsikorra izateaz gain, maila molekularrean materialak identifikatzeko eta plastikoaren konposizioari buruzko informazio zehatza emateko gaitasuna duelako.

1.Taula. Raman eta FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflection) tekniketan ikusi ditzakegun banden eremua eta intentsitatea

Funtzio taldea	Eremua (cm <sup>-1</sup> )	Raman	IR	Funtzio taldea	Eremua (cm <sup>-1</sup> )	Raman	IR
δ (CC) kate alifatikoa	250-400	Sendoa	Ahula	δ (CH <sub>2</sub> ) δ (CH <sub>2</sub> ) asimetrikoa	1400-1470	Ertaina	Ertaina
ν (Se-Se)	290-330	Sendoa	Ahula	δ (CH <sub>3</sub> )	1380	Ertaina	Sendoa
ν (S-S)	430-450	Sendoa	Ahula	ν (C-(NO <sub>2</sub> ))	1340-1380	Sendoa	Ertaina
ν (Si-O-Si)	450-550	Sendoa	Ahula	ν (C-(NO <sub>2</sub> )) asimetrikoa	1530-1590	Ertaina	Sendoa
ν (Xmetala-O)	150-450	Sendoa	Erta/Ahula	ν (N=N) aromatikoa	1410-1440	Ertaina	-
ν (C-I)	480-660	Sendoa	Sendoa	ν (N=N) alifatikoa	1550-1580	Ertaina	-
ν (C-Br)	500-700	Sendoa	Sendoa	δ (H <sub>2</sub> O)	-1640	Ahul zabala	Sendoa
ν (C-Cl)	550-800	Sendoa	Sendoa	ν (C=N)	1610-1680	Sendoa	Ertaina
ν (C-S) alifatikoa	630-790	Sendoa	Ertaina	ν (C=C)	1500-1900	Sendoa	Ahula
ν (C-S) aromatikoa	1080-1100	Sendoa	Ertaina	ν (C=O)	1680-1820	Ertaina	Sendoa
ν (O-O)	845-900	Sendoa	Ahula	ν (C=C)	2100-2250	Sendoa	Ahula
ν (C-O-C)	800-970	Ertaina	Ahula	ν (C=N)	2220-2255	Ertaina	Sendoa
ν (C-O-C) asimetrikoa	1060-1150	Ahula	Sendoa	ν (S-H)	2550-2600	Sendoa	Ahula
ν (CC) alifatikoa	600-1300	Ertaina	Ertaina	ν (C-H)	2800-3000	Sendoa	Sendoa
ν (C-S)	1000-1250	Sendoa	Ahula	ν (=C-H)	3000-3100	Sendoa	Ertaina
ν (CC) aromatikoa	1580-1600	Sendoa	Ertaina	ν (=C-H)	3300	Ahula	Sendoa
	1450-1500	Ertaina	Ertaina	ν (N-H)	3300-3500	Ertaina	Ertaina
	1000	Send/Ertaina	Ahula	ν (O-H)	3100-3650	Ahula	Sendoa

Raman teknikari buruz hitz egitean, FTIR-ATR teknika batera dator, zeren teknika hauek osagarriak dira (Schymanski et al., 2019). Eta Ramanen bezala teknika hau laginean dauden plastiko motak identifikatzeko erabiltzen da (Vidal et al., 2021; Araujo et al., 2018; Xu et al., 2019).

FTIR-ATR teknika espektroskopikoa material solido, likido eta erdi-solidoen konposizio kimikoa aztertzeko teknika da (Xu et al., 2019; Weisser et al., 2022). Teknika honetan, lagina argi infragorri izpi batekin argitzen da eta laginak islatzen eta xurgatzen duen argi kantitatea neurtzen ditu (Kedzierski et al., 2021).

Lortutako FTIR-ATR espektroak, adibidez 5.Irudikoak, laginaren bibrazio molekularrei eta xurgapen-bandei buruzko informazioa ematen du. FTIR-ATR espektroko

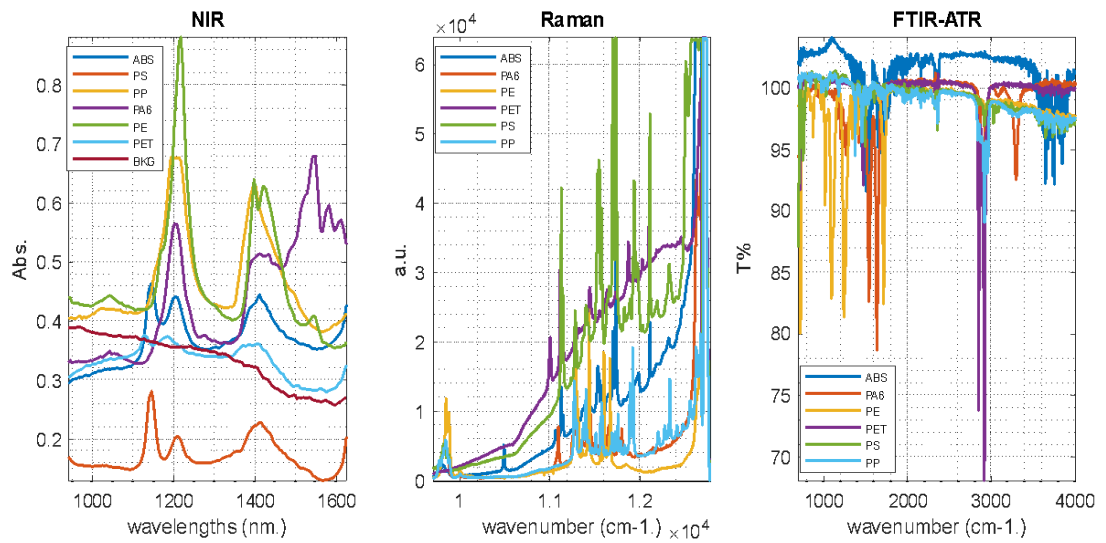
xurgapen-banda bakoitza bibrazio molekular zehatz bati dagokio (Schymnaski et al., 2019), 5. Irudiko espektroan ikusi daitekeen bezala eta Raman teknikan bezala. NIR (Near-Infrared Spectroscopy) eta Raman tekniken antzera ingurunean mikroplastikoak detektatzeko tresna baliotsua da, ez-suntsitzailea, azkarra eta zehatza, baita in-situ analisiak ahalbidetzen duena.

Airean zein elikagaietan aurkitu ditzakegun mikroplastikoei buruz aurretik esandako bi tekniken konbinaketa bat burutzen da, lehenengo iragaziz eta ondoren espektroskopia burutuz (Kwon et al., 2020). Hala ere, matrize honetan mikroplastikoak neurtzea zaila izan daiteke, bertan aurkitzen diren kutsatzaileen ondorioz, horregatik teknika zehatzagoak beharko ziren.

FTIR-ATR eta Ramana gain, erabiltzen den beste teknika bat NIR teknika da, kasu honetan mikroplastiko desberdinak bereizteko gai da, fisikoki banatu gabe (Vidal et al., 2022), bere sinadura espektralaren ondorioz, zein neurketa zehatza ahalbidetzen duen.

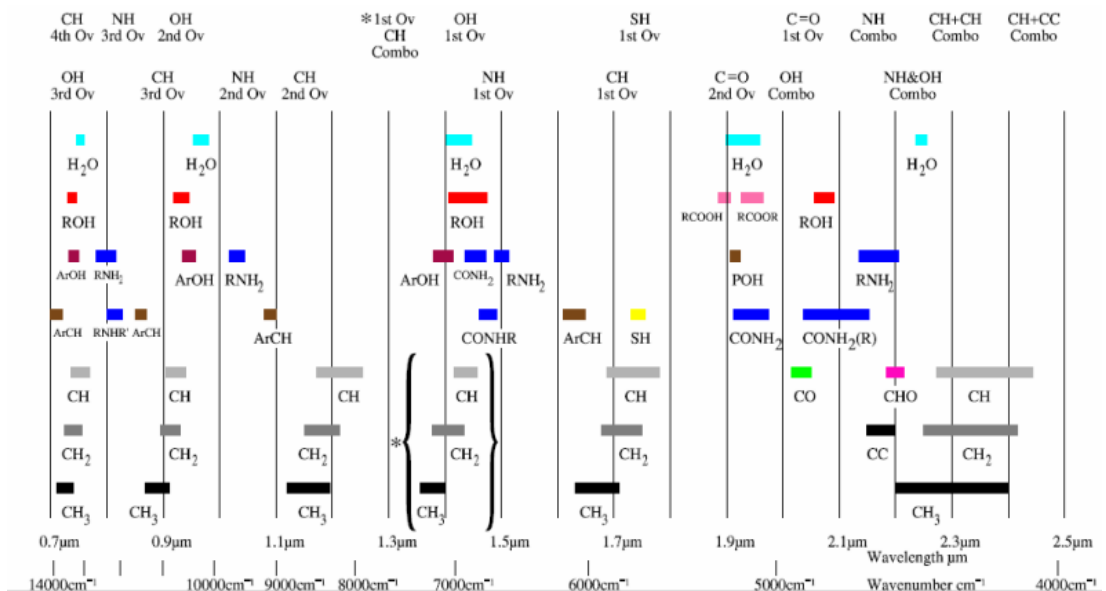
NIR (Near-Infrared) teknika, Infragorri hurbileko teknika bezala ere ezagutzen da eta teknika espektroskopiko bibrazional ez suntsikorra da. Teknika hau oso erabilgarria izan daiteke plastikoen karakterizazioa burutzeko, non 800-2500 nm ( $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ ) artean kokatzen den, hau da, infragorriko eremu hurbila (Vidal et al., 2022; Ozaki et al., 2018), eta eremu honetako erradiazioa erabiltzen du plastikoei buruzko konposizio eta egituraren informazioa lortzeko.

Bibrazio-espektroskopia gisa, NIR espektroskopia oso berezia da IR eta Raman espektroskopiarekin alderatuta, gaintonoekin eta konbinazioekin soilik arduratzen baita. Banda mota horiek 5 eta 6. Irudietan ikusten denarekin baliatu daiteke (Vidal et al., 2022; Weisser et al., 2022; Ozaki et al., 2018).



### 5.Irudia. Teknika desberdinekin lortutako estandarren espektroak

NIR espektroskopiaren abantaila garrantzitsu bat, ez-suntsitzailea izateaz gain, in situ analisi ahalbidetzea da, beraz, aplikazio eremu oso zabalak ditu (Vidal et al., 2022). NIR espektroskopiak hainbat analisi espektral metodo erabiltzen ditu, eta kimiometria sarritan erabiltzen da, NIR espektraleraiko analisian. (Ozaki et al., 2017) Esan daiteke kimiometria NIR espektroskopiaren aurrerapenarekin garatu dela.



### 6.Irudia. NIR teknikan lortutako banden sailkapena (Murray et al., 2004)

Aurretik aipatutako teknikak ez dira suntsikorrak, zein abantail garrantzitsu bat den. Hala ere, badaude teknika oso onak mikroplastikoak detektatzeko, baina zeintzuk suntsikorrak diren, adibidez GC-MS pirolisia (Qiu et al., 2016).

Masa-pirolisi teknikak, pirolisia, hau da, oxigenorik ezean konposatu organikoen deskonposizio termikoa dena, masa-espektrometroarekin aztertzen du, hau da, lagin baten osagaiak haien masa eta karga elektrikoaren arabera identifikatu eta kuantifikatzeko aukera ematen duen teknika da (Silva et al., 2018; Fries et al., 2013).

Mikroplastikoen testuinguruan, masen pirolisia erabiltzen da plastikozko partikulak osatzen dituzten polimeroak aztertzeko eta karakterizatzeko. Pirolisi prozesu guztia jasandakoan, masa-espektroa erregistratzen da. Polimero bakoitzak sinadura espektrometrikoko bakarra du, mikroplastikoaren laginean dauden polimeroak identifikatzea ahalbidetuz (Fries et al., 2013; Hanvey et al., 2017).

Laburbilduz, teknika asko erabiltzen dira mikroplastikoen detekzio eta klasifikaziorako, eta gure interesen arabera bata edo bestea erabili dezakegu. Adibidez, 4. Irudian ikusi daitekeen bezala, tamainaren edo jatorriaren arabera teknika desberdina erabiliko dira (Lim et al., 2021; Weisser et al., 2022). Horretaz gain, kontu handiz ibili beharko ginateke, prezioa ere asko aldatzen baita teknikaren arabera. Kasu honetan, 3 teknika desberdinekin frogatu ziren. Bere tamaina dela eta, mikroplastikoen analisia erronka bat izan ohi da, teknika analitiko espezifikoak behar izaten direlako. Kontuan izanda analisi azkar eta ez suntsitzaileak oso gomendagarriak direla, teknika espezifiko horien artean NIR, FTIR-ATR eta Raman daude, zeintzuk lan honetan erabili ziren, ikuspuntu analitiko batetik begiratuz.

Teknika hauen kasuan, Ramana NIR eta FTIR-ATRkin alderatuz, printzipio desberdinean datzate. Ramanen kasuan argiaren dispersio inelastikoa detektatzen da, bibrazio modu desberdinak detektatzea ahalbidetzen du bereizmen handiagoarekin (Dai et al., 2022). Bestalde, NIR eta FTIR, energiaren xurgapena eta igorpena, molekulen momentu dipolarraren aldaketetan edo lotura kimikoen bidez erradiazio infragorria xurgatzean oinarritzen dira, banda zabalagoak eta

gainjarriagoak sortuz (Fakayode et al., 2020). Honen ondorioz, banden bereizmena sartzen da jokoan zeren, bandak zorrotzagoak eta gainjarri gutxiago izan daitezke FTIR-arekin alderatuta, Ramanek plastikoen detekzioan selektibitate handiagoa dakar.

Horretaz gain, egitura molekularrarekiko sentikortasunari erreparatuz, Ramana sentikorra da beste bi teknikak baino (Dai et al., 2022; Fakayode et al., 2020), zeren Ramanek lotura kimiko indibidualen bibrazioei eta talde funtzionalen konfigurazio espazialei buruzko informazioa eman dezake. Honek plastikoen identifikazio eta analisi zehatzagoa ahalbidetzen du, nahiz eta antzeko konposizioak edo egitura oso hurbilak izan.

Bukatzeko interferentziei dagokionez, Raman teknika ez du uraren edo beste lagin osagaien interferentziarik jasotzen (Dai et al., 2022; Fakayode et al., 2020). FTIR-ATR eta NIR tekniken kasuan urak xurgapen banda sendoak izan ditzake eta zaila izango zen beste konposatu batzuk identifikatzea.

Hala ere, guztia ez da hain erraza izango, batzuetan seinaleen interferentziak izan ditzakegulako, datuen bolumen handiegia, lagin konplexuak, etab. Arazo hauek konpontzeko edo nolabait erantzun hobea lortzeko kimiometria (Mobaraki et al., 2018; Amigo et al., 2013; Amigo et al., 2015) erabili daiteke, honi eske datuetatik informazio garrantzitsuena lortuz.

Adibidez, seinaleen interferentziak ditugunean kimiometriari esker seinale mikroplastikoak ondoko seinaleetatik bereiztea ahalbidetzen du, eta horrek detektatzea eta kuantifikatzea errazten du (Mobaraki et al., 2018; Amigo et al., 2013). Gainera kimiometria erabiliz analisi anizkoitza egiteko aukera dago (Amigo et al., 2015), zeren aldagai bat baino gehiago neurtzeko gai da aldi berean datuetan ereduak, erlazioak eta joerak identifikatzeko, besteak beste.

Hala ere, esan dugun bezala, mikroplastikoek datu bolumen handiegia sortu dezakete, eta kimiometriak datu hauek modu eraginkorrean kudeatzeko eta



prozesatzeko tresnak eskaintzen ditu (Mobaraki et al., 2018; Amigo et al., 2013; Amigo et al., 2015), informazio garrantzitsua aztertu eta era eraginkorragoan ateratzeko aukera emanez.

## **1.5 KIMIOMETRIAREN BEHARRA MIKROPLASTIKOEN ANALISI**

### **ESPEKTRALEAN**

Estandar zein plastikoak analizatutakoan, bakoitzak espektro bat izango du. Hala ere, denak bildutakoan espektroekin datu asko lortzen dira, eta plastikoaren arabera edo matrizearen arabera, espektroen konplexutasuna sor daiteke. Horretaz gain, badaude instrumentuaren edo beste faktore batzuen ondorioz sortu daitezkeen arazoak eta arretaz maneiatu behar direnak, hala nola, zarata, distortsioa, etab.

Hauek ongi analizatzeko aurretratatamendu espektrala desberdinak burutu daitezke, hala nola deribatuak, Standard Normal Variate (SNV), Smoothing, etab. Datuen tratamendua zein identifikazioa burutzeko (Squeo et al., 2022). Baina hainbeste datu aldi berean ikustatzeko, ezin daitezke banan-banan tratatu, horretarako teknika guztien espektroak MATLABera inportatu ziren eta Unscrambler X zein HyperTools erabiliz, datuak prozesatuz.

Datuak arakatzean eredu egoki bat eraiki zen laginen espektroak erantzun egokia eman dezan, eta ondorioz gure helburua lortzeko (Weisser et al., 2022). Horretarako PLS-DA (Partial Least Square regression) erabiliko da (Chevallier et al., 2006; Lee et al., 2018; Galtier et al., 2011), klasifikazio modeloa eraikitzeko, ondoren laginen datuak aztertzerakoan, klasifikazio egokia lortzeko.

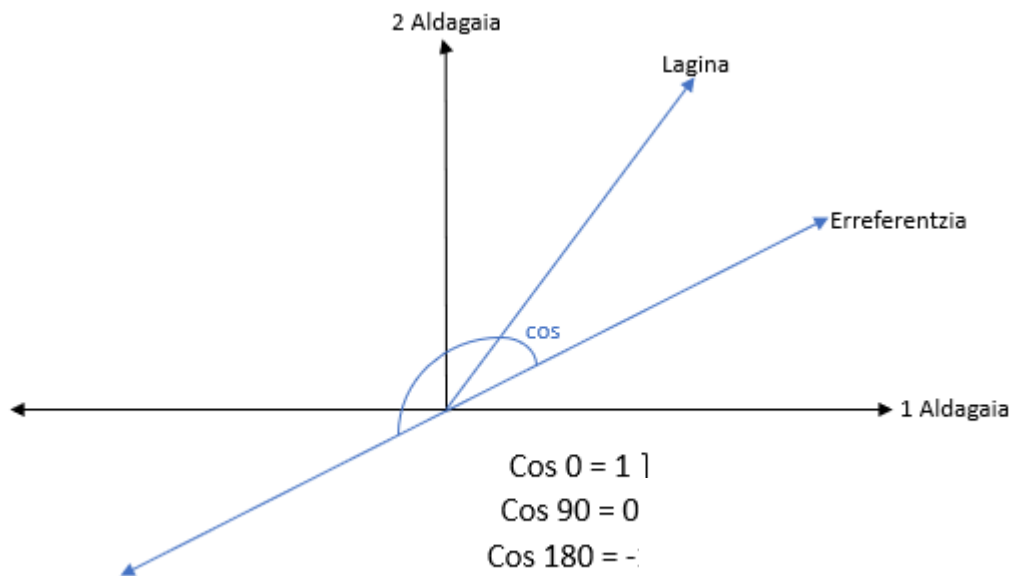
PLS-DA metodoari dagokionez, aldagai anitzeko datuen erregresiorako eta analisirako erabiltzen den metodo estatistikoa bat da (Chevallier et al., 2006; Lee et al., 2018). Metodo hau normalean iragarle anitzen eta aldagaien erantzunen arteko erlazio konplexuak modelatzeko erabiltzen da.

Laburki esanda, PLS-DA modeloarekin aldagai erantzuleen aldagarritasun handiena azaltzen duen aldagai iragarleen arteko konbinazio lineal bat aurkitu nahi da

(Chevallier et al., 2006). Beste erregresio metodo batzuek ez bezala, honek matrize deskonposizio berezi bat erabiltzen du helburu hori lortzeko.

Horretaz gain, Pearson korrelazio koefiziente garrantzitsua izan zen bi aldagaien arteko korrelazio lineala neurtzeko. Hau beharrezkoa zen FTIR-ATR eta Raman tekniketan. Teknika hauetan estandarren espektro bakarra dugu, banan banan neurtzen direlako, aldiz NIR teknikan, pare bat estandar batera neurtu ditzakegu, mota bakoitzerako pare bat espektro lortuz. Beste bi tekniketan espektro bakarra lortzen denez, ez ditugu espektro desberdinak konparatzeko, orduan korrelazioak aplikatu behar dira. Hala ere, posible izango litzateke teknika guztiakin. Korrelazio horiek lortzeko Spectral Angle Mapping erabiliz kalkulatu zen (Kruse et al., 1993; Liu et al., 2022; Profildis et al., 2019). Metodo honetan pixel desberdinak konparatu eta klasifikatzen dira, bere antzekotasun espektralaren bidez.

Angelu espektral horren neurketa, laginak sortzen duen bektorearen eta erreferentziak sortzen duen bektorearen arteko angeluaren kosenua (Kruse et al., 1993; Liu et al., 2022) izan ohi da, 7. Irudian ikusi daitekeen bezala, Pearson korrelazio koefizientea lortuz. Koefiziente honi dagokionez, -1etik 1 baliora doa (Profildis et al., 2019; Pan et al., 2019). Koefizientea 1 denean, korrelazio lineal perfektua izango da, zeinek esan nahi duen bi aldagaiak linealki erlazionatuta daudela norabide berean. -1 kasuan ere korrelazio lineal perfektua izango da, baina aurkako norabidean. Eta aldiz, 0-ak esan nahi du, ez dagoela inolako korrelaziorik.



7. Irudia. Laginaren bektorea eta erreferentziaren bektorea Spectral Angle Mapping aplikatuz

## 2. HELBURUAK

Kontuan izanda erabilitako bibliografia eta eskuragarri dauden teknika mota desberdinak, lan honen helburu nagusia, egunerokotasunean erabiltzen diren mikroplastiko desberdinen detekzioa eta karakterizazioa izango da, NIR, Raman eta FTIR-ATR espektroskopiak erabiliz.

Ikusita nolako kalteak eragin ditzaken bizidunongan, hauen analisia eta karakterizazioa oso garrantzitsua izango da, beraz egunerokotasunean erabiltzen ditugun plastikoak aztertuko dira, hala nola, botilak, tupperrak, boligrafoak... Zuzenean ahotik hurbil egon daitezkeenak, eta ondorioz ingestio bidez gorputzera heltzeko erraztasuna izan dezaketenak. Orokorrean, plastiko horiek gizartearen portzentai altu batek erabiltzen ditu, eta gure gorputzean bukatzeko aukera handia dute, gizabanakoen osasunerako arrisku altua suposatzen dutelarik.

Mikroplastiko desberdin hauek aztertzeko teknika analitiko desberdinak erabili daitezkeela ikusi dugu, baina aipatu den bezala, kontuan izanda eskura ditugun teknikak NIR, Raman eta FTIR-ATR erabiliko dira. Teknika hauekin neurtu ondoren,

lortutako datuak nola tratatu ere ikusiko da. Tekniken arabera tratamendu desberdina aplikatuko direlako. NIR teknikaren kasuan banda oso zabalak lortzen dira, definitu gabe eta bereizmen eskasarekin, orduan klasifikazio modelo bat eraikiko dugu estandarren espektroak erabiliz.

Raman eta FTIR-ATR teknikaren ezaugarrien ondorioz, lortzen diren pikoak ongi definitzen dira, bereizmen oso egokiarekin, orduan klasifikazio bat erabiltzearen ordez, korrelazioak erabiliko dira. NIR kasuan korrelazio eskasa lortuko zen, aipatu diren banda zabal eta definitu gabekoen ondorioz.

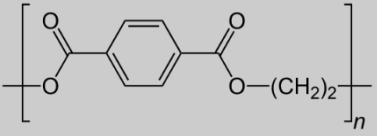
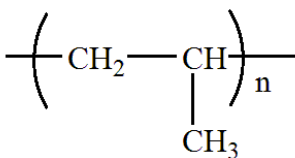
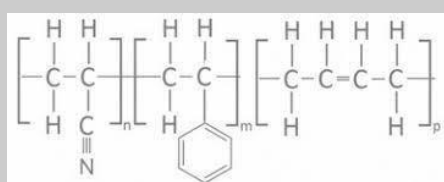
### 3.PROZEDURA ESPERIMENTALA

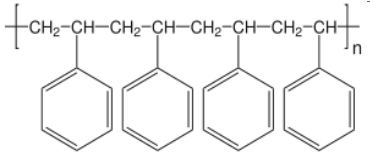
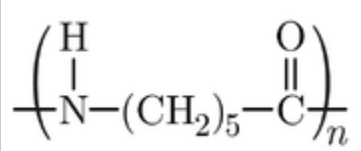
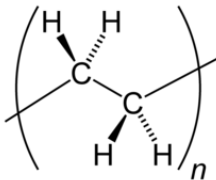
#### 3.1 ERREAKTIBOAK ETA MATERIALAK

##### 3.1.1 Estandarrak

Lan honetan erabilitako polimeroak Danimarkako Institutu Teknologikoko estandar bildumatik lortu dira eta 2. taulan daude zerrendatuta.

2.Taula. Lanean zehar erabilitako polimeroak

Materiala	Laburdura	Egitura
Poli(etilen tereftalatoa)	PET	
Polipropilenoa	PP	
Akrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS	

<p><b>Poliestirenoa</b></p>	<p>PS</p>	
<p><b>Polikaprolaktama edo Nylon 6</b></p>	<p>PA-6</p>	
<p><b>Polietilenoa</b></p>	<p>PE</p>	

Polimeroak gutxi gorabehera 5 mm-ko diametroko ale bezala jaso ziren. Hautatutako polimeroak, Europa mailan kantitate handiengan ekoiztutako polimeroen zerrendatik aukeratu ziren (PlasticsEurope, 2020).

### 3.1.2 Laginak

#### 3.1.2.1 Erabilitako plastikoak

Erabili diren plastikoak gure egunerokotasunean erabiltzen diren hainbat plastiko desberdin dira, mota desberdinetako mikroplastikoak lortzeko. Plastiko horiek izanda, eskuz moztu ziren tamaina oso txikiko plastikoak bilakatuz, mikroplastikoak lortzeko.

Erabili ziren plastikoak 8.Irudian ikusi daitezkeenak dira, zeintzuk artazi eta kuterra erabiliz ~5 mm moztu ziren.



8.Irudia. Analisis erabilitako plastiko desberdinak

Lanean zehar, lagin hauei laburdura bat jarri genion, errazago egiteko. Laburdura horiek 3.Taulan ikusi ditzakegu.

3.Taula. Lanean zehar erabilitako laginen laburdurak

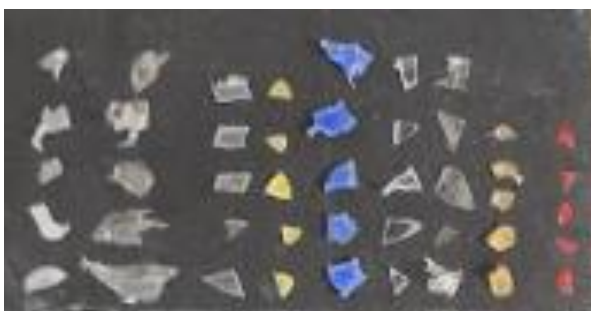
Lagina	Laburdura
Boligrafoa	BOL
Botila	BOT
Plastikozko poltsa	BOP
Tupperra	TUP
Film papera	FIL
Lego pieza	LEG
Portfolioa	POR
Gailetak estaltzeko dakarren plastikoa	PRI

### 3.1.2.2 Laginen prestaketa

11.Irudian ikusitako mikroplastiko desberdinak lortu genituen, 8.Irudian ikusitako platikoetatik abiatuz. Lagin bakoitzaren 5 mikroplastiko atera ziren , beraz 45 lagin lortu genituen eta 6 estandar desberdin.

Behin plastiko horiek moztuta, teknika bakoitzarekin neurketa desberdinak burutu ziren. Raman eta FTIR-ATR metodoen kasuan, 3 bider neurtu genuen plastiko bakoitza, errepikakortasuna ongi aztertzeko eta adierazgarritasuna bermatzeko.

NIR teknikaren kasuan argazki hiperespektrala lortu zen 9.Irudian ikusi dezakegun kokapena erabiliz, plastiko guztiekin eta erreferentziako polimeroak erabilia, ondoren hauek kimimetria bidez aztertu ahal izateko.



9.Irudia. Argazki hiperespektralean erabilitako mikroplastikoen (1-5 mm tarteko tamainarekin) kokapena

## 3.2 INSTRUMENTAZIOA

### 3.2.1 Headwall Photonics espektrofotometroa

Infragorri hurbileko (Near Infrared (NIR)) irudi hiperespektralak Headwall Photonics NIR hyperspectral kamera (Model 1002A-00371, Fitchburg, MA, AEB) erabilia eskuratu zen. X-Control softwarea erabili zen kameraren ezarpenak kalibratzeko, eta Hyperspec Rev A.1.13.1 softwarea, eskuratzeko-parametroak ezartzeko. Irudiak 1000 nm-tik 1700 nm-ko tarte espektralean bildu ziren, 4.85 nm-ko erresoluzio

espektralean eta 142 banda, 260 K temperaturan eta 30 zm-ko distantzia fokalean. Erresoluzio espazialari dagokionez 20  $\mu\text{m}$  erabili ziren. Argi iturria laginarekiko 45<sup>o</sup> angeluarekin orientatu zen. Kalibrazioa burutzeko neurketa bat egin zen %0-ko erreflektantzia burutuz eta objetiboa zarratuta izanda eta %100-ko erreflektantziarekin beste bat, Spectralon xafla batekin. Eskaneatzeko luzera lagin guztiak erregistratzeko aldatu zen.

### **3.2.2 Raman mikroskopia**

Instrumentazioarekin jarraituz, B&WTEK innoRam Raman espektrofotometro eramangarria eta zunda erabili ziren; kitzikapena laser gorriaren bidez 785 nm-tan emanaz. Horretaz gain, Raman espektrofotometroari akoplatutako mikroskopia optikoa 4xhandipenarekin B&WTEK markakoa erabili zen. Plastikoen arabera laserraren potentzia, Scan kopuruak eta denbora, desberdinak izango dira, espektro egokiena lortzeko helburua izanda.

### **3.2.3 FTIR-ATR espektrofotometroa**

FTIR-ATR espektroskopiari dagokionez, Jasco FTIR 6200 espektrometroa erabili zen. Espektrometro honi dagokionez espektro zonalde finko bat dugu 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  tartekoa. Neurketei begiratuta bereizmena 4  $\text{cm}^{-1}$  da, 10 akumulazioko neurketak burutuz. Honetaz gain, x ardatzean  $\text{cm}^{-1}$  neurtuz, bestalde y ardatzean transmitantzia.

## **3.3 DATUEN ANALISIA ETA SOFTWAREA**

Kamera hiperespektralaren bidez lortutako irudiak Matlab (Mathworks, AEB) bidez aztertu ziren, Hypertools 4 erabilita aurreprozesaketa espektrala eta PCA burutzeko. Horretaz gain, beste PCA mota batzuk eta aurreprozesaketa batzuk burutzeko, PLS Toolbox softwarea ere erabili zen.

Plastiko hauek aztertzeko PCA (Principal Component analysis) oinarritu ginen gehien bat, hauek datu multzo handietan ereduak eta erlazioak identifikatzeko aldagai anitzeko teknika bat delako. Mikroplastikoen katalogazioaren testuinguruan, helburua da PCAak mikroplastikoen propietate fisiko eta kimikoetan aplikatzea, hala



nola haien tamaina, forma, kolorea, dentsitatea eta konposizio kimikoa, ondoren zuzenean mikroplastiko desberdinak karakterizatzeko.

Horretaz gain, Raman mikroskopiaoren bidez eta FTIR-ATR bidez lortutako espektroak Omnic (Thermo Fischer Scientific, AEB) softwarearen bidez aztertzeaz gain, teknika hauekin lortutako estandarren espektroak erabiliz, liburutegi bat eraikiko da Matlab-ekin(Mathworks, AEB) ondoren laginen espektroez baliatuz karakterizazioa gauzatzeko.

## **4.EMAITZAK ETA EZTABAIDA**

### **4.1.TEKNIKA DESBERDINEKIN LORTUTAKO ESPEKTROAK**

Behin plastiko guztiak prestatuta izanda, hauek neurtu egin ziren teknika desberdinekin. Lortzen ziren plastiko zein estandarren espektroak alderatuz, mikroplastikoen detekzioa eta karakterizazioa aztertu zen. Neurketa horietan lortutako estandarren espektroak 5.Irudian ikusi daitezke, NIR, Raman eta FTIR-ATR teknikekin lortutako espektroak, hurrenez hurren.

Lortutako espektro horien egokitasuna aldez aurretik aztertu daiteke. Adibidez NIR espektroak lortzen diren espektroak ongi bereizi ditzakegu, PET espektroan kenduta, non bandak ez diren hain intentsuak, baina plastiko bakoitza ongi bereizteko gai izanik.

Raman espektroei dagokionez, plastiko guztiak ongi bereizten dira, banda oso intentsuak eta bereizgarriak izanik. Intentsitatea aldagarria izan daiteke erabilitako baldintzen arabera. Hala ere, fluoreszentzia zerbait ikusi daiteke espektroetan, nahiz eta espektro egokiak direla esan daitekeen.

FTIR-ATR espektroei dagokionez ABSren espektroan alde batera utziz, espektro egokiak lortzen dira, bandak ongi bereiziz eta nahiko intentsuak izanik.

ABSri dagokionez espektro zaratatsua lortzen da eta intentsitate txikikoa.

Hala ere, espektroetan ikusten diren bandek espektroaren eskualde espezifikoak adierazten dituzte, non erradiazio eta analizatutako laginaren arteko elkarrekintza bereziak gertatzen diren. Banda bakoitzak aztergai dugun laginaren propietateei eta ezaugarriei buruzko informazioa ematen digu. Teknikaren arabera banda desberdinak sortuko dira, eta plastikoaren egituraren arabera (Funtzio talde, kate alifatiko, etab.) banda desberdinak lortuko dira, euren artean desberdintzeko gaitasuna ahalbidetuz.

Bandekin jarraituz, NIR teknikari begira, oinarri teorikoan azaldutako tekniken bandetan oinarrituz eta 6. Irudiko informazioarekin, espektroetan lortutako bandak aztertu ziren. 2. Taulan ikusitako egiturez baliatuz, guztietan ikus daitezke CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> zein ArCH (Arilo karbono hidrogeno) loturak. Hauek NIR espektroak 1100-1200 nm tartean ikusi ditzakegunak dira, bigarren gaintonoko eremuan, baina hauekin soilik ABS, PS eta PET desberdindu ditzakegu, ArCH loturaren ondorioz. Antzekoa pasatzen da 1400 nm gunean, non lehenengo gaintonoaren CH, CH<sub>2</sub> zein CH<sub>3</sub> loturak ikusten diren, baina hauekin ezin daiteke asko desberdindu. Aldiz, konbinazioak erabiliz PA6 identifikatu daiteke, 2. Taulan ikusten den bezala plastiko honek amina izango du, horregatik banda hori ikusi daiteke 1550 nm inguruan.

Ramanen kasuan piko asko ikusten dira. Hala ere, piko asko daudenez zaila izango litzateke bakoitzaren esleipena egitea. Gainera, ikusten den bezala 1000-1200 cm<sup>-1</sup> tarteko bandak edo pikoak ikusten dira. Nahiz eta ez den espektroen eremu guztia ikusten, nahiko banda ikusten dira, banden informazioa ikusten ez bada ere. Hala ere, guztietan argi dago CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> eta CH loturen bibrazioak ikusiko direla, eta molekularen arabera piko desberdinak izango genituzke.

FTIR-ATR teknikari erreparatuz, ez ditugu piko asko ikusten Ramanarekin alderatuz, lehen azaldu den bezala. Hala ere, informazio baliagarria eman diezaguke teknika honek plastiko batzuk identifikatzeko, zeren 2. Taulan oinarrituta 1000-1700 cm<sup>-1</sup> tartean hatz marka izango genuke, hau da CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH eta honako loturak, baina hauetatik ezin dezakegu informazio asko lortu.

FTIR-ATRarekin jarraituz PA6 plastikoaren kasuan 1700 eta 3200  $\text{cm}^{-1}$  bi piko ikusi daitezke, zeintzuk C=O loturari eta aminari dagozkion. Bestalde, PET zein PP plastikoetan  $<3000 \text{ cm}^{-1}$  ikusten diren piko intentsu horiek, C(sp<sup>3</sup>)-H loturei dagokie. Hala ere, espektro asko batera ditugu 6.irudian, beraz banda batzuk gainezarri egiten dira beste banda batzuekin, horregatik agian banda batzuk ez ditugu ongi bereizten, adibidez PETaren karboniloa edo C(sp<sup>2</sup>)-H lotura, zeintzuk ikusi beharko lirateke, baina ez dira ikusten.

#### 4.2.FTIR-ATR ESPEKTROSKOPIAREKIN LORTUTAKO IDENTIFIKAZIOA

FTIR-ATR zein Raman teknikei dagokienez, espektro guztiak biltzean, liburutegi bat sortu zen, lortzen diren pikoak ongi definitzen baitziren eta ongi definitu baita. Honekin baliatuz, modu azkar bat, korrelazioak, plastikoen determinazioa burutu zen. Korrelazio horiek lortzeko Matlab eta Pearson korrelazioa erabili zen eta Spectral Angle Mapping (SAM), laginen espektroak, estandarren espektroekin alderatu ziren, korrelazio koefiziente bat lortuz. Lortutako korrelazio koefiziente guztiak, 4.Taulan bildu ziren.

Korrelazioari dagokionez ez ziren oso balio altuak lortu, espektroak ez baitziren guztiz onak, eta ez zeuden piko asko ongi karakterizatzeko, beraz plastiko mota bezala determinatzeko 0.65 baino gehiagoko korrelazioa hartu genuen.

4.Taula. FTIR-ATR bidez lortutako laginen espektroen korrelazioa estandarren espektroekin eta bere errepikakortasuna (Negritan eta gorritz  $>0.65$  balioak)

	ABS	PA6	PE	PET	PS	PP
<i>BOL_1</i>	-0.08 (%5)	0.24 (%2)	-0.01 (%2)	<b>0.69 (%4)</b>	0.03 (%1)	0.56 (%3)
<i>BOL_2</i>	-0.05 (%2)	0.19 (%2)	-0.05 (%2)	<b>0.71 (%4)</b>	0.09 (%1)	0.62 (%3)
<i>BOL_3</i>	-0.05 (%4)	0.28 (%1)	-0.01 (%1)	<b>0.70 (%3)</b>	0.04 (%1)	0.57 (%4)
<i>BOL_4</i>	-0.01 (%12)	0.34 (%8)	-0.01 (%1)	<b>0.73 (%5)</b>	0.07 (%4)	0.58 (%7)

<i>BOL_5</i>	0.01 (%2)	0.31 (%3)	-0.01 (%3)	<b>0.75</b> <b>(%12)</b>	0.09 (%3)	0.61 (%1)
<i>BOP_1</i>	0.40 (%23)	0.11 (%9)	0.50 (%1)	0.23 (%2)	0.42 (%3)	0.51 (%1)
<i>BOP_2</i>	0.02 (%6)	0.23 (%6)	<b>0.71</b> <b>(%18)</b>	0.00 (%2)	-0.48 (%7)	-0.39 (%1)
<i>BOP_3</i>	0.11 (%2)	0.27 (%3)	<b>0.71 (%2)</b>	0.01 (%7)	-0.45 (%13)	-0.38 (%2)
<i>BOP_4</i>	0.00 (%7)	0.19 (%3)	<b>0.75 (%2)</b>	0.02 (%6)	-0.43 (%4)	-0.32 (%2)
<i>BOP_5</i>	0.16 (%8)	0.17 (%3)	<b>0.78 (%3)</b>	0.02 (%9)	-0.27 (%6)	-0.20 (%13)
<i>BOT_1</i>	-0.05 (%4)	0.13 (%4)	<b>0.95 (%2)</b>	-0.02 (%9)	-0.38 (%3)	-0.33 (%9)
<i>BOT_2</i>	-0.07 (%9)	0.13 (%7)	<b>0.94 (%2)</b>	-0.01 (%4)	-0.39 (%3)	-0.34 (%7)
<i>BOT_3</i>	-0.07 (%3)	0.11 (%7)	<b>0.94 (%2)</b>	-0.03 (%4)	-0.39 (%42)	-0.34 (%3)
<i>BOT_4</i>	-0.06 (%9)	0.12 (%8)	<b>0.95 (%1)</b>	-0.02 (%2)	-0.37 (%3)	-0.32 (%3)
<i>BOT_5</i>	-0.05 (%3)	0.17 (%17)	0.61 (%12)	0.35 (%3)	-0.21 (%3)	-0.02 (%4)
<i>FIL_1</i>	0.01 (%4)	0.15 (%12)	0.02 (%34)	<b>0.97 (%3)</b>	0.27 (%3)	0.67 (%12)
<i>FIL_2</i>	0.37 (%17)	0.09 (%9)	-0.01 (%8)	<b>0.75</b> <b>(%43)</b>	0.57 (%5)	0.80 (%17)
<i>FIL_3</i>	0.16 (%8)	0.17 (%4)	0.02 (%2)	<b>0.91 (%5)</b>	0.37 (%9)	0.70 (%23)
<i>FIL_4</i>	-0.07 (%8)	0.17 (%4)	0.02 (%2)	<b>0.98 (%5)</b>	0.14 (%16)	0.55 (%4)

<i>FIL_5</i>	-0.07 (%17)	0.13 (%63)	0.01 (%2)	<b>0.98 (%27)</b>	0.17 (%1)	0.57 (%4)
<i>LEG_1</i>	0.00 (%9)	0.36 (%17)	0.12 (%3)	0.25 (%2)	0.19 (%1)	-0.06 (%5)
<i>LEG_2</i>	0.01 (%4)	0.20 (%13)	0.03 (%4)	0.23 (%2)	0.37 (%1)	0.05 (%59)
<i>LEG_3</i>	0.13 (%7)	0.15 (%9)	-0.04 (%7)	0.24 (%1)	0.55 (%2)	0.19 (%7)
<i>LEG_4</i>	0.11 (%4)	0.10 (%9)	-0.07 (%5)	0.18 (%1)	0.53 (%2)	0.16 (%7)
<i>LEG_5</i>	0.13 (%31)	0.16 (%8)	-0.02 (%5)	0.23 (%1)	0.51 (%1)	0.18 (%2)
<i>POR_1</i>	-0.11 (%4)	0.16 (%7)	-0.06 (%5)	<b>0.70 (%1)</b>	0.07 (%6)	0.61 (%2)
<i>POR_2</i>	-0.10 (%9)	0.15 (%7)	-0.06 (%3)	<b>0.70 (%23)</b>	0.08 (%6)	0.62 (%2)
<i>POR_3</i>	-0.09 (%7)	0.13 (%7)	-0.08 (%4)	<b>0.69 (%5)</b>	0.14 (%8)	0.67 (%2)
<i>POR_4</i>	-0.07 (%4)	0.12 (%5)	-0.09 (%4)	<b>0.68 (%5)</b>	0.16 (%45)	0.69 (%1)
<i>POR_5</i>	-0.06 (%9)	0.08 (%4)	-0.10 (%23)	<b>0.66 (%7)</b>	0.19 (%9)	0.71 (%0)
<i>PRI_1</i>	-0.16 (%2)	0.05 (%4)	0.28 (%7)	0.02 (%8)	-0.35 (%5)	-0.31 (%1)
<i>PRI_2</i>	-0.11 (%2)	-0.01 (%6)	0.27 (%7)	-0.05 (%4)	-0.23 (%4)	-0.24 (%1)
<i>PRI_3</i>	-0.08 (%42)	-0.05 (%3)	0.26 (%3)	-0.12 (%3)	-0.18 (%35)	-0.23 (%14)
<i>PRI_4</i>	-0.04 (%5)	-0.11 (%3)	0.22 (%4)	-0.18 (%2)	-0.07 (%7)	-0.17 (%23)
<i>PRI_5</i>	0.02 (%23)	-0.17 (%2)	0.19 (%2)	-0.18 (%2)	0.11 (%7)	-0.03 (%7)

TAP_1	-0.03 (%19)	0.06 (%6)	-0.05 (%1)	<b>0.98 (%2)</b>	0.29 (%7)	<b>0.66 (%9)</b>
TAP_2	-0.02 (%5)	0.08 (%6)	-0.04 (%1)	<b>0.98 (%3)</b>	0.29 (%6)	<b>0.66 (%8)</b>
TAP_3	0.00 (%9)	0.05 (%6)	-0.06 (%1)	<b>0.97 (%3)</b>	0.34 (%7)	<b>0.71 (%4)</b>
TAP_4	0.02 (%5)	0.03 (%8)	-0.06 (%1)	<b>0.95 (%2)</b>	0.38 (%9)	<b>0.72 (%7)</b>
TAP_5	0.06 (%2)	0.03 (%7)	0.03 (%14)	<b>0.93 (%7)</b>	0.44 (%14)	<b>0.77 (%8)</b>
TUP_1	0.09 (%3)	0.19 (%7)	0.22 (%7)	<b>0.69 (%7)</b>	0.27 (%12)	0.74 (%1)
TUP_2	-0.01 (%2)	0.23 (%12)	0.02 (%6)	<b>0.67 (%7)</b>	0.08 (%3)	0.60 (%3)
TUP_3	-0.12 (%3)	0.18 (%3)	0.01 (%3)	<b>0.67 (%6)</b>	0.00 (%3)	0.54 (%7)
TUP_4	-0.10 (%27)	0.15 (%3)	-0.03 (%3)	<b>0.69 (%4)</b>	0.07 (%2)	0.60 (%9)
TUP_5	-0.05 (%7)	0.25 (%4)	0.00 (%54)	<b>0.69 (%5)</b>	0.05 (%1)	0.57 (%9)

Teknika espektroskopiko honen kasuan, mota guztietako emaitzak lortu ziren: kasu batzuetan, lagin batzuk korrelazio handi bat izan zuten plastiko motaren arabera, plastiko hori bezala sailkatuz ehuneko handian; beste batzuetan, korrelazio txikiagoa lortu zen, ondorioz, lortutako korrelazioa hain txikia izanik, ezin izan genuen plastiko mota bat bezala sailkatu.

#### 4.3.RAMAN ESPEKTROSKOPIAREKIN LORTUTAKO IDENTIFIKAZIOA

Behin FTIR-ATR aztertuz, Raman teknikari dagokionez ere espektro guztiak biltzean, FTIR-ATR teknikan egindako gauza bera egin zen, lortutako emaitzak 5.Taulan bilduz.

Korrelazioari dagokionez, kontuan izanda Ramanean lortutako korrelazio handiagoak lortu zirenez (Piko asko lortu zirelako, eta asko bibrazio berdinari dagozkio), zein plastiko mota den karakterizatzeko, 0.85 baino handiagoko korrelazioa hartu genituen kontuan.

5.Taula. Raman bidez lortutako laginen espektroen korrelazioa estandarren espektroekin eta bere errepikakortasuna (Negritan eta gorritz >0.85 balioak)

	<b>ABS</b>	<b>PA6</b>	<b>PE</b>	<b>PET</b>	<b>PS</b>	<b>PP</b>
<i>BOL_1</i>	0.77 (%1)	0.80 (%1)	0.77 (%2)	0.84 (%2)	0.74 (%2)	<b>0.89 (%2)</b>
<i>BOL_2</i>	0.73 (%1)	0.82 (%0)	0.83 (%1)	0.75 (%2)	0.66 (%2)	<b>0.92 (%0)</b>
<i>BOL_3</i>	0.72 (%0)	0.82 (%0)	0.84 (%1)	0.75 (%2)	0.65 (%1)	<b>0.92 (%0)</b>
<i>BOL_4</i>	0.69 (%1)	0.81 (%1)	0.84 (%1)	0.70 (%2)	0.61 (%1)	<b>0.91 (%1)</b>
<i>BOL_5</i>	0.75 (%1)	0.80 (%1)	0.79 (%2)	0.80 (%2)	0.70 (%2)	<b>0.90 (%2)</b>
<i>BOP_1</i>	0.75 (%1)	0.84 (%0)	0.81 (%1)	0.72 (%3)	0.63 (%1)	<b>0.86 (%0)</b>
<i>BOP_2</i>	0.73 (%2)	0.83 (%0)	0.83 (%1)	0.72 (%4)	0.62 (%3)	<b>0.87 (%0)</b>
<i>BOP_3</i>	0.79 (%2)	0.83 (%1)	0.78 (%2)	0.82 (%4)	0.71 (%3)	<b>0.86 (%1)</b>
<i>BOP_4</i>	0.76 (%2)	0.84 (%0)	0.83 (%2)	0.78 (%4)	0.66 (%3)	<b>0.89 (%0)</b>
<i>BOP_5</i>	0.81 (%3)	0.68 (%9)	0.54 (%15)	<b>0.97 (%1)</b>	0.83 (%1)	0.71 (%9)
<i>BOT_1</i>	0.75 (%4)	0.48 (%2)	0.25 (%4)	<b>0.93 (%1)</b>	0.83 (%1)	0.47 (%2)
<i>BOT_2</i>	0.77 (%2)	0.51 (%0)	0.27 (%2)	<b>0.93 (%4)</b>	0.83 (%3)	0.49 (%0)
<i>BOT_3</i>	0.73 (%4)	0.44 (%2)	0.19 (%3)	<b>0.89 (%1)</b>	0.80 (%1)	0.41 (%2)

<i>FIL_1</i>	0.60 (%3)	0.79 (%1)	<b>0.85 (%1)</b>	0.54 (%5)	0.46 (%1)	0.84 (%0)
<i>FIL_2</i>	0.61(%4)	0.82 (%2)	<b>0.88 (%7)</b>	0.52 (%6)	0.45 (%3)	<b>0.87 (%7)</b>
<i>FIL_3</i>	0.64 (%2)	0.86 (%1)	<b>0.94 (%1)</b>	0.58 (%4)	0.49 (%2)	<b>0.94 (%0)</b>
<i>FIL_4</i>	0.61 (%3)	0.84 (%1)	<b>0.94 (%1)</b>	0.55 (%5)	0.46 (%2)	<b>0.93 (%1)</b>
<i>FIL_5</i>	0.61 (%3)	0.84 (%1)	<b>0.93 (%1)</b>	0.54 (%5)	0.45 (%1)	<b>0.93 (%0)</b>
<i>LEG_1</i>	0.80 (%1)	0.70 (%1)	0.47 (%1)	0.73 (%1)	0.72 (%0)	0.60 (%1)
<i>LEG_2</i>	0.82 (%2)	0.64 (%3)	0.38 (%2)	0.83 (%1)	0.80 (%1)	0.56 (%1)
<i>LEG_3</i>	0.66 (%3)	0.65 (%1)	0.54 (%1)	0.60 (%3)	0.57 (%2)	0.63 (%0)
<i>LEG_4</i>	<b>0.89 (%1)</b>	0.78 (%1)	0.53 (%1)	0.79 (%2)	0.79 (%1)	0.67 (%1)
<i>LEG_5</i>	<b>0.90 (%1)</b>	0.72 (%4)	0.40 (%2)	0.83 (%2)	0.83 (%1)	0.57 (%1)
<i>POR_1</i>	0.63 (%3)	0.84 (%1)	<b>0.92 (%1)</b>	0.56 (%5)	0.47 (%1)	<b>0.92 (%0)</b>
<i>POR_2</i>	0.53 (%3)	0.77 (%0)	<b>0.89 (%1)</b>	0.44 (%6)	0.37 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>
<i>POR_3</i>	0.60 (%4)	0.80 (%1)	<b>0.85 (%1)</b>	0.51 (%6)	0.45 (%2)	<b>0.84 (%0)</b>
<i>POR_4</i>	0.54 (%6)	0.77 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>	0.46 (%5)	0.39 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>
<i>POR_5</i>	0.58 (%3)	0.81 (%1)	<b>0.90 (%1)</b>	0.53 (%5)	0.42 (%1)	<b>0.89 (%0)</b>
<i>PRI_1</i>	0.84 (%1)	0.81 (%2)	0.73 (%2)	<b>0.90 (%1)</b>	0.80 (%1)	0.87 (%1)
<i>PRI_2</i>	0.81 (%2)	0.74 (%5)	0.64 (%3)	<b>0.92 (%1)</b>	0.81 (%1)	0.80 (%2)
<i>PRI_3</i>	0.79 (%2)	0.72 (%6)	0.62 (%3)	<b>0.90 (%1)</b>	0.80 (%1)	0.78 (%2)
<i>PRI_4</i>	0.80 (%2)	0.71 (%6)	0.60 (%4)	<b>0.92 (%1)</b>	0.81 (%1)	0.77 (%2)



<i>PRI_5</i>	0.79 (%2)	0.68 (%6)	0.56 (%4)	<b>0.92 (%1)</b>	0.82 (%1)	0.73 (%2)
<i>TAP_1</i>	0.71 (%2)	0.69 (%1)	0.66 (%1)	<b>0.89 (%1)</b>	0.76 (%1)	0.76 (%1)
<i>TAP_2</i>	0.71 (%2)	0.66 (%1)	0.62 (%1)	<b>0.89 (%1)</b>	0.77 (%1)	0.72 (%0)
<i>TAP_3</i>	0.69 (%2)	0.62 (%1)	0.58 (%1)	<b>0.89 (%2)</b>	0.77 (%1)	0.69 (%1)
<i>TAP_4</i>	0.71 (%2)	0.66 (%1)	0.63 (%1)	<b>0.89 (%1)</b>	0.77 (%1)	0.73 (%1)
<i>TAP_5</i>	0.66 (%2)	0.59 (%1)	0.55 (%1)	<b>0.88 (%2)</b>	0.76 (%1)	0.65 (%1)
<i>TUP_1</i>	0.68 (%2)	<b>0.87 (%1)</b>	<b>0.94 (%1)</b>	0.59 (%4)	0.52 (%1)	<b>0.98 (%1)</b>
<i>TUP_2</i>	0.68 (%2)	0.83 (%1)	0.83 (%1)	0.60 (%5)	0.54 (%1)	<b>0.85 (%0)</b>
<i>TUP_3</i>	0.69 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>	<b>0.92 (%1)</b>	0.62 (%4)	0.55 (%1)	<b>0.96 (%0)</b>
<i>TUP_4</i>	0.69 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>	<b>0.93 (%1)</b>	0.61 (%4)	0.55 (%1)	<b>0.97 (%0)</b>
<i>TUP_5</i>	0.70 (%2)	<b>0.88 (%1)</b>	<b>0.93 (%1)</b>	0.63 (%4)	0.56 (%1)	<b>0.97 (%0)</b>

Raman emaitzei dagokienez, ez da FTIR-ATR teknikarekin gertatzen dena ematen, zeren teknika honen kasuan lagin guztiak izan zuten korrelazio handia plastiko mota batekin gutxienez, korrelazio handiak lortuz kasu guztietan. Gainera, teknika honekin lagin batzuk plastiko mota birekin edo gehiagorekin erlaziona zitezkeen.

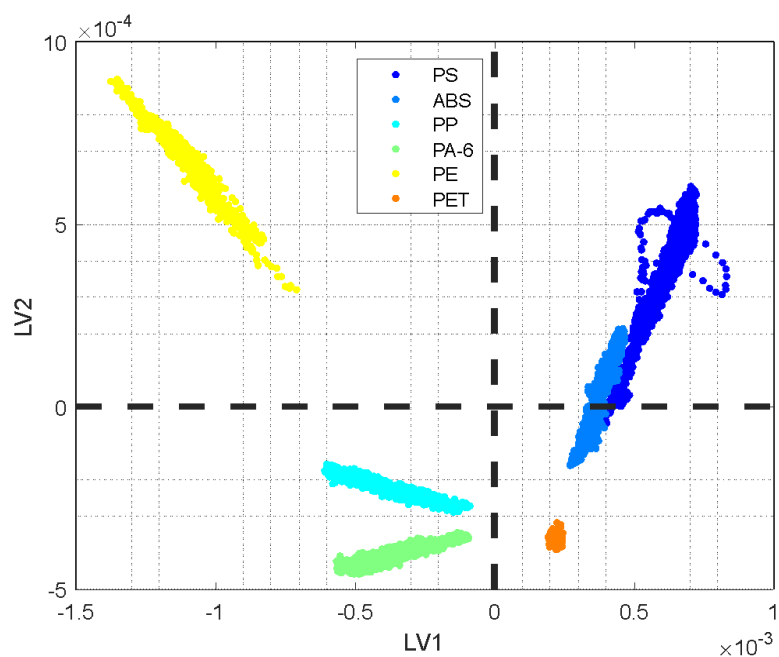
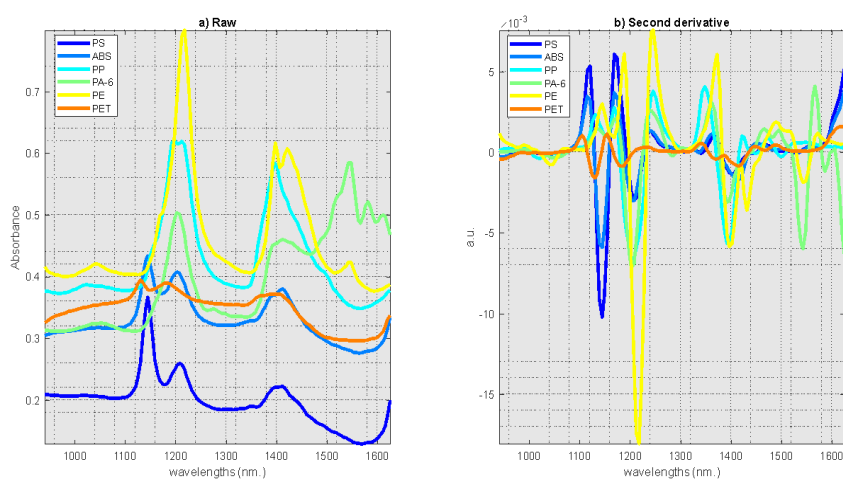
#### 4.4.NIR TEKNIKAREKIN APLIKATUTAKO KIMIOMETRIA ETA EMAITZAK

##### 4.4.1.Klasifikazio modeloa

Behin mikroplastiko guztiak neurtuta teknika guztiekin, NIR bidez lortutako irudi hiperespektralak aztertu genituen. Hauekin zuzenean ez genituen espektroak banan banan alderatu, lan handia bailitzateke, beraz klasifikazio modeloa eraiki zen,

ondoren gure plastikoen zuzenean egiteko eta ahalik eta zehatzena izan zedin. Horretarako PLS-DA erabili zen.

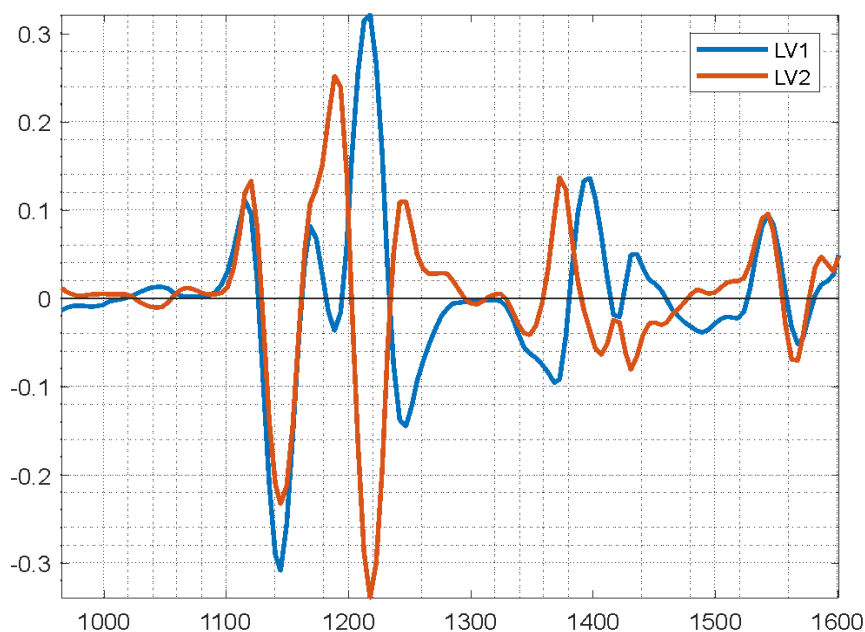
Inolako aurretratatamendurik burutu gabe, Scattering efektu oso handia izan genuen gure neurketetan, beraz argiaren desbideratzea ibilbide zuzen batetik bide ezberdinetan nahiko handia da, eta multzokatze desegokia lortzen da, beraz espero den klasifikazio modeloa desegokia izango zen. Horregatik aurretratatamendu desberdinak erabiliz modelorik egokiena bilatu zen.



10.Irudia. (Ezkerrean goian) Deribatu gabeko espektroak eta (Eskuinean goian) lehen deribatua aplikatuz lortzen diren espektroak. Deribatu zein SNV erabiliz lortutako multzokatzea (Behean)

Aurretratamenduei dagokienez, datuak, hainbat desberdin frogatu ziren, baina lehenengo deribatuarekin eta SNV-rekin tratatzean, 10.Irudian ikusi daitekeen bezala, datuen multzokatze egokia lortu zen, hauekin sakabanatze efektuak eragindako oinarritzko desbideratzeak minimizatu baitziren eta datuak autoeskalatzea lortuko zen. Datuen tratamendurik gabe Scattering efektu oso handia behatzen zen, aldiz deribatzean, plastiko guztien banaketa argi eta garbi antzematen zen 10.Irudian ikusi daitekeen bezala. Deribatzean, espektroen itxura aldatu egingo zen, aurretratamendurik gabeko espektroekin alderatuta. Deribatzean lortu ziren espektroak ere 10.Irudian ikusi daitezke.

Nahiz eta ikusi plastikoak ongi banatzen zirela, ez zen nahikoa gure eredua ongi banatzeko. Ereduarekin hasteko, bariantzaren ehuneko handia azaldu beharko genuke. Honetarako ahalik eta faktore gutxien erabili behar genituen, ahalik eta bariantza gehien azalduz. Faktore hauek datuen bariantza azaltzeko, dimentsioa murrizteko eta datu kimikoen multzoetan azpiko ereduak aurkitzeko erabiltzen dira. Eredua egokiagoa izateko, bariantzaren ehuneko handia azaldu beharko da, horretarako 5 faktore erabili genituen, bariantzaren %96-a azalduz.. Aukera bezala izan genezake 4 faktore erabiltzean bariantzaren %75-a azalduko zen. Aldiz, 6 faktorerekin zarata gehiago izango genuen, eta antzeko bariantza erabiliko zen. Bariantza gehiena azaltzen dituzten bi faktoreak, lehenengoa eta bigarrena, 11.Irudian ikusi daitezke.



#### 11.Irudia. Lehenengo eta bigarren faktoreen eragina uhin luzeraren arabera

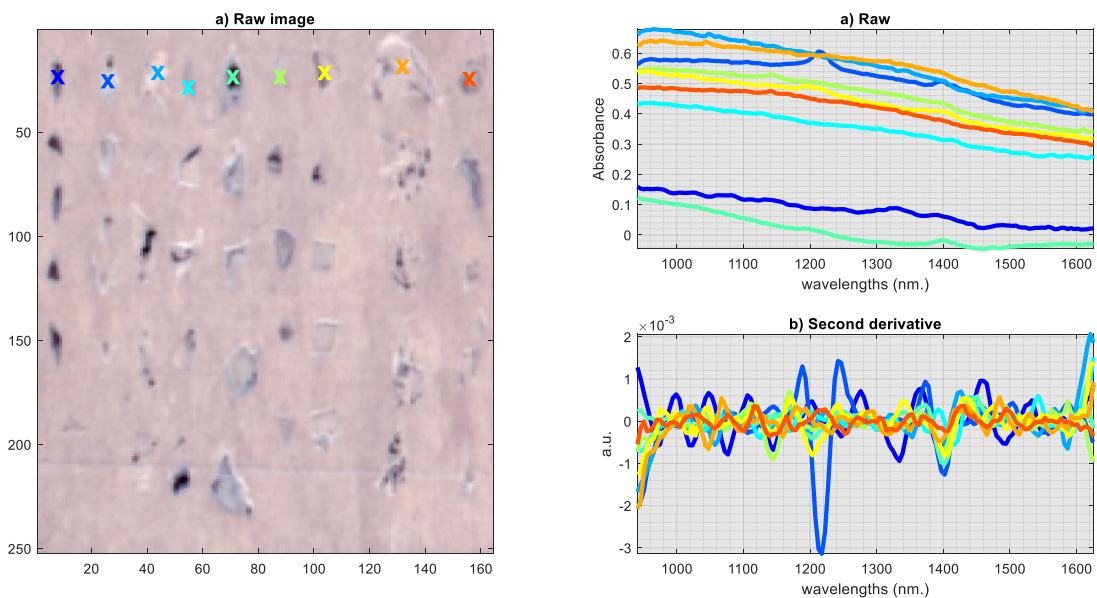
Behin eredia erabakita, honen egokitasuna baliatuko zen, jakiteko ia gai den plastiko mota bakoitza ongi klasifikatzeko desbideratze gutxi batekin. Kasu honetan, plastikoaren arabera eredia bat egokiagoa izango da bestea baino. PP plastikoaren lortutako emaitzei dagokionez, desbideratze txikiak lortu ziren. Plastiko honetan emaitza egokienak lortu ziren, bestalde ABS plastikoan desegokienak, desbideratze oso handiak lortu zirelako, emaitza fidakaitzenak izanik. Hala era, ABS plastikoan PS ikusi daiteke, baina hau ez da izango gaizki dagoelako, ABS plastikoa akrilonitrilo butadieno estirenoaren laburdura da, hau da estirenoa dauka, poliestirenoaren monomeroa.

#### 4.4.2.Mikroplastikoen determinazioa

Behin plastikoen klasifikazio modeloa eraikita, laginen analisisira pasatuko da. Lagin hauek estandarrekin batera neurtu dira, klasifikazio modeloa eraikitzeke erabili diren estandarrak. Neurketa modu berean gertatzeko.

Laginei dagokionez, lortutako espektroak nahiko eskasak dira, 12.Irudian ikusi dezakegun bezala, zeren espektroak lerro zuzen bat dira eta ez dira pikorik ikusten,

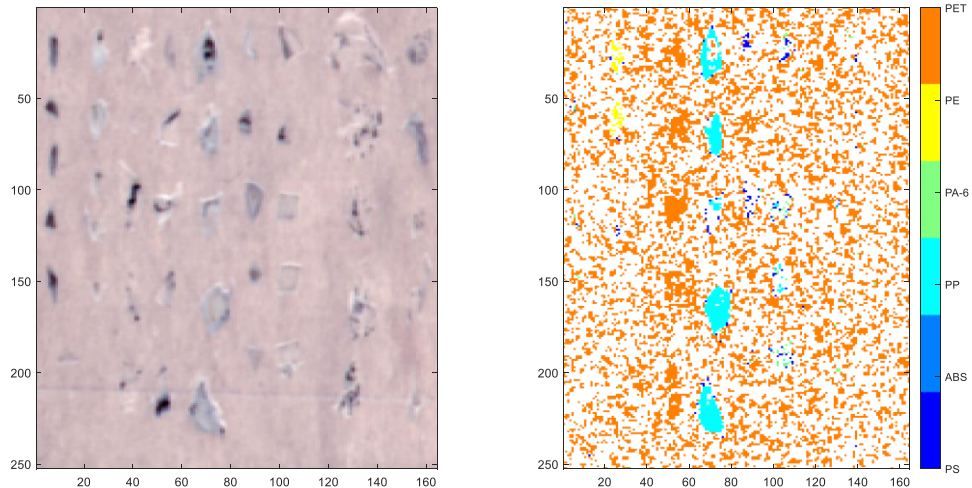
soilik espektro bakarrean. Hau azaltzeko, pare bat hipotesi kudeatu genitzake teknikan oinarrituta. Hasteko, mikroplastikoak gardenak izanik hauek transmisio handia erakutsiko dute NIR eremuan. Horrek esan nahi du materialaren bidez argi gehiago transmitituko dela eta argi gutxiago islatuko dela, seinale oso eskasa helduz detektagailura. Bestalde, mikroplastikoak koloreak daudenean, mikroplastiko hauek koloranteak dituzte, zeintzuk bandak eman ditzaken espektroan, konfusioa sortuz eta identifikazioa kaltetuz. Beraz, arazo kimikoa izango genuke kolorea duten mikroplastikoekin NIR teknikan, interferentzia espektralean oinarrituta. Baina hala ere klasifikazio modeloa erabiliko dugu, plastikoen determinazioa aurrera burutzeko.



12.Irudia. (Ezkerraldean) Plastikoen laginen irudi hiperespektrala, bakoitzari dagokion kolorearekin. (Eskuinean goian) Plastikoen espektroak inolako aurretratamendurik gabe eta (Eskuinean behean) plastikoen espektroak deribatua PLS-DA eredu erabiliz eta botilen mikroplastikoak adibidetzat hartuz, 13.Irudiaz baliatuz, lortzen diren emaitzen arabera, plastiko hau PP gisa sailkatu daiteke.

Hala ere, beste plastikoak aztertuz, ikusi daiteke ia ez dituela hauek karakterizatzen, zeren portafolioaren plastikoa esan daiteke agian PET plastiko gisa sailka genezakela, baina hau ezin da ziurtasun handiarekin izan, zeren atzealdea ere PET bezala

identifikatzen du, beraz ez zen izango emaitza fidagarria. Besteei dagokienez, ez ditu ia detektatzen.



### 13.Irudia. NIR teknikarekin detektatzen eta klasifikatzen diren mikroplastikoak

Emaitza hauek ikustean, NIR teknikarekin lortutako emaitzak desegokiak direla esan dezakegu, soilik plastiko bat detektatzeko gai izan baita nahiko fidagarritasunarekin, baina besteei dagokionez ia ez ditu kuantifikatu ezta detektatu ere.

## 4.5 TEKNIKA DESBERDINEKIN LORTUTAKO EMAITZEN ALDERAKETA

Behin teknika guztien emaitzak izanda, horien arteko alderaketa honako hau da:

Ikusi den bezala, zuzenean NIR teknikan lortutako emaitzekin ezin daiteke alderaketa oso handia egin, botilaren kasuan bai karakterizatu zuen PP bezala, baina besteei dagokienez ez ditu ongi detektatu. FTIR-ATR eta Raman teknikekin alderatuz, lehenengoaren kasuan BOT lagina PE bezala sailkatzen du eta bigarrenaren kasuan PET bezala. Lehen azaldu ditugun arrazoen ondorioz, Ramanean lortzen diren emaitzan fidagarriagoak izango dira mikroplastikoen analisirako, eta [dkv.es](http://dkv.es) orrialdearen arabera, lagin hori PET polimeroari dagokio, beraz Ramanak ongi klasifikatzen du.

Orain beste laginetan lortutako emaitzak aztertuko dira, soilik FTIR-ATR tekniketaz baliatuz. Boligrafoari dagokionez, Ramanak PP bezala klasifikatzen du, baita FTIR-ATR-ek ere. Kasu honetan dkv.es orrialdeak ematen digun informazioa joz, boligrafoaren tapoia, hain zuzen ere, PP erabiliz egina dagoela ziurtatzen digu.

BOP laginari dagokionez erreferentziari jarraituz PE bezala sailkatu beharko lukete gure teknikek, baina ez Ramanen ez FTIR-ATR-en kasuan ez da lortzen horrelakorik, baliteke hau gertatzea plastikozko poltsen prestaketan polimero, gehigarri eta kolorante desberdinak erabiltzen direlako, bere klasifikazioa saila bihurtuz teknika espektroskopikoekin.

FIL laginari dagokionez PP eta PE nahasketa batez eginda dago, erreferentziari jarraituz, Ramanek determinatzen duen bezala, aldiz FTIR-ATR-ek PET bezala identifikatzen du.

POR laginarekin jarraituz, PP-z eginda dago, berriz Ramanek dioen bezala; gauza bera gertatzen da TUP laginarekin. Honek biak gainera, FTIR-ATR-eri jarraituz PET erabiliz egiten dira.

PRI laginaren kasuan polipropilenoaz egiten da. Oraingoan Ramanek ez du ongi karakterizatu, PET bezala sailkatu baitu. FTIR-ATR kasuan, zuzenean ez dugu korrelazio nahikoa lortzen plastiko mota bat bezala sailkatzeko.

Bukatzeko, LEG lagina dugu. Erreferentziarekin jarraituz eta jakinda Lego enpresak ABS erabiltzen duela bere piezak egiteko, esan dezakegu Ramanak ongi sailkatu duela lagin hau, aldiz FTIR-ATR-ek PRI laginarekin gertatu zitzaigun gauza bera gertatzen da.

## **5.ONDORIOAK**

Ondorio orokor bezala, esan genezake lanaren helburua ez dela guztiz bete, ezin izan ditugulako mikroplastikoak detektatu eta karakterizatu erabili nahi genituen hiru

teknika desberdin horiekin. Hala ere, teknikaren arabera emaitza egokiak lortu dira, eta eztabaida sortzeko gai izan gara teknika ezberdinen fidagarritasunari buruz.

Azken finean, erabilitako plastiko horiek aldeztatik Kimika Fisiko I eta Materialen zientzian ikusitako monomerotan oinarrituta daude. Monomero horiek adizio edo kondentsazio bidez erreakzionatzean polimeroak sortzen dira, eta polimeroaren arabera ezaugarri desberdinak izango ditu plastikoak: termoegonkorra, elastomeroa, biskosoa, etab.

Lan osoan zehar, hiru teknika espektroskopiko desberdin erabiltzen ikasi dugu. Teknika desberdin hauen printzipioak aldeztatik ikasitako teknikak dira Kimika Analitiko II, Ingurumen eta auzitegiaren kimikako eta Kimika Fisika II irakasgaietan. Baina honetaz gain, Raman eta FTIR-ATR tekniken kasuan, modu praktikoa batean erabiltzen ikasi nuen Esperimentazioa Kimika Analitikoan zein Ingurumen eta auzitegiaren kimikako irakasgaietan, beraz laborategian hauek erabiltzeko erraztasuna izan nuen, aldiz NIR espektroskopiari begira, teknika hau erabiltzen ikasteko aukera izan dut lan honetan.

Hasteko, NIR teknikari dagokionez espektroekin lortutako espektroak oso egokiak dira, estandarrei dagokionez, beraz lortutako klasifikazio modeloa egokia da, PLS-DAn. Hala ere, laginak klasifikazio modeloan aztertzerakoan, emaitzak oso eskasak izan dira, espektro eskasak lortu baitira. Ondorioz, plastiko gehienak ez ditu ongi karakterizatzen eta beste batzuen kasuan ezta detektatu ere, teknika desegokia izanik mikroplastikoen detekzio zein kuantifikaziorako.

FTIR-ATR teknikari begira plastikoak ongi detektatu dira, hainbat piko ongi ikusiz. Hala ere, zarata nahiko ikusteaz gain gure espektroetan, ez dira piko asko ikusten, baina informazio nahikoa izango dugu plastiko batzuk karakterizatzeko.

Raman teknikari dagokionez, honekin lortutako espektroak ere oso ongi bereizten dira, teknikaren ezaugarrien ondorioz, piko asko lortuz, informazio asko emanez eta



plastikoak karakterizatzeko baliogarria izanik. Gainera, espektroak oso onak dira, baina lortutako emaitzak ez datoz bat FTIR-ATR teknikarekin lortutako emaitzekin.

Kontuan izanda zer nolako teknikak erabili diren eta errepikakortasunari begiratzuz, Ramanen kasuan emaitzak fidagarriagoak dira mikroplastikoen detekzioarako, espektro argiak lortuz eta pikoak ongi bereiziz.

Ramanen kasuan argiaren dispersio inelastikoa detektatzen du, bibrazio modu desberdinak markatuz bereizmen handiagoarekin. Beste bi teknikak aldiz, energiaren xurgapena eta igorpena, molekulen momentu dipolarraren aldaketetan edo lotura kimikoen bidez erradiazio infragorria xurgatzean oinarritzen dira, banda zabalagoak eta gainjarriagoak sortuz. Honen ondorioz, banden bereizmena hobea lortzen dugu Ramanean.

Egitura molekularrekiko sentikortasunari begiratzuz, Ramana sentikorra da beste bi teknikak baino, plastikoen identifikazio eta analisi zehatzagoa ahalbidetuz. Alderaketarekin bukatzeko, interferentziei dagokionez, Raman teknika ere egokiagoa dela esan genezake, teknika honek ez duelako uraren edo beste lagin osagaien interferentziarik jasotzen.

Laburbilduz, NIR eta FTIR-ATR teknikak ez dira egokia mikroplastikoen klasifikazioarako, baina bai detektatzeko. Bestalde Raman teknikari dagokionez, oso egokia da mikroplastikoen detekzio zein kuantifikazioarako.

Mikroplastikoak karakterizatzeko erabilgaitako metodoei dagokionez, Raman zein FTIR-ATR teknikekin ere erabili daitezke kimimetria edo NIR teknikan korrelazioak, baina horrela metodo desberdinak erabili ditzakegu mikroplastikoen determinazioarako.

Lanean lortutako emaitzak hobetzeko asmoz, badaude beste teknika batzuk erabiltzeko aukera. Adibidez, sarreran aipatu den bezala, SEM erabili daitezke, gaitasun ekonomikoa izanez gero, teknika ez-suntsikorra izateaz gain informazio asko ematen dizkigu mikroplastikoei buruz. Beste teknika bat pirolisia izan daitezke, teknika

oso eraginkorra mikroplastikoen detekzio eta kuantifikaziorako, baina kostu handia izateaz gain, teknika suntsikorra da, desabantaila handi bat.

## 6.BIBLIOGRAFIA

Allen, S.; Allen, D.; Phoenix, V. R.; Le Roux, G.; Durántez Jiménez, P.; Simonneau, A.; Binet, S.; Galop, D. Atmospheric Transport and Deposition of Microplastics in a Remote Mountain Catchment. *Nat. Geosci.* 2019, 12 (5), 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>.

Amigo, J. M.; Babamoradi, H.; Elcoroaristizabal, S. Hyperspectral Image Analysis. A Tutorial. *Analytica Chimica Acta.* 2015, 896, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.030>.

Amigo, J. M.; Martí, I.; Gowen, A. Hyperspectral Imaging and Chemometrics. *In Data Handling in Science and Technology*; Elsevier. 2013, 28, 343–370. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59528-7.00009-0>.

Andrady, A. L.; Neal, M. A. Applications and Societal Benefits of Plastics. *Phil. Trans. R. Soc. B* 2009, 364 (1526), 1977–1984. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.

Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro, A. M. P.; Ribeiro-Claro, P. J. A. Identification of Microplastics Using Raman Spectroscopy: Latest Developments and Future Prospects. *Water Research.* 2018, 142, 426–440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.060>.

Blackburn, K.; Green, D. The Potential Effects of Microplastics on Human Health: What Is Known and What Is Unknown. *Ambio.* 2022, 51 (3), 518–530. <https://doi.org/10.1007/s13280-021-01589-9>.

Browne, M. A.; Crump, P.; Niven, S. J.; Teuten, E.; Tonkin, A.; Galloway, T.; Thompson, R. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks.

*Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (21), 9175–9179.  
<https://doi.org/10.1021/es201811s>.

Chevallier, S.; Bertrand, D.; Kohler, A.; Courcoux, P. Application of PLS-DA in Multivariate Image Analysis. *J. Chemometrics*. 2006, 20 (5), 221–229.  
<https://doi.org/10.1002/cem.994>.

Cooper, D. A.; Corcoran, P. L. Effects of Mechanical and Chemical Processes on the Degradation of Plastic Beach Debris on the Island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*. 2010, 60 (5), 650–654.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>.

Dai, J.; Chen, P.; Chu, X.; Xu, B.; Su, S. Comparison between NIR, FT-IR and Raman for Quantitative Analysis of the Conversion of Poly Alpha Oil (PAO). *Vibrational Spectroscopy*. 2022, 123, 103452.  
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103452>.

de Souza Machado, A. A.; Lau, C. W.; Kloas, W.; Bergmann, J.; Bachelier, J. B.; Faltin, E.; Becker, R.; Görlich, A. S.; Rillig, M. C. Microplastics Can Change Soil Properties and Affect Plant Performance. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53 (10), 6044–6052.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01339>.

Dehghani, S.; Moore, F.; Akhbarizadeh, R. Microplastic Pollution in Deposited Urban Dust, Tehran Metropolis, Iran. *Environ Sci Pollut Res*. 2017, 24 (25), 20360–20371. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9674-1>.

Dris, R.; Gasperi, J.; Rocher, V.; Saad, M.; Renault, N.; Tassin, B. Microplastic Contamination in an Urban Area: A Case Study in Greater Paris. *Environ. Chem*. 2015, 12 (5), 592. <https://doi.org/10.1071/EN14167>.

Dris, R.; Gasperi, J.; Saad, M.; Mirande, C.; Tassin, B. Synthetic Fibers in Atmospheric Fallout: A Source of Microplastics in the Environment? *Marine Pollution Bulletin*. 2016, 104 (1–2), 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.

- Fakayode, S. O.; Baker, G. A.; Bwambok, D. K.; Bhawawet, N.; Elzey, B.; Siraj, N.; Macchi, S.; Pollard, D. A.; Perez, R. L.; Duncan, A. V.; Warner, I. M. Molecular (Raman, NIR, and FTIR) Spectroscopy and Multivariate Analysis in Consumable Products Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2020, 55 (8), 647–723. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1631176>.
- Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.-T.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2013, 15 (10), 1949. <https://doi.org/10.1039/c3em00214d>.
- Galtier, O.; Abbas, O.; Le Dréau, Y.; Rebufa, C.; Kister, J.; Artaud, J.; Dupuy, N. Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for Classification by Origin of Crude Petroleum Oils by MIR and Virgin Olive Oils by NIR for Different Spectral Regions. *Vibrational Spectroscopy*. 2011, 55 (1), 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.09.012>.
- Guo, J.-J.; Huang, X.-P.; Xiang, L.; Wang, Y.-Z.; Li, Y.-W.; Li, H.; Cai, Q.-Y.; Mo, C.-H.; Wong, M.-H. Source, Migration and Toxicology of Microplastics in Soil. *Environment International*. 2020, 137, 105263. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105263>.
- Hanvey, J. S.; Lewis, P. J.; Lavers, J. L.; Crosbie, N. D.; Pozo, K.; Clarke, B. O. A Review of Analytical Techniques for Quantifying Microplastics in Sediments. *Anal. Methods*. 2017, 9 (9), 1369–1383. <https://doi.org/10.1039/C6AY02707E>.
- Hartmann, N. B.; Hüffer, T.; Thompson, R. C.; Hassellöv, M.; Verschoor, A.; Daugaard, A. E.; Rist, S.; Karlsson, T.; Brennholt, N.; Cole, M.; Herrling, M. P.; Hess, M. C.; Ivleva, N. P.; Lusher, A. L.; Wagner, M. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53 (3), 1039–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>.

- Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (6), 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>.
- Horton, A. A.; Svendsen, C.; Williams, R. J.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E. Large Microplastic Particles in Sediments of Tributaries of the River Thames, UK – Abundance, Sources and Methods for Effective Quantification. *Marine Pollution Bulletin.* 2017, 114 (1), 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>.
- Huerta Lwanga, E.; Mendoza Vega, J.; Ku Quej, V.; Chi, J. de los A.; Sanchez del Cid, L.; Chi, C.; Escalona Segura, G.; Gertsen, H.; Salánki, T.; van der Ploeg, M.; Koelmans, A. A.; Geissen, V. Field Evidence for Transfer of Plastic Debris along a Terrestrial Food Chain. *Sci Rep.* 2017, 7 (1), 14071. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14588-2>.
- Ivleva, N. P. Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives. *Chem. Rev.* 2021, 121 (19), 11886–11936. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00178>.
- Kedzierski, M.; Falcou-Préfol, M.; Kerros, M. E.; Henry, M.; Pedrotti, M. L.; Bruzard, S. A Machine Learning Algorithm for High Throughput Identification of FTIR Spectra: Application on Microplastics Collected in the Mediterranean Sea. *Chemosphere.* 2019, 234, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.113>.
- Kruse, F. A.; Lefkoff, A. B.; Boardman, J. W.; Heidebrecht, K. B.; Shapiro, A. T.; Barloon, P. J.; Goetz, A. F. H. The Spectral Image Processing System (SIPS)—Interactive Visualization and Analysis of Imaging Spectrometer Data. *Remote Sensing of Environment.* 1993, 44 (2–3), 145–163. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90013-N).

- Kwon, J.-H.; Kim, J.-W.; Pham, T. D.; Tarafdar, A.; Hong, S.; Chun, S.-H.; Lee, S.-H.; Kang, D.-Y.; Kim, J.-Y.; Kim, S.-B.; Jung, J. Microplastics in Food: A Review on Analytical Methods and Challenges. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020, 17 (18), 6710. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186710>.
- Lee, L. C.; Liong, C.-Y.; Jemain, A. A. Partial Least Squares-Discriminant Analysis (PLS-DA) for Classification of High-Dimensional (HD) Data: A Review of Contemporary Practice Strategies and Knowledge Gaps. *Analyst*. 2018, 143 (15), 3526–3539. <https://doi.org/10.1039/C8AN00599K>.
- Lim, X. Microplastics Are Everywhere — But Are They Harmful? *Nature*. 2021, 593, 22-25. <https://doi.org/10.1038/d41586-021-01143-3>.
- Liu, H.; Chen, C.; Li, Y.; Duan, Z.; Li, Y. Characteristic and Correlation Analysis of Metro Loads. In *Smart Metro Station Systems*; Elsevier, 2022, 237–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90588-6.00009-3>.
- Mobaraki, N.; Amigo, J. M. HYPER-Tools. A Graphical User-Friendly Interface for Hyperspectral Image Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2018, 172, 174–187. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.11.003>.
- Mulvaney, S. P.; Keating, C. D. Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* 2000, 72 (12), 145–158. <https://doi.org/10.1021/a10000155>.
- Murray, I. Scattered Information: Philosophy and Practice of near Infrared Spectroscopy. *Near Infrared Spectroscopy*. 2004, 1-12. ISBN: 978-1-906715-23-6.
- Ozaki, Y.; Genkawa, T.; Futami, Y. Near-Infrared Spectroscopy. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; 40–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12164-X>.

- Pan, Z.; Hu, Y.; Wang, G. Detection of Short-Term Urban Land Use Changes by Combining SAR Time Series Images and Spectral Angle Mapping. *Front. Earth Sci.* 2019, 13 (3), 495–509. <https://doi.org/10.1007/s11707-018-0744-6>.
- Petersen, F.; Hubbart, J. A. The Occurrence and Transport of Microplastics: The State of the Science. *Science of The Total Environment* 2021, 758, 143936. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143936>.
- PlasticEurope – Plastics – the Facts 2022. Available from: <https://plasticseurope.org/es/plastics-europe-presenta-plastics-the-facts-2022-en-la-k2022/#:~:text=El%20informe%20presenta%20un%20aumento,5%2C5%20millones%20de%20toneladas>.
- Profillidis, V. A.; Botzoris, G. N. Statistical Methods for Transport Demand Modeling. In *Modeling of Transport Demand*; Elsevier, 2019, 163–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811513-8.00005-4>.
- Qiu, Q.; Tan, Z.; Wang, J.; Peng, J.; Li, M.; Zhan, Z. Extraction, Enumeration and Identification Methods for Monitoring Microplastics in the Environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2016, 176, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.04.012>.
- Rochman, C. M.; Hoh, E.; Kurobe, T.; Teh, S. J. Ingested Plastic Transfers Hazardous Chemicals to Fish and Induces Hepatic Stress. *Sci Rep* 2013, 3 (1), 3263. <https://doi.org/10.1038/srep03263>.
- Samanta, P.; Dey, S.; Kundu, D.; Dutta, D.; Jambulkar, R.; Mishra, R.; Ghosh, A. R.; Kumar, S. An Insight on Sampling, Identification, Quantification and Characteristics of Microplastics in Solid Wastes. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2022, 36, e00181. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00181>.

- Schymanski, D.; Goldbeck, C.; Humpf, H.-U.; Fürst, P. Analysis of Microplastics in Water by Micro-Raman Spectroscopy: Release of Plastic Particles from Different Packaging into Mineral Water. *Water Research* 2018, 129, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>.
- Silva, A. B.; Bastos, A. S.; Justino, C. I. L.; Da Costa, J. P.; Duarte, A. C.; Rocha-Santos, T. A. P. Microplastics in the Environment: Challenges in Analytical Chemistry - A Review. *Analytica Chimica Acta*. 2018, 1017, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>.
- Squeo, G.; De Angelis, D.; Summo, C.; Pasqualone, A.; Caponio, F.; Amigo, J. M. Assessment of Macronutrients and Alpha-Galactosides of Texturized Vegetable Proteins by near Infrared Hyperspectral Imaging. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2022, 108, 104459. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104459>.
- Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W. G.; McGonigle, D.; Russell, A. E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*. 2004, 304 (5672), 838–838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>.
- Tibbetts, J.; Krause, S.; Lynch, I.; Sambrook Smith, G. Abundance, Distribution, and Drivers of Microplastic Contamination in Urban River Environments. *Water*. 2018, 10 (11), 1597. <https://doi.org/10.3390/w10111597>.
- Vethaak, A. D.; Legler, J. Microplastics and Human Health. *Science*. 2021, 371 (6530), 672–674. <https://doi.org/10.1126/science.abe5041>.
- Vidal, C.; Pasquini, C. A Comprehensive and Fast Microplastics Identification Based on Near-Infrared Hyperspectral Imaging (HSI-NIR) and Chemometrics. *Environmental Pollution*. 2021, 285, 117251. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117251>.
- Weisser, J.; Pohl, T.; Heinzinger, M.; Ivleva, N. P.; Hofmann, T.; Glas, K. The Identification of Microplastics Based on Vibrational Spectroscopy Data – A



Critical Review of Data Analysis Routines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2022, 148, 116535. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116535>.

Xu, J.-L.; Thomas, K. V.; Luo, Z.; Gowen, A. A. FTIR and Raman Imaging for Microplastics Analysis: State of the Art, Challenges and Prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019, 119, 115629. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115629>.

Yang, L.; Zhang, Y.; Kang, S.; Wang, Z.; Wu, C. Microplastics in Soil: A Review on Methods, Occurrence, Sources, and Potential Risk. *Science of The Total Environment* 2021, 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>.