



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DO
AMBIENTE**

MARGARIDA ANTÓNIO PATEIRO

Licenciada em Engenharia do Ambiente

MICROPLÁSTICOS EM PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa

março, 2022



MICROPLÁSTICOS EM PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL

MARGARIDA ANTÓNIO PATEIRO
Licenciada em Engenharia do Ambiente

Orientadora: Prof^a Doutora Maria Paula de Oliveira Sobral,
Professora Associada, FCT NOVA
Coorientadora: Prof^a Doutora Marta Susana Silvestre Gouveia
Martins, Professora Associada, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Maria da Graça Madeira Martinho

Arguentes: Doutora Ana Filipa da Silva Bessa

Vogais: Prof.^a Doutora Maria Paula Oliveira Sobral

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa
março, 2022

Microplásticos em Produtos de Cuidado Pessoal

Copyright © Margarida António Pateiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória lorem ipsum

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos pela concretização deste projeto à Professora Doutora Paula Sobral, que não só esteve presente em todas as etapas da elaboração do mesmo, como o orientou e ajudou a solucionar as adversidades surgidas durante este meu percurso.

À Professora Doutora Marta Martins pelo apoio em laboratório e ajuda na concretização da metodologia, com sugestões de melhoria notáveis que me permitiram enriquecer o trabalho a que me propus.

Quero agradecer à faculdade e ao Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente (DCEA) pela organização, rapidez de resposta às dúvidas que coloquei, por fomentarem boas relações na instituição entre professores e alunos, e pelo facto de, apostarem em tão bons profissionais que desde o primeiro ano de faculdade me preparam para para a elaboração desta dissertação e vida futura.

Aos membros do MARLab- Marine Research and Environmental Risk Laboratory um enorme obrigada pela disponibilidade e ajuda em laboratório. À investigadora Catarina Silva, que me orientou desde o primeiro dia, com o seu conhecimento e sugestões que me tornaram mais autónoma. À investigadora Andreia Guilherme, pelo acompanhamento, paciência, simpatia e generosidade. Queria também agradecer à investigadora Bárbara Sá pelas dicas e sugestões dadas. Por fim, mas não menos importante, um obrigada à aluna de doutoramento Joana Antunes por se ter apresentado quando estava com dúvidas, disponibilizando imediatamente a sua ajuda para o que quer que fosse que precisasse.

À minha mãe, que me apoiou em todas as fases de elaboração da tese, especialmente quando pensei não seria capaz de a realizar, incentivando-me sempre a escolher o que me fizesse feliz. Ao meu pai, que depois de reformado abriu um negócio para que me fosse possível continuar com os estudos e concluir a dissertação. Finalmente, ao meu irmão, que me cedeu alguns dos seus produtos para a análise laboratorial e torce pela minha felicidade, tanto como os meus pais, neste momento de conclusão de ciclo.

Ao meu namorado, Gabriel, por acreditar em mim e presenciar tanto as minhas alegrias como angústias. À minha melhor amiga, Inês Cardoso, que me fez companhia a escrever a dissertação nos momentos de desanimo e me apoiou nesta fase de vida.

Quero também agradecer aos restantes familiares e amigos, em especial à Filipa Saiote, por de alguma forma terem estado presentes, sempre disponíveis para ajudar e doar produtos para analisar em laboratório.

*"You cannot teach a man anything; you can only help him
discover it in himself."
(Galileo)*

RESUMO

Os microplásticos são polímeros sintéticos adicionados frequentemente a produtos de cuidado pessoal. Com o aumento da utilização por parte das populações deste tipo de produtos, torna-se cada vez mais necessário optar-se por produtos naturais sem microplásticos. Este estudo apresenta uma revisão de literatura sobre a presença de microplásticos em produtos de cuidado pessoal, focando-se principalmente nas iniciativas, técnicas, sucessos e limitações de ações realizadas contra a introdução dos mesmos; e faz uma análise laboratorial sobre a presença de microplásticos em produtos de cuidado pessoal.

Para caracterização dos microplásticos, foram analisados 8 produtos de cuidado pessoal, de forma a averiguar se estes continham microplásticos na sua composição, efetuando-se a contagem, identificação de cores, formas e dimensões (através da realização de filtrações a vácuo e observação à lupa estereoscópica), e caracterização química (partículas suspeitas de serem plástico foram isoladas para confirmação por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier- FTIR). Foram confirmados microplásticos em todos os produtos de cuidado pessoal analisados, sendo que se contabilizaram cerca de 4570 partículas, de entre os quais 952 são microesferas e os restantes 3618 são outro tipo de partículas (em 1 g extraído de cada produto). As partículas identificadas nos 8 produtos possuem dimensões entre os 36,01 μm e o 1243,20 μm . Quanto às formas, foram identificados esferas, fragmentos e partículas de forma hexagonal. Relativamente às cores, verificou-se que as microesferas apresentavam a cor castanha, verde, rosa, vermelha e transparente enquanto, as partículas hexagonais a cor rosa e iridescente, e os fragmentos, a cor transparente. Das 4570 partículas contabilizadas em 1 g extraído de cada produto, confirma-se que desse total, 4558 partículas são microplásticos e 12 partículas não o são, são celulose.

Realizaram-se progressos relativamente à proibição da utilização de microesferas de plástico em produtos de cuidado pessoal, sendo que existem outros tipos de microplásticos para os quais ainda não existe legislação. A tendência será de uma movimentação gradual positiva de eliminação de ingredientes plásticos que ainda se encontram nas fórmulas dos produtos atuais, contudo, durante esta fase de transição ainda existirá libertação de plástico para o ambiente com consequências e efeitos adversos na biota, que precisam de ser avaliados.

Palavras-chave: políticas, produtos de cuidado pessoal, microplásticos, FTIR.

ABSTRACT

Microplastics are synthetic polymers often added to personal care products. With the increasing use of these products by consumers, there is a growing need for natural products that are free of microplastics. This study presents a literature review on the presence of microplastics in personal care products, focusing mainly on the initiatives, techniques, successes, and limitations of actions taken against their introduction; and makes a laboratory analysis on the presence of microplastics in personal care products.

For characterization of microplastics, were analyzed about 8 personal care products, in order to find out if they contained microplastics in their composition, counting, identification of colors, shapes and dimensions (by performing vacuum filtration and observation under a stereoscopic lens), and chemical characterization (particles suspected of being plastic were isolated for confirmation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). Microplastics were confirmed in all the personal care products analyzed, accounting for about 4570 particles, of which 952 are microspheres and the remaining 3618 are other types of particles (in 1 g extracted from each product). The particles identified in the 8 products have diameters between 36.01 μm and 1243.20 μm . As for the shapes, spheres, fragments and hexagonal-shaped particles were identified. Regarding colors, the microspheres were found to have brown, green, pink, red and transparent colors while the hexagonal particles were pink and iridescent, and the fragments were transparent. Of the 4570 particles counted in 1 g extracted from each product, it is confirmed that of this total, 4558 particles are microplastics and 12 particles are not.

Progress has been made on banning the use of plastic microspheres in personal care products, but there are other types of microplastics for which there is still no legislation. The trend will be for a gradual positive movement away from plastic ingredients that are still in current product formulations, however, during this transition phase there will still be release of plastic into the environment with consequences and adverse effects on biota that need to be evaluated.

Keywords: policies, personal care products, cosmetics, microplastics, FTIR.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IX
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XV
ÍNDICE.....	XVII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABELAS	XXI
GLOSSÁRIO	XXIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	2
1.2. PROBLEMA E OBJETIVOS.....	2
1.3. ABORDAGEM E CONTRIBUIÇÕES.....	3
1.4. ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	3
2. ESTADO-DA-ARTE.....	5
2.1. "A ERA DO PLÁSTICO"	5
2.2. A NATUREZA DOS PLÁSTICOS.....	6
2.3. MICROPLÁSTICOS	7
2.3.1. <i>Origem e fontes</i>	8
2.3.2. <i>Microesferas de plástico</i>	9
2.3.3. <i>Ingredientes plásticos</i>	10
2.3.4. <i>Expressão no ambiente</i>	11
2.3.4.1 <i>Percurso dos microplásticos</i>	12
2.3.4.2 <i>Impactes nos ecossistemas e biodiversidade</i>	12
2.3.4.3 <i>Persistência no ambiente</i>	13
2.3.5. <i>Saúde humana</i>	14
2.4. INICIATIVAS	15
2.4.1. <i>Breve historial</i>	15
2.4.2. <i>Esforços e acordos e proibição gradual</i>	16
2.4.2.1 <i>União Europeia</i>	17
2.4.2.2. <i>China, EUA e outros países</i>	19
2.4.2.3 <i>Portugal como caso de estudo</i>	19
2.4.3. <i>Certificação de produtos sem microplásticos</i>	20

3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. METODOLOGIA	25
3.1.1. A aplicação "Beat the Microbead"	25
3.2. PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL E COSMÉTICOS.....	27
3.3. PROCEDIMENTO LABORATORIAL.....	28
3.3.1. Preparação das amostras.....	28
3.3.2. Filtração a vácuo.....	29
3.3.3. Identificação, caracterização físico-química e quantificação	30
4. RESULTADOS.....	33
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	33
4.1.1. Partículas totais nos produtos	33
4.1.2. Caracterização de partículas no produto A.....	35
4.1.3. Caracterização de partículas no produto B	37
4.1.4. Caracterização de partículas no produto C.....	38
4.1.5. Caracterização de partículas no produto D	39
4.1.6. Caracterização de partículas no produto E	40
4.1.7. Caracterização de partículas no produto F	41
4.1.8. Caracterização de partículas no produto G.....	43
4.1.9. Caracterização de partículas no produto H	45
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	46
4.2.1. Identificação FTIR	46
4.2.2. Identificação das partículas do produto A	48
4.2.3. Identificação das partículas do produto B.....	50
4.2.4. Identificação das partículas do produto C.....	51
4.2.5. Identificação das partículas do produto D	51
4.2.6. Identificação das partículas do produto E.....	52
4.2.7. Identificação das partículas do produto F	52
4.2.8. Identificação das partículas do produto G	53
4.2.9. Identificação das partículas do produto H	54
4.3. SÍNTESE DAS CARACTERIZAÇÕES.....	56
5. DISCUSSÃO	61
5.1. PARTÍCULAS TOTAIS NOS PRODUTOS	61
5.2. PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL	62
5.3. COSMÉTICOS	65
5.4. LIMITAÇÕES DO ESTUDO.....	67
5.5. EFICIÊNCIA DA REGULAMENTAÇÃO.....	67
5.6. LIMITAÇÕES DAS POLÍTICAS	68
6. CONCLUSÃO	69
7. RECOMENDAÇÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....	71
BIBLIOGRAFIA.....	73
A. ANEXOS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1- RELAÇÃO ENTRE A PRODUÇÃO DE PLÁSTICO E AS EMISSÕES GLOBAIS DE CO ₂ . (FONTE: ADAPTADO DE BORRELLE ET AL., 2017)	6
FIGURA 2.2- DIAGRAMA DE POTENCIAIS IMPACTES DOS MICROPLÁSTICOS NOS NÍVEIS DE ORGANIZAÇÃO BIOLÓGICA (FONTE: ADAPTADO DE KHALID ET AL., 2021.).....	13
FIGURA 2.3- MAPA DE POLÍTICAS CONTRA AS MICROESFERAS. COR VERMELHA- PROIBIÇÃO; COR LARANJA- PROPOSTA DE PROIBIÇÃO; COR VERDE- ACORDO DE PROIBIÇÃO GRADUAL. (FONTE: ADAPTADO DE ANAGNOSTI ET AL., 2021).....	17
FIGURA 2.4- SELOS DE PRODUTOS SEM MICROPLÁSTICOS. A) SELO "LOOK FOR THE ZERO". FONTE: ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DO LIXO MARINHO, 2022; B) SELO "NATRUE". FONTE: NATRUE, 2022.	20
FIGURA 3.1- PRODUTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE. A- ESFOLIANTE DE MÃOS; B- GEL DE BANHO ESFOLIANTE; C- ESFOLIANTE CORPORAL DESINCRUSTANTE; D- GLITTER MULTIFUNCIONAL (FACE, CORPO E CABELO); E- PURPURINAS; F- GEL DE LIMPEZA FACIAL; G- GEL DE BANHO ESFOLIANTE; H- BÁLSAMO AFTERSHAVE.	27
FIGURA 3.2- ETAPAS DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL.....	28
FIGURA 3.3- SISTEMA DE FILTRAÇÃO A VÁCUO.	29
FIGURA 3.4- LUPA ESTEREOSCÓPICA.	30
FIGURA 3.5- SISTEMA SPOTLIGHT 200I DA PERKINELMER.	31
FIGURA 4.1- PERCENTAGEM (%) DO NÚMERO DE PARTÍCULAS TOTAIS IDENTIFICADOA NOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL E COSMÉTICOS A-H.	33
FIGURA 4.2- PERCENTAGEM (%) DE FORMAS DE PARTÍCULAS TOTAIS ENCONTRADAS NOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL E COSMÉTICOS A-H.	34
FIGURA 4.3- PERCENTAGEM (%) DE CORES DAS PARTÍCULAS TOTAIS ENCONTRADAS NOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL A-H (NA CATEGORIA "OUTRAS" ESTÃO AS CORES VERDE, TRANSPARENTE E AZUL)..	34
FIGURA 4.4- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE MICROESFERAS ENCONTRADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL A.....	35
FIGURA 4.5- MICROESFERAS A) VERMELHAS B) CASTANHAS PRESENTES NO PRODUTO A.	36
FIGURA 4.6- FRAGMENTOS TRANSPARENTES PRESENTES NO PRODUTO A.....	36
FIGURA 4.7- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE MICROESFERAS ENCONTRADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL B.	37
FIGURA 4.8- A) MICROESFERAS VERDES E B) FRAGMENTOS TRANSPARENTES IDENTIFICADOS NO PRODUTO B.	38
FIGURA 4.9- FRAGMENTOS TRANSPARENTES IDENTIFICADOS NO PRODUTO C.	38
FIGURA 4.10- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE PARTÍCULAS NO COSMÉTICO D.	39
FIGURA 4.11- PARTÍCULAS A) EM FUNDO NEGRO E SOB B) O FILTRO, IDENTIFICADO NO COSMÉTICO D.	40

FIGURA 4.12- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE MICROESFERAS ENCONTRADAS NO COSMÉTICO E.....	41
FIGURA 4.13- PARTÍCULAS A) EM FUNDO NEGRO E SOB B) O FILTRO, IDENTIFICADOS NO COSMÉTICO E.	41
FIGURA 4.14- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE PARTÍCULAS ENCONTRADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL F.....	42
FIGURA 4.15- A) MICROESFERAS AZUIS E B) FRAGMENTOS TRANSPARENTES IDENTIFICADOS NO PRODUTO F.43	
FIGURA 4.16- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE MICROESFERAS ENCONTRADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL G.....	44
FIGURA 4.17- A) MICROESFERAS VERMELHAS E B) FRAGMENTOS TRANSPARENTES IDENTIFICADOS NO PRODUTO G.....	44
FIGURA 4.18- DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS (MM) DO TOTAL DE PARTÍCULAS ENCONTRADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL H.....	45
FIGURA 4.19- MICROESFERAS TRANSPARENTES PRESENTES NO PRODUTO H.	46
FIGURA 4.20- TIPOS DE FRAGMENTOS TRANSPARENTES A) E B) IDENTIFICADOS NO PRODUTO H.....	46
FIGURA 4.21- PERCENTAGENS (%) DOS VÁRIOS TIPOS DE PARTÍCULAS IDENTIFICADAS PELO FTIR.....	48
FIGURA 4.22- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS CASTANHAS DO PRODUTO A.	48
FIGURA 4.23- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS VERMELHAS DO PRODUTO A.	49
FIGURA 4.24- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES DO PRODUTO A.	49
FIGURA 4.25- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS VERDES DO PRODUTO B.....	50
FIGURA 4.26- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES DO PRODUTO B.....	50
FIGURA 4.27- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES DO PRODUTO C.	51
FIGURA 4.28- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS PARTÍCULAS HEXAGONAIS IRIDESCENTES DO PRODUTO D.	51
FIGURA 4.29- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS PARTÍCULAS HEXAGONAIS ROSA DO PRODUTO E.....	52
FIGURA 4.30- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS AZUIS DO PRODUTO F.....	52
FIGURA 4.31- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES DO PRODUTO F.	53
FIGURA 4.32- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS VERMELHAS DO PRODUTO G.....	53
FIGURA 4.33- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES DO PRODUTO G.	54
FIGURA 4.34- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA AS MICROESFERAS TRANSPARENTES DO PRODUTO H.....	54
FIGURA 4.35- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES (A) DO PRODUTO H.	55
FIGURA 4.36- ESPETRO OBTIDO PELO FTIR PARA OS FRAGMENTOS TRANSPARENTES (B) DO PRODUTO H.	55
FIGURA 4.37- DIMENSÃO MÉDIA DO TOTAL DE PARTÍCULAS (MM) POR PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL.	57
FIGURA 4.38- DIMENSÃO MÉDIA DO TOTAL DE PARTÍCULAS (MM) POR COSMÉTICO.	57
FIGURA 4.39- PERCENTAGEM (%) DE POLÍMEROS OBTIDA COM A TÉCNICA FTIR NOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL E COSMÉTICOS.....	58
FIGURA A.1- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO A.	85
FIGURA A.2- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO B.....	85
FIGURA A.3- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO C.....	85
FIGURA A.4- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO D.	86
FIGURA A.5- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO E.....	86
FIGURA A.6- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO F.	86
FIGURA A.7- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO G.	86
FIGURA A.8- FILTROS RESULTANTES DA FILTRAÇÃO A VÁCUO DO PRODUTO H.	86

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1- ORIGEM DOS MICROPLÁSTICOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS. (FONTE: ADAPTADO DE APA., 2022).....	9
TABELA 2.2- POLÍMEROS PLÁSTICOS INTEGRANTES DE PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL E COSMÉTICOS (FONTE: APLM, 2022)	10
TABELA 2.3- POLÍMEROS PLÁSTICOS EM COSMÉTICOS E PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL COM AS SUAS RESPECTIVAS FUNÇÕES. FONTE: (ADAPTADO DE STUDY REPORT: MICROBEADS- HEALTH RISK AND ENVIRONMENTAL POLLUTANT, 2016).....	11
TABELA 2.4- PROPOSTAS MUNDIAIS DE PROIBIÇÃO DE MICROPLÁSTICOS. FONTE: (ADAPTADO DE ANAGNOSTI ET AL., 2021).....	21
TABELA 3.1- CATEGORIAS DA APLICAÇÃO BTMB (FONTE: ADAPTADO DE PLASTIC SOUP FOUNDATION, 2022).....	26
TABELA 3.2- COMPOSIÇÃO DE POLÍMEROS PLÁSTICOS NOS PRODUTOS A-H.....	27
TABELA 3.3- PESOS DAS AMOSTRAS DE A-H.....	29
TABELA 4.1- NÚMERO TOTAL DE PARTÍCULAS CONTABILIZADAS (EM 1 G) NOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE A-H.	33
TABELA 4.2- VARIAÇÃO DE TAMANHO (MM) MÍNIMO (MIN) E MÁXIMO (MAX) DAS PARTÍCULAS IDENTIFICADAS NOS PRODUTOS DE A-H.	34
TABELA 4.3- NÚMERO DE PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL A.	35
TABELA 4.4- CORES E FORMAS DAS PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL A.	35
TABELA 4.5- NÚMERO DE PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL B.....	37
TABELA 4.6- CORES E FORMAS DAS PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL B.....	37
TABELA 4.7- NÚMERO, COR E FORMAS DAS PARTÍCULAS CONTABILIZADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL D.	39
TABELA 4.8 - NÚMERO, COR E FORMA DAS PARTÍCULAS CONTABILIZADAS NO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL E.	40
TABELA 4.9- NÚMERO DE PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL F.	42
TABELA 4.10- CORES E FORMAS DAS PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL F.	42
TABELA 4.11- NÚMERO DE PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL G.	43
TABELA 4.12- CORES E FORMAS DAS PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL G.	43
TABELA 4.13- NÚMERO PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL H.	45
TABELA 4.14- CORES E FORMAS DAS PARTÍCULAS DO PRODUTO DE CUIDADO PESSOAL H.	45
TABELA 4.15- PARTÍCULAS ANALISADAS EM FTIR DOS PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DE A-H.	47
TABELA 4.16- CORES, FORMAS, E NÚMERO DE PARTÍCULAS NOS PRODUTO DE A-H.....	56
TABELA 4.17- POLÍMEROS PRESENTES NOS PRODUTOS DE A-H, IDENTIFICADOS ATRAVÉS DA TÉCNICA FTIR 58	
TABELA 5.1- POLÍMEROS DA LISTA DE INGREDIENTES VS POLÍMEROS IDENTIFICADOS PELA TÉCNICA FTIR...65	

GLOSSÁRIO

AEA- Agência Europeia do Ambiente

APA- Agência Portuguesa do Ambiente

APLM - Associação Portuguesa do Lixo Marinho

BTMB- Beat the Microbead

ECHA- European Chemical Agency

EEA- Espaço Económico Europeu

EiF- Fundo Europeu do investimento

UE- União Europeia

FTIR- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MPs- Microplásticos

NPs- Nanoplásticos

ONU- Organização das Nações Unidas

ONGs- Organizações Não Governamentais

PEAD- Polietileno de alta densidade

PAHs- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PBT- Poli (terefalato de butileno)

PCPs- Produtos de cuidado pessoal

PE - Polietileno

PEBD- Polietileno de baixa densidade

PES - Poliéster

PET - Polietileno tereftalato

PMMA- Polimetilmetacrilato

PNUMA- Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

POPs - Poluentes orgânicos persistentes

PP - Polipropileno

PP- Polipropileno

PS - Poliestireno

PS- Poliestireno

PTFE- politetrafluoretileno

PVC- Policloreto de vinila

UE- União Europeia

UNEP- United Nations Environment Programme

UV- Ultravioleta

µBs- Microesferas de plástico

INTRODUÇÃO

O plástico tornou-se parte integrante das nossas vidas e a sua utilização está a causar uma ameaça gravíssima à espécie humana, bem como a todos os outros organismos que habitam o planeta terra. É utilizado em inúmeros bens de consumo por ser um material bastante resistente e com uma taxa de degradação lenta, que entra nos sistemas ambientais sob a forma de marco, micro e nanopartículas (Manoharan et al., 2020).

Segundo Moraz et al., 2021 os microplásticos resultam da degradação do plástico, e/ou da sua manufatura intencional para posterior adição a determinado bem de consumo. As microesferas de plástico são microplásticos processados em pequenas partículas esféricas, e que se tornaram amplamente usadas nos dias de hoje. São frequentemente utilizadas como substitutos de pigmentos sintéticos e como ingredientes em produtos de cuidado pessoal (Manoharan et al., 2020; Moraz et al., 2021).

Os produtos de cuidado pessoal- PCP's são "um grupo de compostos orgânicos adicionados como ingredientes para formular uma variedade de produtos de consumo amplamente utilizados no quotidiano, e que traduzem um efeito negativo no ambiente aquático. Incluem loções, tintas de cabelo, batons, cosméticos, cremes, desodorizantes, sabonetes de banho, produtos de cuidados dentários, champôs, pastas de dentes, perfumes, filtros UV, detergentes, protetores solares, fragrâncias, e artigos domésticos." (Klaschka, 2015, 2016).

A UNEP (United Nations Environment Programme) afirma que as microesferas de plástico estão presentes nos produtos de cuidado pessoal há mais ou menos cinquenta anos, sendo que as microesferas mais utilizadas são as de polietileno (PE). Uma vez nos sistemas ambientais, os microplásticos podem entrar nas cadeias tróficas e provocar danos físico-químicos afetando a expressão genética dos organismos, função celular e morfologia celular e molecular, desempenhando o papel de disruptores endócrinos com consequências nefastas para a biodiversidade (Manoharan et al., 2020; Moraz et al., 2021).

É de extrema importância avaliar o quão perigosa é a utilização destas microesferas de plástico em cosméticos e produtos de cuidado pessoal devido à sua capacidade de adsorver poluentes na sua superfície e persistência no ambiente (Manoharan et al., 2020).

1.1. Contexto e motivação

A motivação para o desenvolvimento desta dissertação advém da curiosidade sobre a temática e a necessidade de contribuir de alguma forma para esta área de estudo, atendendo ao facto da pesquisa ser reduzida e não existirem muitos projetos, especialmente em Portugal, que abordem este tema tão importante e de elevada complexidade.

Os microplásticos utilizados no fabrico géis com ação esfoliante, sombras de olhos, glitters corporais e até *aftershaves* são uma realidade bem atual. Embora a sua expressividade tenha decaído com o passar dos anos, estes ainda persistem nas fórmulas de cosméticos e produtos de cuidado pessoal.

É facto que, a preocupação constante e aumentada com o ambiente por parte das organizações e opinião pública fez com que esta realidade fosse alterada. As grandes marcas do setor do consumo procuram através de selos e certificações valorizar os seus artigos de maneira a informar o consumidor da qualidade e origem dos ingredientes, comércio e condições de trabalho justas. Há uma maior preocupação por parte das empresas em alterar o panorama que se verificava e experienciámos anteriormente com o objetivo de atingir o desenvolvimento sustentável empresarial, sendo que vai entrar em vigor um novo regulamento em que restringe a utilização de microplásticos em PCPs.

1.2. Problema e objetivos

A presente dissertação visa analisar produtos de cuidado pessoal, de forma a averiguar se neles estão presentes microplásticos, e avaliar iniciativas, técnicas, sucessos e limitações de ações realizadas contra a introdução dos mesmos.

O ambiente e biodiversidade sofrem uma ameaça constante há demasiado tempo devido à utilização de plástico pelo Homem e há que agir. Há que alterar prioridades e demonstrar que existem outras alternativas à utilização de plástico em produtos de cuidado pessoal, mostrando às empresas que ainda adotam esta abordagem que podem fazer de outra forma, bem como aos consumidores que por falta de informação continuam a comprar e consumir determinados produtos, revolucionando desta forma a utilização dos microplásticos na cosmética. É muito importante proceder-se a uma avaliação dos esforços que têm sido feitos no âmbito da proibição de microplásticos em cosméticos em Portugal, notar quais as marcas e organizações se preocupam com esta temática, ressaltando-as de forma positiva para assim servirem de exemplo às restantes.

Este estudo oferece uma revisão exaustiva de literatura sobre a presença de microplásticos na cosmética e microesferas em produtos de higiene pessoal, até à data, focando-se principalmente nas iniciativas e ações realizadas contra a introdução das mesmas. Foca-se na análise, através da opinião de diversos autores, de avanços, técnicas, sucessos e insucessos no que diz respeito à diminuição da utilização de microplásticos e microsferas em cosméticos e produtos de cuidado pessoal.

1.3. Abordagem e contribuições

Para a realização deste projeto utilizar-se-á uma abordagem bastante diversificada que consiste na:

- Recolha de informação científica narrada, apresentando-se particularidades e o parecer dos autores dos artigos selecionados;

- Seleção de produtos de cuidado pessoal com microplásticos nas suas composições, de forma a realizar-se uma análise diversificada e com um potencial favorável de tradução de resultados;

- Adaptação de metodologia já utilizada por autores que realizaram projetos semelhantes, nomeadamente para a definição do procedimento laboratorial.

1.4. Organização do documento

Este documento encontra-se organizado em capítulos, mais especificamente:

- Capítulo 1:

Introdução: Onde se contextualiza o tema, apresenta-se a motivação da dissertação, o problema, objetivos, abordagem utilizada e contribuições;

- Capítulo 2:

Estado-da-arte: Pretende, através de artigos científicos, caracterizar o panorama atual relativamente à utilização de microplásticos, e em especial, à sua utilização na cosmética e produtos de cuidado pessoal. Apresenta os riscos para os organismos, ecossistemas e seres humanos; explora as políticas em vigor, iniciativas e melhorias;

-Capítulo 3:

Material e métodos: Apresenta a metodologia utilizada para a análise dos produtos com microplásticos, com informações relativamente aos produtos selecionados, etapas do procedimento laboratorial e a forma como as partículas foram identificadas, caracterizadas e quantificadas;

-Capítulo 4:

Resultados: Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo, com a caracterização geral dos produtos e também individual (caracterização física) e a análise realizada para a confirmação dos microplásticos (caracterização química);

- Capítulo 5:

Discussão: Onde os resultados são comparados com a literatura existente, com indicações de de outros "caminhos" que podem ser seguidos relativamente ao estudo;

- Capítulo 6:

Conclusão: Pretende concluir os resultados obtidos neste estudo e os avanços ao nível da legislação.

- Capítulo 7:

Recomendações e perspetivas futuras: Com recomendações para a alteração do panorama e as tendências futuras.

2.1. "A era do plástico"

O plástico encontra-se presente no nosso dia-a-dia nas mais variadas formas. Devido à sua durabilidade, resistência, flexibilidade, baixo custo e versatilidade, os plásticos tornaram-se um material bastante popular (Mason et al., 2018) verificando-se o crescimento exponencial relativamente à sua fabricação a partir do início da década de 50. Existem inúmeros tipos, com composições distintas, cores, dimensões e formas variadas, embora a terminologia comumente utilizada para descrever este tipo de material seja "plástico" (Guerranti et al., 2019).

É amplamente utilizado na vida quotidiana e está presente em quase tudo, desde eletrodomésticos, indústria têxtil, indústria química, indústria elétrica, no fabrico de equipamentos médicos, materiais de construção e até na agricultura (Lebreton & Andrady, 2019). Os plásticos têm sido utilizados como substitutos de objetos que até há bem pouco tempo eram feitos de madeira, tecido, papel e vidro. Quando se compara por exemplo ao aço e alumínio, o plástico tem uma maior facilidade de processamento, refletindo-se este facto no seu custo de fabrico (Lebreton & Andrady, 2019; An et al., 2020; Moraz et al., 2021). Por ser um material de uso tão popular, os investigadores afirmam que estamos perante a "era do plástico" (Vince & Hardesty., 2017; Anagnosti et al., 2021).

Todo o desperdício de plástico de uso doméstico e industrial termina em terra, encontrando o seu destino no mar através do vento, chuva e métodos impróprios utilizados no tratamento deste tipo de resíduos. A quantidade estimada de plástico que chega ao mar é cerca de 8 milhões de toneladas, sendo praticamente indestrutível sob condições ambientais específicas, como por exemplo as condições que se verificam nos oceanos (Cole et al., 2011; Lebreton & Andrady, 2019; Manoharan et al., 2020). A contaminação de água doce nos rios e lagos também é uma realidade bastante preocupante pois os países não costeiros apresentam, tal como os costeiros, evidências de contaminação por plástico (Moraz et al., 2021).

Nas últimas décadas verificou-se um aumento drástico do volume de resíduos plásticos com o aumentar da sua produção. Cerca de 40% do plástico fabricado tem como objetivo satisfazer a população em apenas uma utilização, o chamado "plástico de única utilização" (Geyer et al., 2017; Mason et al., 2018; Parker, 2018; Anagnosti et al., 2021).

A poluição atingiu níveis alarmantes, e em 2016, cerca 370 milhões de toneladas de resíduos plásticos foram produzidas por todo o mundo. Este aumento representa uma ameaça

para os ecossistemas terrestres e marinhos (Moraz et al., 2021). A indústria do plástico é a segunda indústria que mais provoca gases de efeito de estufa e aproximadamente 99% dos componentes do plástico derivam dos combustíveis fósseis, tornando-se este no setor que contribui de forma chave para as emissões de CO₂ (Lebreton & Andrady, 2019; Hale et al., 2020). As emissões globais de CO₂ excedem a produção mundial de plástico e várias têm sido as estratégias para alterar este panorama (Hale et al., 2020). Na **Figura 2.1** encontra-se representada a relação entre a produção de plástico e as emissões globais de dióxido de carbono ao longo do tempo.

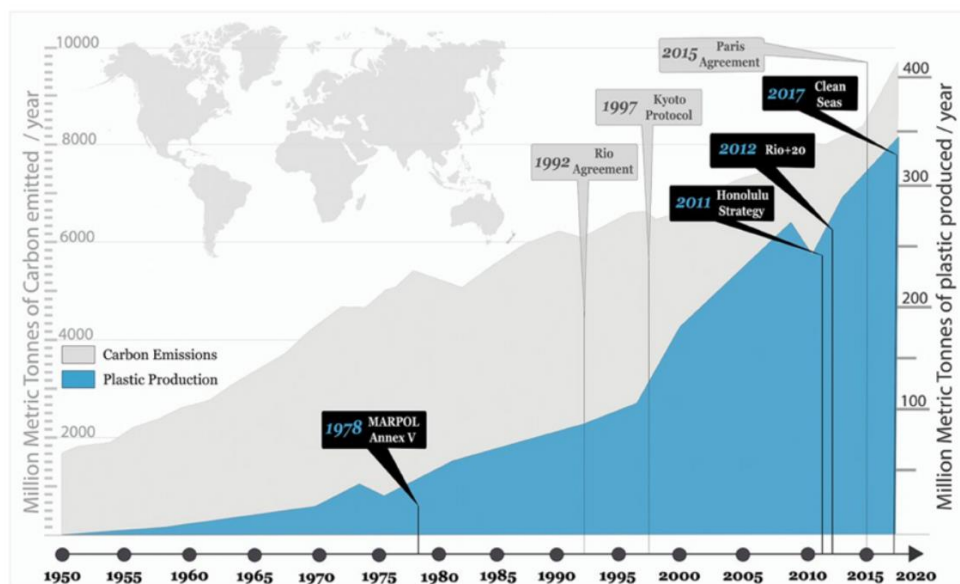


Figura 2.1- Relação entre a produção de plástico e as emissões globais de CO₂.
(Fonte: Adaptado de Borrelle et al., 2017)

2.2. A natureza dos plásticos

Embora a nível de composição não apresentem diferenças significativas, os plásticos não se comportam de forma análoga no ambiente. Para compreender a forma como se comportam e as consequências associadas à sua utilização, torna-se necessário estudar os seus tipos e composições (Hale et al., 2020). Os componentes chave dos plásticos são polímeros orgânicos sintéticos ou semissintéticos. Estes, por sua vez, em conjunto com aditivos formam o plástico. A matéria-prima do plástico apresenta na sua constituição uma mistura diversificada de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos (Lebreton & Andrady, 2019; Payne et al., 2019; Hale et al., 2020).

Às reações que originam a formação de plásticos chamam-se de polimerizações, transformações químicas que ligam monómeros para a formação de moléculas maiores, as macromoléculas. Conforme o monómero e as condições de reação utilizadas, é possível originar-se uma grande variedade de polímeros que visam satisfazer as mais diferentes aplicações e necessidades da população. Propriedades como a resistência térmica, a resistência mecânica, a

resistência elétrica, a estabilidade a substâncias químicas e a permeabilidade a gases, são os principais fatores determinantes para a função que o polímero vai exercer (Piatti, 2005).

Para se formar plástico, primeiro ocorre a destilação fracionada do petróleo onde são originadas frações como: a nafta, o gás liquefeito, a gasolina, o querosene, o óleo diesel, as graxas parafínicas, os óleos lubrificantes e o piche (Piatti, 2005; Payne et al., 2019; Lebreton & Andrady, 2019). Após se submeter a fração nafta ao processo de craqueamento térmico, um processo de aquecimento na presença de catalisadores, formam-se os petroquímicos básicos conhecidos como etileno, propileno, butadieno, buteno e isobutileno (Piatti, 2005; Payne et al., 2019). Os petroquímicos básicos são posteriormente transformados nos petroquímicos finos (polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, entre outros) (Piatti, 2005). Através de processos químicos, recorre-se à próxima etapa que visa transformar os finos, em produtos de consumo (Piatti, 2005).

Os principais tipos de materiais plásticos são o PET (polietileno tereftalado), PEAD (polietileno de alta densidade), PVC (policloreto de vinila), PEBD (polietileno de baixa densidade), PP (polipropileno) e PS (poliestireno) (Piatti, 2005; Payne et al., 2019).

2.3. Microplásticos

No início da década de 70 foi relatada pela primeira vez na literatura científica, a presença de pequenos detritos de plástico no ambiente, os "microplásticos". O termo foi inventado de forma a descrever um conjunto heterógeno de pequenas partículas de plástico detetadas em praias e organismos aquáticos, sendo que se utilizou a primeira vez pela comunidade científica no ano de 2004, (Thompson et al., 2004) tendo sido posteriormente adotado pela NOAA (Arthur et al., 2009) e divulgado pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2017 (Anagnosti et al., 2021; Hartmann *et al.*, 2017; Thompson *et al.*, 2004; Ogata *et al.*, 2009). Nesse mesmo ano, segundo a ONU- Organização das Nações Unidas, registaram-se cerca de cinquenta e um bilhões de microplásticos nos oceanos (Anagnosti et al., 2021; Hartmann *et al.*, 2017).

O plástico encontra-se exposto no ambiente a vários agentes transformantes, como por exemplo à exposição UV, forças de fricção e temperaturas elevadas (Lebreton & Andrady, 2019; Hale et al., 2020) que fazem com este sofra diversas e sucessivas fragmentações, gerando-se detritos cada vez menores, os microplásticos (Thompson et al., 2004; Olivatto et al., 2018).

Os microplásticos primários existem sob a forma de microfibras, microesferas de plástico e *pellets* (Manoharan et al., 2020). A indústria têxtil utiliza fibras microscópicas para produzir tecidos sintéticos, e esse processo de fabricação com as lavagens de roupa realizadas em casa, libertam fibras plásticas para os cursos hídricos (Manoharan et al., 2020; Olivatto et al., 2018). Os microplásticos são também geralmente adicionados a géis de banho, pastas de dentes, esfoliantes, etc (Antunes et al., 2018; Lei et al., 2017). Como não existem nas estações de tratamento de água mecanismos capazes de efetuar a separação de partículas de dimensões tão reduzidas, estas terminam o seu percurso nos oceanos (Antunes et al., 2018; Ziajahromi et al., 2017).

Embora a maioria das partículas plásticas encontradas nos oceanos sejam microfibras, a comunidade científica e investigadores estão cada vez mais focados em estudar os efeitos das

microesferas de plástico nos ecossistemas marinhos (Kutralam-Muniasamy et al., 2020; Anagnosti, 2021).

Segundo Ward et al., 2019 & Hale et al., 2020 o tempo de vida dos microplásticos a identificação de microplásticos representa um desafio complexo e multidisciplinar ainda não superado e em constante desenvolvimento/evolução pela comunidade científica, com o surgimento de novas técnicas de determinação, análise e avaliação de impactos dos microplásticos.

Os microplásticos são encontrados em vários tipos de ambientes (Veiga et al., 2016), tais como nos estuários (Hitchcock and Mitrovic, 2019; Rodrigues et al., 2019; Yan et al., 2019), nos oceanos (Pan et al., 2019), nos rios (Jiang et al., 2019), regiões do ártico (Kanhai et al., 2019) e antártico (Suaria et al., 2020). Estão presentes à superfície das águas (Cincinelli et al., 2019; Tan et al., 2019), em sedimentos marinhos e na biota (Reed et al., 2018; Stock et al., 2019) (Pequeno et al., 2021).

Segundo Frias & Nash, 2019 os microplásticos definem-se como “qualquer partícula sólida sintética ou matriz polimérica, de forma regular ou irregular com tamanho variado entre 1 μm a 5 mm, insolúveis em água, cuja origem poderá ser primária ou secundária dependendo da fabricação”. Os microplásticos apresentam as mais diversas e formas, podendo ser regulares ou irregulares, de cores e dimensões variadas existem inúmeras definições na literatura da escala microscópica (Moraz et al., 2021). Os "nanoplásticos" têm dimensões < 0,1 μm , os "microplásticos" têm dimensões entre 1 μm - 5 mm, os "mesoplásticos" entre os 5 mm- 25 mm, os "macroplásticos" com 25 mm- 1 m e os "megaplásticos" com dimensões >1 m (GESAMP, 2016; Miller et al., 2017; Frias & Nash, 2019).

2.3.1. Origem e fontes

Os microplásticos chegam aos oceanos devido à degradação e utilização de bens de consumo, por exemplo, através utilização de cosméticos e produtos de cuidado pessoal, tecidos sintéticos, entre outros (Moraz et al., 2021) e estão aos poucos a “colonizar” de forma invisível, os ambientes que outrora foram naturais. Podem ser encontrados no ambiente como partículas primárias ou secundárias, sendo que as partículas primárias são partículas intencionalmente manufaturadas com o objetivo de integrar determinado bem de consumo, enquanto as secundárias têm origem na fragmentação de outros plásticos maiores devido a agentes de abrasão mecânica, foto degradação ultravioleta, metabolismo biológico e alterações químicas (Moraz et al., 2021, Lebreton & Andrady, 2019; Hale et al., 2020).

Deste modo, os microplásticos podem ter origem em duas fontes distintas, primária e secundária. Os microplásticos primários, entram de forma direta no ambiente e incluem abrasivos para limpeza doméstica, produtos de cuidado pessoal (como os esfoliantes, géis de banho, pasta dentífrica), cosméticos e matéria-prima da indústria dos plásticos, "pellets" (pastilhas de resina), pó de resina virgem ou reciclada. Relativamente aos secundários, estes resultam da degradação química, física e biológica de plásticos maiores (APA, 2022).

Segundo Andrady 2011, as fontes mais expectáveis de entrada de fragmentos plásticos de dimensões reduzidas no oceano são as praias. Os plásticos presentes na areia ou em linhas de costa sofrem degradação por foto-oxidação devido à sua exposição a radiação ultravioleta emitida pelo sol e areia quente. Para além deste tipo de origem, as partículas provenientes do

plástico são produzidas em terra não são capturadas estações de tratamento de águas residuais, pelo que chegam aos cursos de água e desta forma são transportadas até ao mar (APA, 2022). Na **Tabela 2.1.** está representada a origem dos microplásticos primários e secundários.

Tabela 2.1- Origem dos microplásticos primários e secundários.
(Fonte: Adaptado de APA., 2022)

Microplásticos	
Primários	Secundários
Entram de forma direta no ambiente através de: "Abrasivos industriais para limpeza doméstica, de navios e aeronaves; Produtos de cuidado pessoal (esfoliantes, pasta dentífrica, gel de limpeza, gel de barbear); cosméticos e matéria-prima da indústria dos plásticos; "Pellets" (pastilhas de resina), pó de resina virgem ou reciclada	Entram de forma indireta no ambiente: "Resultantes da degradação física, química e biológica de materiais plásticos de maiores dimensões."

2.3.2. Microesferas de plástico

As microesferas de plástico são pequenas esferas monodispersas, com uma elevada razão superfície por volume que revolucionaram a cosmética e os produtos de cuidado pessoal, traduzindo avanços notáveis na indústria dos polímeros (An et al., 2020). São microplásticos primários processados em pequenas partículas e amplamente utilizados como substituto de pigmentos sintéticos. Embora as patentes de cosméticos e produtos de higiene pessoal com microesferas de plástico tenham surgido nos finais dos anos 60, a sua introdução comercial teve início nos anos 90 (An et al., 2020; Manoharan et al., 2020).

Nas indústrias de cosmética e de produtos de cuidado pessoal, utilizam-se frequentemente microplásticos nos ingredientes dos produtos comercializados, sejam eles de forma esférica ou não, desempenhando funções importantes ao produto. São frequentemente adicionados para providenciarem determinados efeitos desejados pela indústria, tais como o branqueamento, a esfoliação, entre outros (Napper et al., 2015; Anderson et al., 2016; Manoharan et al., 2020). De certa forma, são ingredientes mais baratos e capazes de adsorver componentes não necessários à fórmula, aumentando o prazo de validade (An et al., 2020; Manoharan et al., 2020).

As microesferas de plástico substituíram os esfoliantes naturais tradicionais que antigamente tinham nas suas formulações ingredientes como a pedra-pomes, amêndoas, farinha de aveia, entre outros (Anderson et al., 2016; Manoharan et al., 2020). Podem apresentar diferentes formas, tamanhos e cores, conforme a necessidade pretendida e normalmente são esferas inferiores a 1 mm. Estima-se que quatro a noventa e quatro mil microesferas de plástico possam ser libertadas por utilização quando se utiliza um esfoliante que as contenha (Anderson et al., 2016; Napper et al., 2015; Guerranti et al., 2019).

2.3.3. Ingredientes plásticos

As microesferas de polietileno utilizadas em cosméticos e produtos de cuidado pessoal representam cerca de 93% de todas as microesferas. Contudo, estas podem também ser, mas não tão frequentemente de polietileno tereftalato (PET), poliéster (PES), polipropileno (PP) e de poliamida (PA), poliuretano (PUR) e de poliamida (PI) (Anderson et al., 2016; Gouin et al., 2015; Eriksen et al., 2013; An et al., 2020). Para além da existência de microesferas nos produtos de cuidado pessoal e cosméticos, a maioria dos ingredientes plásticos encontram-se sob a forma de outros polímeros sintéticos não biodegradáveis, gelatinosos, dispersos, dissolvidos ou líquidos, **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2- Polímeros plásticos integrantes de produtos de cuidado pessoal e cosméticos
(Fonte: APLM, 2022)

Polímeros				
Polietileno	Polipropileno	Polietileno tereftalato	Polimetilmetacrilato (acrílico)	Poliestireno
Poli (pentaeritritil tereftalato)	Poli (etileno tereftalato)	Poli (propileno tereftalato)	Poliuretano	Polibutileno Tereftalato
Poliisopreno	Resinas alquídicas	Acetato de celulose	Resinas epóxi	Policaprolactona
Poli (2-hidroxietil metacrilato)	Copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA)	Nitrato de policelulose	Poli (metacrilato de etila)	Poliformaldeído (oximetileno)
Polipropileno glicol	Copolímero de polibutileno/etileno/estireno	Policloropreno	Ácido poliglicólico	Copolímero de álcool etileno vinílico
Poliacrilatos	Acrilato de butilo	Dimetil polissiloxano (silicone)	Copolímero metacrilato de polietileno	Acrilato de poliisobornila
Poliacrilonitrila	Metacrilato de n-butila	Polietilenimina	Poli (acetato de vinila)	Metacrilato de poliisobornil
Acrilonitrila butadieno estireno	Ácido Polilático	Polietilenoglicol	Copolímero de acrilatos	Metacrilato de poli isobutil
Ácido Polilático	Nylon 6 (poliamida)	Polipeptídeo (semelhante à polielastina)	Copolímero de acrilatos de estireno	Poliisobuteno
Politetrafluoretileno (Teflon)	Nylon 12	Copolímero de etileno/propileno/estireno	poli (metil metacrilato)	Ácido hialurónico polimetacrilato
Polimetacrilonitrilo	Polietilenoglicol	Poli (n-hexil metacrilato)	Poli (n-isopropilacrilamida)	Metacrilato de polibutila
Tereftalato de pentaeritritol	Acrílicos de polipropileno	Metacrilato de polipropileno	Cloreto de polivinilideno	Polipropileno tereftalado

(Cont.) Tabela 2.2- Polímeros plásticos integrantes de produtos de cuidado pessoal e cosméticos.

Polímeros				
Poli Estearil Metacrilato	Poliestireno	Copolímero de poli-estireno/acrilato	Copolímero de etileno/metilacrilato	Politetrahidrofurano
Trimetilsiloxisilicato (resina de silicone)	Acetato de polivinila	Álcool polivinílico	Policloreto de vinila	Polivinilpolipirrolidona

As microesferas de plástico variam as suas composições químicas e densidades e, por norma, estas estão, estão entre 0,90-2,10 g/cm³, podendo variar em função dos outros ingredientes adicionados durante a fabricação, como aditivos, cargas, etc (An et al., 2020; Anderson et al., 2016; Gouin et al., 2015).

Na Tabela 2.3 observam-se as funções de alguns dos polímeros que costumam integrar fórmulas de cosméticos e produtos de cuidado pessoal.

Tabela 2.3- Polímeros plásticos em cosméticos e produtos de cuidado pessoal com as suas respetivas funções. Fonte: (Adaptado de Study Report: Microbeads- Health Risk and Environmental Pollutant, 2016)

Polímero	Função
Poliétileno	Agente de abrasão; aumento de viscosidade; formação de filme
Polipropileno	Agente granulométrico; aumento da viscosidade; formação de filme
Poliestireno	Formação de filme
Polibutileno Tereftalato	Controlo de viscosidade; formação de película
Nylon 12	Controlo da viscosidade; opacificação; aglomerante
Nylon 6 (poliamida)	Controlo da viscosidade; agente de abrasão
Poli(etileno iso tereftalato)	Agente de abrasão
Poliétileno tereftalato	Formação de película; controlo de viscosidade; adesivo; fixador capilar; agente estético (utiliza-se em glitters, maquilhagem, etc)
Polimetilmetacrilato (acrílico)	Entrega de princípios ativos
Poli (propileno teraflalato)	Emulsão estabilizante; amaciante de pele
Politetrafluoretileno (Teflon)	Agente de enchimento; deslizante; agente de ligação; amaciador de pele; controlo de viscosidade
Poliuretano	Formação de filme (por exemplo para máscaras faciais, protetores solares, máscaras de pestanas)
Copolímero de acrilatos	Fixador capilar; formação de película; agente de suspensão
Acetato de polivinila	Formação de filme; fixador capilar
Copolímero de etileno/propileno/estireno	Controlo da viscosidade
Copolímero de etileno/metilacrilato	Formação de filme
Copolímero de acrilatos de estireno	Coloração das microesferas
Trimetilsiloxisilicato(resina silione)	Formação de filme

2.3.4. Expressão no ambiente

Segundo Moraz et al., 2021 as partículas de plástico não causam apenas danos físicos, ao homem e ambiente, mas também danos químicos. Ao entrarem nos níveis tróficos podem afetar a expressão genética, a função celular, a morfologia celular e molecular desempenhando o papel de disruptores endócrinos com consequências drásticas na biodiversidade.

O Programa das Nações Unidas para o Ambiente tem efetuado diversas ações de sensibilização para o uso de microesferas de plástico em cosméticos, e torna-se extremamente importante calcular os riscos associados à utilização destas esferas devido à sua persistência no ambiente. Como não são biodegradáveis podem permanecer na natureza durante muitos anos, revelando-se este um problema ambiental mundial cada vez mais importante. Têm surgido novas técnicas de deteção de microplásticos melhores e mais capazes de quantificar as partículas nas matrizes ambientais (Manoharan et al., 2020; Moraz et al., 2021), pois estudar microplásticos é uma tarefa complexa onde todas as etapas de processo analítico para o estudo de uma determinada amostra ambiental implicam a realização de processos como a extração, classificação, deteção e quantificação, todos eles igualmente desafiantes (Manoharan et al., 2020; Moraz et al., 2021).

2.3.4.1 Percurso dos microplásticos

Os microplásticos primários estão presentes em cosméticos e produtos de higiene pessoal e são diretamente arrastados dos duches e lavatórios, para os sistemas de esgotos onde, devido às suas dimensões reduzidas ficam retidos e atravessam os filtros das estações de tratamento de águas residuais, seguindo caminho mesmo após a etapa de filtração. As microesferas são transportadas para o mar, causando impactes de elevada complexidade devido ao facto de, pela sua composição, apresentarem uma grande resistência à biodegradação (Hale et al., 2020; APA, 2022). Quando chegam ao mar, dependendo da densidade das partículas e transformações físicas sofridas, estas podem flutuar à superfície e ficar disponíveis a espécies pelágicas e aves, ou então, assentar e servir de alimento a espécies bentónicas. São confundidos por alimento pelas espécies marinhas (por exemplo por ovas de peixes) e consumidas por medusas, peixes e animais que se alimentam por filtração (Manoharan et al., 2020; Souza et al., 2020).

Desta forma, os microplásticos podem ser transportados até aos cursos de água ou então, depositados em resultado do fluxo de ar, como no caso das nanopartículas, podendo ser ingeridos não só por organismos marinhos, mas também por seres vivos terrestres através do consumo de água e entrando assim, nos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, ocorrendo bioacumulação de nível trófico em nível trófico (Manoharan et al., 2020; Souza et al., 2020;).

2.3.4.2 Impactes nos ecossistemas e biodiversidade

Os estudos analisados focam na sua grande maioria a ingestão oral de microplásticos, pelo que esta é a forma mais comum dos mesmos estarem presentes nos organismos aquáticos. Após ingestão de forma intencional ou não intencional, os microplásticos são transferidos para o trato gastrointestinal, e desta forma afetam gravemente a saúde dos organismos, comprometendo a absorção de nutrientes, e conseqüentemente o seu crescimento e reprodução (Khalid et al., 2021). Devido à existência de inúmeros químicos presentes nos microplásticos (metais, corantes e outros compostos), estes podem causar efeitos desfavoráveis aos organismos. A ingestão de microplásticos de maiores dimensões pode obstruir o trato intestinal, dificultando a digestão (Khalid et al., 2021; Ahrendt et al., 2020 Cole et al., 2013; Wright et al.,

2013), sendo que os efeitos toxicológicos das substâncias químicas são ainda mais letais (Wang et al., 2018).

Wright et al., 2013 afirma que os efeitos prejudiciais decorrentes de microplásticos maiores, também são suscetíveis de se aplicar aos de menores dimensões, sendo que podem existir lesões pela ingestão de plásticos cortantes, bloqueio na produção de enzimas, atrasos na ovulação, absorção de toxinas, aumento da saciedade com conseqüente diminuição do estímulo para alimentação (...), entre outros.

As conseqüências da ingestão de microplásticos nos vertebrados superiores está em constante investigação, sendo que há estudos que confirmam a possibilidade dessas partículas chegarem à nossa alimentação através da cadeia alimentar (Khalid et al., 2021; Wright et al., 2013). Na **Figura 2.2** encontra-se representado um diagrama de potenciais impactos de microplásticos nos diferentes níveis de organização biológica.

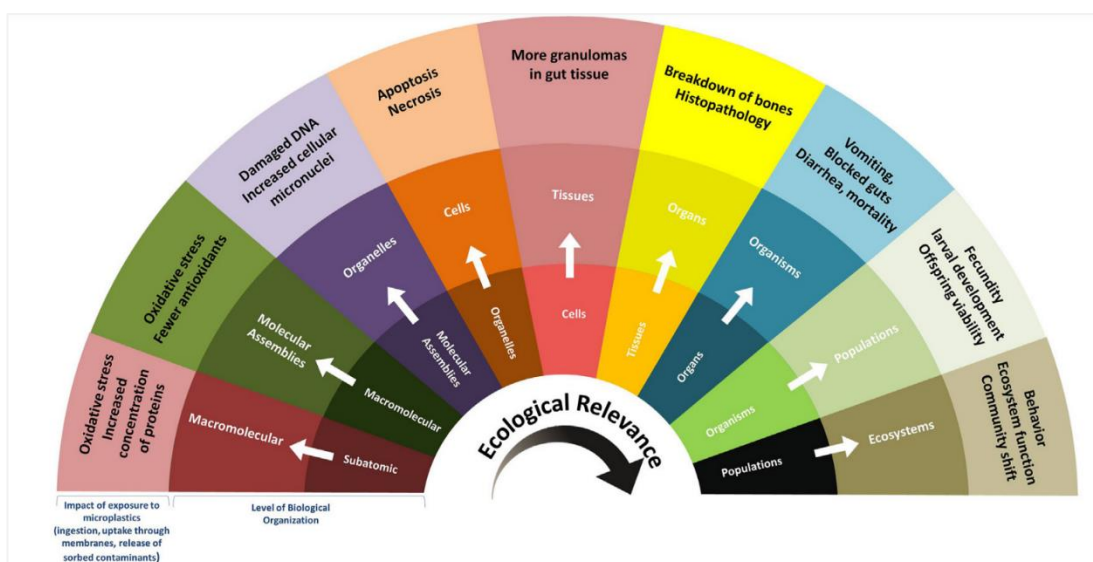


Figura 2.2- Diagrama de potenciais impactos dos microplásticos nos níveis de organização biológica (Fonte: Adaptado de Khalid et al., 2021.)

2.3.4.3 Persistência no ambiente

Os microplásticos concentram contaminantes do ar, água ou material particulado, podendo estes ser transferidos para o meio aquático. Podem atuar como vetor de transporte e transmissão de doenças devido ao facto de absorverem poluentes presentes na coluna de água, acumulando-os e transferindo-os para a biota (Llorca et al., 2020).

Tem se verificado a adsorção em microplásticos de poluentes orgânicos persistentes (POPs), de bifenilos policlorados (PCBs) (Rios et al., 2007), de pesticidas policlorados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) (Pittura et al., 2018), pesticidas de uso corrente (CUPs) (Léon et al., 2018; Léon et al., 2019), éteres difenílicos polibromados (PBDEs) e organofosforados retardadores de chama (Camacho et al., 2019) e fluorosurfactantes (PFASs) (Sanchez-Vidal et al., 2015; Llorca et al., 2014).

Desde a última década que se realiza investigação sobre a ingestão de microplásticos e as suas substâncias químicas associadas. Um exemplo, é um estudo de toxicidade associado a mexilhões onde estes foram expostos a 15000 microesferas de plástico com dimensões entre 3-9,6 mm, onde a sua ingestão demonstrou acumulação e persistência nos organismos durante 48 dias (Browne et al., 2008).

Neste sentido, identificarem-se os componentes tóxicos e os aditivos dos microplásticos é fulcral para que se possa limitar a sua utilização em composições, alterando-se os microplásticos para que estes sejam degradáveis. Existe risco associado aos contaminantes presentes nestes tipos de partículas, e torna-se extremamente difícil de caracterizar devido ao facto da toxicidade depender das dimensões e formas dos microplásticos e da composição química em termos de polímeros, sendo extremamente necessário existir mais estudos que analisem o potencial de bioacumulação deste tipo de partículas (Llorca et al., 2020).

2.3.5. Saúde humana

Os microplásticos podem ser encontrados tanto no solo, como na água e no ar, estando, portanto, incorporados na cadeia alimentar. São inúmeros os investigadores que publicam estudos em que microesferas de plástico representam uma enorme ameaça ao ecossistema marinho, contudo, as consequências na saúde humana ainda não são conhecidas na sua totalidade (Manoharan et al., 2020). Não se sabe na realidade qual a quantidade de plástico tolerada pelo corpo ou o quanto esta comprometerá a saúde. Contudo, o efeito cumulativo proveniente da ingestão de microplásticos poderá ser tóxico a longo prazo, devido às propriedades que os mesmos apresentam, sendo que as toxinas acumuladas afetarão o sistema imunológico (Ragusa et al., 2021; Schwabl et al., 2019).

Ragusa et al., 2021 realizou um estudo onde foram detetados microplásticos pela primeira vez em placentas humanas, um estudo pioneiro que retrata a exposição humana a microplásticos no geral e onde se recolheram para análise, cerca de seis placentas onde no total foram encontrados doze fragmentos plásticos em quatro placentas das gestantes saudáveis (cinco no lado fetal, quatro no lado materno e três nas membranas corioamnióticas). A placenta tem um papel crucial no desenvolvimento do feto e opera como mecanismo de interface entre este, e o ambiente externo. As dimensões das partículas presentes nas placentas das gestantes saudáveis variavam as suas dimensões entre 5- 10 μm , e os microplásticos apresentavam formas esféricas e irregulares. Três dos fragmentos foram identificados como polipropileno, e, para os outros nove identificaram-se apenas pigmentos, o que permitiu concluir aos investigadores que os mesmos são derivados de tintas, gessos, adesivos e polímeros resultantes de produtos de cuidado pessoal e cosméticos feitos pelo Homem (Ragusa et al., 2021). Ao existirem partículas plásticas exógenas com potencial nocivo nas placentas humanas, esta questão torna-se alvo de uma enorme preocupação pois podem existir problemas resultantes da presença destas partículas com o feto no decorrer da gravidez (efeitos transgeracionais do plastificante sobre o metabolismo e reprodução) (Lee et al., 2018; Ragusa et al., 2021).

Um outro exemplo da presença de microplásticos em seres humanos foi o estudo realizado por (Schwabl et al., 2019) onde se examinaram fezes humanas para averiguar a presença desse tipo de partículas. Os participantes envolvidos foram sujeitos a testes às suas fezes, sendo que num total de oito amostras, todas testaram positivo para a presença de microplásticos. Em média foram identificados cerca de vinte microplásticos com dimensões entre os 50 e os 500 µm, em cada 10 g de fezes humanas.

Torna-se extremamente importante por parte dos cientistas perceber a quantidade tolerada pelo corpo e a partir de qual se começa a manifestar consequências na saúde. Contudo, um pequeno microplástico também pode provocar danos químicos conforme os compostos adsorvidos. Note-se que, os microplásticos contêm produtos químicos tóxicos, e podem ser vetores adequados a parasitas e bactérias. Cada vez mais são realizados estudos sobre o impacto dos microplásticos na saúde humana, tendo-se chegado à conclusão de que a presença dos mesmos pode desencadear respostas imunitárias e levar à libertação de contaminantes tóxicos pelo que é necessária mais investigação nesta área (Lee et al., 2018; Ragusa et al., 2021).

2.4. Iniciativas

As condições ambientais não permitem que o plástico seja degradável, e, portanto, investigadores e cientistas recomendam a resolução desta problemática aplicando-se os esforços na "fonte" (Rochman et al., 2015; Cheung and Fok, 2017). Existe uma enorme necessidade de eliminar microesferas dos produtos de cuidado pessoal e cosméticos que as contêm, uma vez que quando são libertadas nos sistemas ambientais há uma enorme dispersão das mesmas (Napper et al., 2015; UNEP, 2015) não existindo atualmente técnicas conhecidas que resolvam este problema de forma eficiente (Anagnosti et al., 2021). É extremamente fácil optar-se por ingredientes "amigos do ambiente" que em tempos já foram utilizados. Ingredientes de custo similar que representem uma alternativa viável às microesferas de plástico (Sherrington et al., 2016). Desta forma, e atendendo ao facto de que as partículas plásticas são prejudiciais para a saúde humana e ambiente, os cientistas sugeriram a proibição de utilização de microesferas de plástico nos PCP's (Anagnosti et al., 2021). O aumento de informação relativamente ao uso dos microplásticos, nomeadamente o uso das microesferas, em conjunto com a preocupação por parte das ONGs e populações fez com que alguns países europeus e outros tantos ao redor do mundo tomassem medidas de abolição das microesferas, de forma gradual, nos PCP's (Anagnosti et al., 2021).

2.4.1. Breve historial

A preocupação combinada entre as questões ambientais da comunidade científica relativamente à utilização de plástico de única utilização, e a preocupação das populações em como é que isso as poderia afetar e comprometer a saúde, originou pressão sob os países para que fossem examinadas formas de redução do plástico (Lam et al., 2018). Com todas as consequências conhecidas resultantes da utilização de microplásticos em PCP's e todas as outras que ainda não foram reveladas, aconteceu que, resultou na abolição de microesferas como agentes esfoliantes. Países como a Suécia, UK, Escócia, Holanda, País de Gales, Coreia do Sul, França, Taiwan, Nova Zelândia, Irlanda do Norte, Austrália, Canadá e EUA implementaram

normas que proíbem a utilização de microesferas na cosmética (Manoharan et al., 2020; Anagnosti et al., 2021).

Geraram-se várias iniciativas por parte dos governos de forma a reduzir o uso do plástico e, em 2015, a norma "2015/720/UE" forçou os estados-membro a monitorizar o seu uso, sendo que se aplicaram estratégias económicas mais específicas para os sacos de plástico descartáveis (Xanthos & Walker, 2017) embora esta medida já fosse executada em alguns países, como por exemplo na Alemanha desde o início da década de 90 (Anagnosti et al., 2021). Mais tarde, no que diz respeito aos MPs realizaram-se outras iniciativas e esforços de forma a promover a sua restrição (Anagnosti et al., 2021).

Existem evidências desde o início dos anos 70 de que microplásticos poluem, mas só há relativamente pouco tempo é que os investigadores e cientistas confirmaram a presença dos mesmos nos oceanos (Napper et al., 2015; Thompson, 2015; Thompson et al., 2004). Esta descoberta fez com que houvesse uma preocupação acrescida com esta problemática, pois diversos estudos confirmam que pode existir um risco bastante superior no ambiente marinho proveniente da utilização de MPs, em comparação com à utilização dos macro (Browne et al., 2011; Henderson and green, 2020; Thompson, 2015; Anagnosti et al., 2021).

ONGs como a "Plastic Soup Foundation" (Girard et al., 2016), campanhas de restrição como a "Beat the Microbead" (Fela, 2014; Kentin, 2018; Rochman et al., 2015) e as evidências descritas acima sobre a presença de microplásticos nos oceanos, originaram pressão para a adoção de ações/políticas contra os MPs. Embora não se saiba ao certo quais implicações na saúde humana, a utilização de microplásticos é sem dúvida uma ameaça severa ao ambiente e uma fonte desnecessária de poluição. Uma das formas de reduzir o impacto dos MPs é focarmo-nos sobretudo em banir o plástico (Anagnosti et al., 2020) dos PCP's (Sherrington et al., 2016; Anagnosti et al., 2021).

2.4.2. Esforços e acordos e proibição gradual

Dos países que pertencem à ONU, apenas treze dos cento e noventa e dois países tomaram medidas contra a utilização de microplásticos em PCP's, e na europa, oito em cinquenta e dois países acordaram, de forma gradual, a sua eliminação (Stoll et al., 2020; Anagnosti et al., 2020).

Para competir pela liderança a nível global, as indústrias adotam cada vez mais estratégias de alteração das suas fórmulas, por outras naturais. Note-se que em alguns países, várias empresas tiveram que de forma rápida, alterar as suas formulações para se tornarem ambientalmente responsáveis, mas desta forma, também beneficiam em ter o nome da marca protegido por terem realizado alterações mais sustentáveis (Girard et al., 2016; Sherrington et al., 2016; Anagnosti et al., 2021).

Nem todas as empresas utilizam as mesmas alternativas para suprir a presença dos microplásticos, sendo que tiveram que ser realizadas várias experimentações para que os novos produtos não deixassem a desejar aos formulados anteriormente. Realizaram-se experiências com compostos como a celulose, a sílica ou a argila (compostos inorgânicos), o amido de milho, nozes, algas marinhas, tapioca (compostos naturais), entre outros. Componentes químicos não são tão utilizados porque são compostos que prejudicam a estabilidade da fórmula e o

ambiente (Bom et al., 2019). De acordo com Gouin et al., (2015), as indústrias europeias de PCP's reduziram de forma voluntária a utilização de microesferas de plástico nos seus produtos em 82% nos anos de 2012-2015 (Anagnosti et al., 2021).

Na **Figura 2.3** está representado um mapa síntese das políticas existentes contra o uso de microesferas.

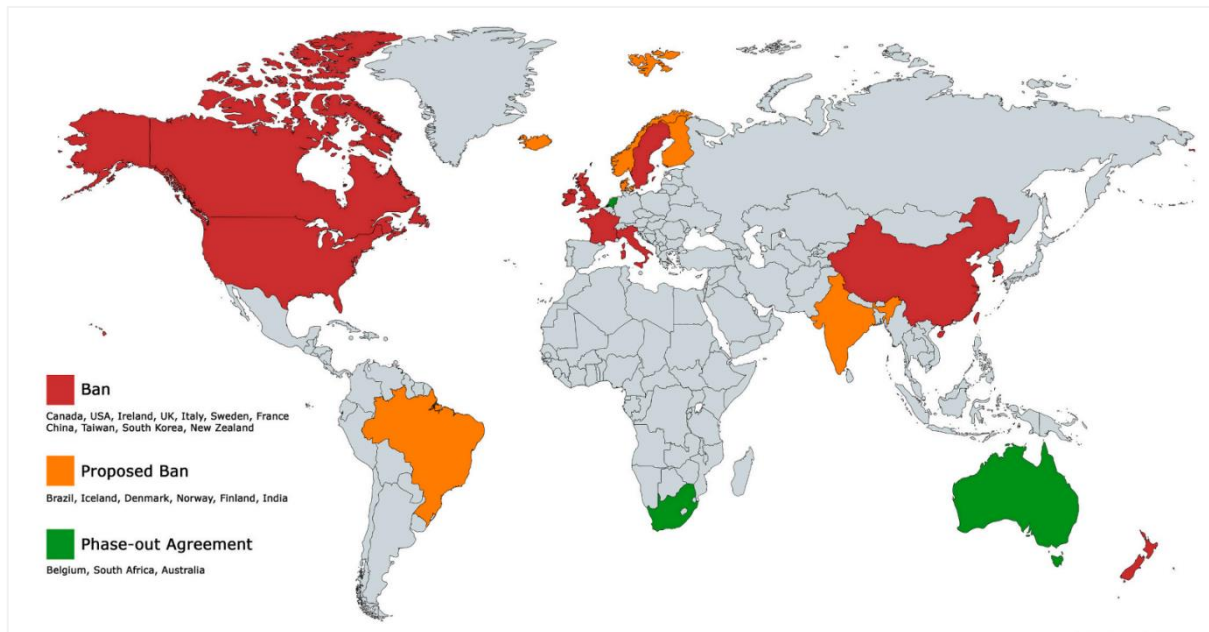


Figura 2.3- Mapa de políticas contra as microesferas de plástico. Cor vermelha- Proibição; Cor laranja- Proposta de proibição; Cor Verde- Acordo de proibição gradual. (Fonte: Adaptado de Anagnosti et al., 2021)

2.4.2.1 União Europeia

A União Europeia respondeu de forma rápida e eficiente à proposta dos cientistas de eliminação de microesferas dos PCPs, com a sua preocupação focada não só nos efeitos resultantes da utilização das microesferas de plástico, mas também noutros componentes prejudiciais que são derivados do plástico e utilizados comumente nas fórmulas dos produtos (Anagnosti et al., 2021). O primeiro país a sugerir a proibição do uso de microesferas de plástico foi a Holanda, em 2013 (Fela, 2014; United Nations Environment Programme (UNEP), 2015; Anagnosti et al., 2021).

Em dezembro de 2014, a Comissão Europeia publicou a diretiva 2014/893/UE que proíbe produtos que contenham microesferas de plástico nas suas fórmulas, para que assim possível aplicar-se aos produtos o rótulo ecológico da UE (2014/ 893/UE, 2014; Governo do Canadá, 2017; Guerranti et al., 2019; Stoll et al., 2020; (Anagnosti et al., 2021).

Segundo o (Governo do Canadá 2017), a decisão tomada pela Comissão Europeia fez com que países como os Países Baixos, Áustria, Bélgica, Suécia e Luxemburgo, solicitassem um pedido para a proibição da utilização de microesferas nos PCP's ao nível europeu (Anagnosti et al., 2021).

Devido ao facto de não existirem medidas concretas de proibição de PCP's, foram decretadas normas contra o uso de microesferas nos produtos, sendo que os países nórdicos foram os primeiros (Conselho de Ministros Nórdico, 2017; Anagnosti et al., 2021).

Foi proposto pelo Conselho Nórdico a de 25 de janeiro de 2017, proibição total do uso de microplásticos em produtos de cuidado pessoal e cosméticos (Conselho de Ministros Nórdico, 2017; Anagnosti et al., 2021).

Até ao ano de 2017, foi proposto pela Agência Química (KEMI) a proibição do uso microesferas de plástico em cosméticos que necessitassem de ser retirados com água (como por exemplo em géis de banho, géis de limpeza facial, esfoliantes etc) (KEMI Swedish Chemicals Agência, 2016).

A 1 de junho de 2018 foi adicionada à lista de "substâncias proibidas para sofrer manipulação, importação e exportação" pelo ministério sueco, "partículas plásticas sólidas em cosméticos" (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2018). A Finlândia foi o país que ainda comprometeu-se em 2017, à exclusão de microesferas de plástico dos produtos de cuidado pessoal, a entrar em vigor a junho do ano de 2020 (United Nations Environmental Programme (UNEP), 2018; Anagnosti et al., 2021).

Foi também anunciada uma proibição temporária pelo ministro do Ambiente da Dinamarca contra a utilização das microesferas de plástico, contudo esta é uma proibição que seria suposto ter entrado em vigor no início do ano de 2020 e mas ainda não foi adotada nenhuma legislação formal para a proibição (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2018; Anagnosti et al., 2021).

A Noruega que não pertence a União Europeia, adota no ano de 2015 o rótulo "Swan" (sendo este um selo atribuído aos produtos "amigos do ambiente) e proíbe a utilização de microesferas de plástico nos seus produtos (Sundt et al., 2016; Anagnosti et al., 2021).

Segundo Drohmann 2018, a Bélgica, em conjunto com as indústrias de cosméticos belgas, acorda uma fase de eliminação gradual que terá fim no ano de 2019. Quanto à França, foi proibido o uso de microesferas de plástico em 2016 nos PCP's de enxaguamento (Kentin and Kaarto, 2018; Anagnosti et al., 2021).

São também apresentadas restrições na Itália para os produtos que necessitam de enxaguamento, ou seja, produtos com ação de limpeza e esfoliantes (que entrou em vigor no ano de 2020) (DRP 205, 2017; Anagnosti et al., 2021).

Em janeiro de 2017, a Câmara dos Comuns do Reino Unido sugeriu a proibição de plástico sólido insolúvel na água e de partículas plásticas que são utilizadas em PCP's, tendo o Reino Unido incorporado esta proibição no seu país (Anagnosti et al., 2021). A proibição foi implementada pela Inglaterra a 1 de janeiro de 2018 (Environmental Protection (Microbeads) (England) Regulations, 2017), enquanto na Escócia se verificou a a 19 de junho de 2018 (Environmental Protection (Microbeads) (Scotland) Regulations, 2018), no País de Gales a 30 de junho de 2018 (Environmental Protection (Microbeads) (Wales) Regulations, 2018) e por fim a Irlanda, em 11 de março de 2019 (Northern Ireland) Regulations, 2019). Esta decisão do Reino Unido é considerada a mais forte e exigente decretada até à data em relação a microplásticos em PCP's (Anagnosti et al., 2021). Após revisão da literatura, conclui-se que seria bastante difícil implementar-se uma proibição generalizada em todos os países da Europa (Sherrington et al., 2016; Anagnosti et al., 2021).

Embora tenham sido realizados esforços visíveis ao nível da eliminação da colocação de microesferas nas formulações, ainda se verifica a existência de derivados, sendo que a proibição a nível europeu para as microesferas de plástico possivelmente terá lugar a partir deste ano, 2022 (Anagnosti et al., 2021).

2.4.2.2. China, EUA e outros países

Foi emitida uma diretriz a 30 de outubro de 2019 pela China, que proíbe a produção de produtos químicos de uso doméstico com microesferas de plástico, tendo esta diretriz entrado em vigor a 31 de dezembro de 2020 (China's National Development and Reform Commission, 2019). Os únicos países que não pertencem à Europa, e adotaram medidas de restrição de microplásticos são a China e a Ilha de Taiwan, o Canadá, os EUA, a Nova Zelândia e Coreia do Sul (Kentin and Kaarto, 2018; United Nations Environmental Programme (UNEP), 2018; Anagnosti et al., 2021).

O estado de Illinois nos EUA foi o primeiro estado a proibir a utilização de microesferas de plástico em cosméticos, em 2014 (Rochman et al., 2015) e seguidamente, outros quinze estados também adotaram as mesmas proibições (United Nations Environmental Programme (UNEP), 2018). Mais tarde, em 2015, aprovou-se a lei "Microbeads Free-Water Act" (US Congress, 2015) que proíbe a manufatura e venda de PCP's com microesferas de plástico (que entrou em vigor em julho de 2017)(Anagnosti et al., 2021).

Na data de 25 de março do ano de 2015, a Câmara dos Comuns Canadiana votou de forma unanime para que se incluísse a proibição de microesferas de plástico nos PCP's na lei canadiana de proteção ambiental do ano de 1999 (Girard et al., 2016; Anagnosti et al., 2021).

Quanto à Índia, este país encontra-se atualmente a considerar restrições futuras e a Islândia já assinou um compromisso de restrição do uso de microesferas de plástico em PCP's (Anagnosti et al., 2021). No Brasil, a lei que proíbe a introdução de microesferas de plástico não biodegradáveis em cosméticos, produtos esfoliantes e de ação branqueante (PCP's) foi introduzida em 2016 (Heringer, 2016; Anagnosti et al., 2021).

Dois em cada seis estados da Austrália, em colaboração com a "ACCORD- National Industry Association of Manufacturers and Marketeers of Hygiene, Cosmetic and Specialty Products", assinaram um acordo de eliminação gradual das microesferas de plástico (NSW EPA, 2016; Anagnosti et al., 2021).

2.4.2.3 Portugal como caso de estudo

Em 2021 foi publicado um diploma (Decreto-Lei n.º 69/2021, de 30 de julho) que proíbe a colocação no mercado de cosméticos e detergentes aos quais se tenha adicionado de forma intencional microesferas de plástico, sendo que este só entrará em vigor a 1 de julho de 2022. Note-se que: "É proibida a colocação no mercado de produtos cosméticos ou detergentes aos quais tenham sido intencionalmente adicionadas microesferas de plástico numa concentração igual ou superior a 0,01 % em peso, excetuando-se: a) polímeros biodegradáveis; b) polímeros com solubilidade superior a 2 g/L. A fiscalização do cumprimento do disposto no presente decreto-lei cabe, no âmbito das respetivas competências, à ASAE e à AT" (Decreto-Lei n.º 69/2021, de 30 de julho). As microesferas de plástico são "partículas que contêm polímero

sólido com qualquer dimensão igual ou inferior a 5 mm, às quais aditivos ou outras substâncias podem ter sido adicionados, com exceção dos polímeros naturais que não tenham sido quimicamente modificados, utilizadas como um abrasivo, ou seja, para esfoliar, polir ou limpar” (Decreto-Lei n.º 69/2021, de 30 de julho).

Na **Tabela 2.4** encontra-se sintetizada a regulamentação existente no mundo das políticas sobre microplásticos.

2.4.3. Certificação de produtos sem microplásticos

A exigência por parte de quem consome é elevada e as marcas tentam corresponder às expectativas, certificando os produtos com selos capazes de tranquilizar o consumidor. Existem vários selos que certificam produtos de cuidado pessoal e cosméticos. São certificações que assentam em pressupostos sociais, económicos e ecológicos relativamente à utilização de componentes naturais provenientes de comércio justo. Alguns exemplos de selos que podem ser encontrados em produtos de cuidado pessoal livres de microplásticos são o "Look for the zero" e o "NATRUE", **Figura 2.4**.

O selo "Look for the zero", surge na campanha internacional de eliminação do uso de microplásticos em cosméticos, um selo de confiança "Look for the zero", onde o fabricante prova a inexistência de microplásticos nos produtos que comercializa (APLM, 2022).

O "NATRUE", trata-se de um selo lançado em 2008 que está destinado a cosméticos naturais e orgânicos que vão de encontro aos pressupostos e critérios do NATRUE. Esses pressupostos assentam nos princípios de que, os produtos têm que se de origem natural e conter substâncias da natureza, ingredientes naturais. A utilização de componentes à base de óleo mineral e microplásticos é interdita (NATRUE, 2022; LIDL, 2022).



Figura 2.4- Selos de produtos sem microplásticos. a) Selo "Look for the zero". Fonte: Associação Portuguesa do Lixo Marinho, 2022; b) Selo "NATRUE". Fonte: NATRUE, 2022.

Tabela 2.4- Propostas mundiais de proibição de microplásticos.
Fonte: (Adaptado de Anagnosti et al., 2021)

País	Proibições atuais ou de futuro próximo	Definição	Utilização	Exceções	Nome da lei ou regulamento
Brasil	Pendente	Quaisquer partículas sólidas com tamanhos inferiores a 5 milímetros	Para limpeza, iluminação e esfoliação do corpo e face	Plásticos biodegradáveis	PROJETO DE LEI Nº DE 2016
Canadá	01/07/2019	Microesferas de plástico com tamanhos inferiores a 5 milímetros	Pastas de dentes	Medicamentos sujeitos a receita médica através do Canadá	“Registration SOR_2017-111 - Microbeads in toiletries”
China	31/12/2020 produção 31/12/2022 vendas	N/A	Produtos químicos do dia-a-dia que contenham microesferas de plástico	N/A	“Order No. 29 of the National Development and Reform Commission of the People’s Republic of China”
Dinamarca	31/12/2020 produção 31/12/2022 vendas	Microplásticos adicionados de forma intencional	Cosméticos de exagamento e possibilidade de cosméticos de “leave-on”	N/A	“Plastik uden spild—Regeringens Plastikhandlingsplan”
UE via ECHA	Segundo Eif, provavelmente em 2022	Partículas microplásticas com dimensões ≥ 1 nm e ≤ 5 mm em que a concentração seja igual ou superior a [0.01]% p/p. Restrição: Microplásticos ≥ 100 nm e ≤ 5 mm	Cosméticos de enxaguamento que contenha microesferas para esfoliar, polir, limpar: - Cosméticos de enxaguamento (com outras partículas que não sejam microesferas)- +4 anos (Eif) - Cosméticos de “leave-on”- +6 anos (Eif)	Polímeros que: a) ocorram na natureza e que não tenham sido quimicamente modificados (sem ser por hidrólise). b) que sejam (bio)degradáveis c) solúveis em água > 2 g/L	“ECHA ANNEX XV RESTRICTION REPORT RAC & SEAC (draft) Background document (and annexes)”

(Cont.) Tabela 2.3- Propostas mundiais de proibição de microplásticos.

Fonte: (Adaptado de Anagnosti et al., 2021)

País	Proibições atuais ou de futuro próximo	Definição	Utilização	Exceções	Nome da lei ou regulamento
França	01/01/2018	Quaisquer partículas sólidas, em especial com dimensões <5 mm, compostas inteiramente ou por parte, por materiais plásticos, e obtidas por processos de produção a quente.	Cosméticos de enxaguamento (de limpeza e esfoliação)	Partículas de origem natural não persistentes no ambiente, criadas com ativos químicos ou biológicos que não afetam as cadeias alimentares	“D’ecret n° 2017-291 du 6 mars 2017”
Irlanda	14/06/2019	Partículas sólidas de plástico: (a) que não sejam solúveis em água, e (b) que as suas dimensões não sejam >5 mm	Cosméticos e produtos de cuidado pessoal (limpeza)	Partículas solúveis em água	“Microbeads (Prohibition) Act 2019”
Itália	01/01/2020	Partículas de plástico sólidas, insolúveis em água, que meçam 5 mm ou menos, e que sejam adicionadas de forma intencional a cosméticos	Cosméticos de enxaguamento com ação esfoliante e de limpeza e detergentes	Partículas solúveis em água	“LEGGE 27 dicembre 2017, n. 205”
Nova Zelândia	07/06/2018	Partículas de plástico insolúveis em água que sejam < 5 mm	Produtos de enxaguamento: (i) esfoliação, (ii) limpeza de todas ou partes do corpo, (iii) abrasivos, utilizados na limpeza de qualquer área, superfície ou outros (iv) aparência visual do produto	Partículas solúveis em água de dispositivos médicos ou da medicina	“Waste Minimisation (Microbeads) Regulations 2017”
Coreia do Sul	01/07/2017	Partículas de plástico sólidas com dimensões < 5 mm	N/A	N/A	“Ministry of Food and Drug Safety Notice No. 2019-352”

(Cont.) Tabela 2.4- Propostas mundiais de proibição de microplásticos.

Fonte: (Adaptado de Anagnosti et al., 2021)

País	Proibições atuais ou de futuro próximo	Definição	Utilização	Exceções	Nome da lei ou regulamento
Suécia	01/06/2018 (manufaturaç�o) 01/06/ 2019 (produtos em circulação)	Microesferas de plástico em fase sólida que sejam insolúveis em �gua	Produtos destinados a ser enxaguados e expelidos após utilização na pele, cabelo, membranas mucosas ou dentes	1. Polímeros que ocorram naturalmente na natureza 2. Rápida decomposição em mon�meros no ambiente aquático e que não ofereçam risco aos organismos	“SFS nr: 1998:944”
Taiwan	23/08/2016	Partículas de plástico sólidas usadas no âmbito da esfoliação e limpeza do corpo, com diâmetros inferiores a 5mm	A. Cosméticos utilizados para lavar o cabelo, tomar banho, lavar a cara e outros sabonetes B. Esfoliantes faciais C. Pastas de dentes	Nenhuma (os plásticos biodegradáveis estão incluídos na proibição)	“Huan-Shu-Fei-Tzu No. 106005920”
Reino Unido	England 01/01/2018 Scotland 19/06/2018 Wales 30/06/2018 N Ireland 11/03/2019	Qualquer partícula de plástico insolúvel em água com dimensões menores ou iguais a 5 mm	Produtos de cuidado pessoal: -Limpeza, perfumaç�o ou de proteção do corpo (epiderme, cabelo, unhas, lábios, dentes)	Plástico solúvel em �gua	“Environmental Protection (Microbeads) (England) Regulations – England, Northern Ireland, Scotland Wales”
EUA	01/07/2018	Qualquer partícula de plástico sólida com tamanho inferior a 5mm	Esfoliar ou limpar o corpo humano (o termo ‘rinse-off cosmetic’ que também inclui as pastas de dentes)	Plástico biodegradável	“Microbead-Free Waters Act of 2015”
Portugal	01/07/2022	Microesferas de plástico intencionalmente adicionadas numa concentração igual ou superior a 0,01 % em peso	Produtos cosméticos e detergentes	a) polímeros biodegradáveis; b) polímeros com solubilidade superior a 2 g/L.	Decreto-Lei n.é 69/2021, de 30 de julho

Legenda:

N/A- Não aplicável

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Metodologia

O trabalho laboratorial visa a análise de produtos de cuidado pessoal de forma a averiguar se os mesmos possuem microplásticos na sua composição. Foram considerados cerca de oito produtos para o estudo, um gel de limpeza de mãos esfoliante, um esfoliante corporal, dois géis de banho, um gel de limpeza facial, duas embalagens de purpurinas faciais/corporais e um *aftershave*. Todos estes produtos contêm microplásticos segundo as suas listas de ingredientes, com vários tipos de polímeros de plástico presentes. Os produtos de cuidado pessoal e cosméticos foram selecionados com recurso à aplicação "*Beat the Microbead*".

Após a seleção, dependendo do tipo de produto, composição e consistência, desenvolveu-se uma metodologia experimental capaz de traduzir resultados passíveis de serem avaliados. A metodologia escolhida para os produtos de cuidado pessoal e cosméticos teve por base a dos autores Napper et al., 2015 e Fendall et al., 2009, com algumas adaptações.

Os produtos selecionados são de marcas internacionais, disponíveis em Portugal. Alguns foram comprados especificamente para a análise, enquanto outros são produtos que já não se comercializam, e que sofreram alterações nas suas fórmulas para que sejam, por exemplo, livres de microesferas de plástico e outros componentes.





3.1.1. A aplicação "*Beat the Microbead*"

As ONGs *North Sea Foundation* e *Plastic Soup Foundation* desenvolveram em 2012 a aplicação BTMB, de maneira a providenciar ao consumidor uma forma rápida e fácil de verificar se nos ingredientes dos produtos de cuidado pessoal e cosméticos estão presentes microplásticos. No ano seguinte, em 2013, o PNUA- Ministério de Infraestruturas e Ambiente da Holanda e a ONG inglesa *Fauna & Flora International* tornam em conjunto, a aplicação "*Beat the Microbead*" internacional. Trata-se de uma ferramenta que permite ao consumidor, através de uma fotografia, inserir o rótulo ou listagem de ingredientes de determinado produto na aplicação, de forma a verificar a presença de microplásticos nas suas composições. O foco é perceber se os polímeros presentes são persistentes, bioacumuláveis e tóxicos e se representam risco para a saúde humana (APLM, 2022).

A aplicação utiliza um código de cores, **Tabela 3.1**, de forma separar por categorias a diversidade de polímeros existentes na base de dados. Cada país têm o seu banco de dados com marcas e produtos que contém, ou não contém, microplásticos.

Em Portugal, a campanha internacional para eliminar o uso de microplásticos em cosméticos é desenvolvida pela Associação Portuguesa do Lixo Marinho.

Tabela 3.1- Categorias da aplicação BTMB
(Fonte: Adaptado de Plastic Soup Foundation, 2022)

Categorias	Polímeros
 VERMELHO	<p>A lista vermelha contém polímeros sintéticos comumente considerados como ingredientes microplásticos. Estes incluem, mas não estão limitados, PE, PP, PMMA, Nylon, Poliuretano e Acrilatos. Contudo, como existem centenas de ingredientes foi criada uma lista guia de fácil identificação pelo consumidor.</p>
 LARANJA	<p>Na Lista Laranja estão os polímeros sintéticos denominados por "sceptical MPs". Incluem, mas não só, polímeros livres de carbono, solúveis e líquidos.</p>
 VERDE	<p>Na lista verde, o produto analisado em questão está livre de microplásticos. Contudo, podem existir outros da mesma marca que ainda os contêm.</p>
 ZERO	<p>Nesta lista estão presentes as marcas livres de todos os ingredientes microplásticos conhecidos e que apresentam o selo de certificação "Zero Plastic Inside".</p>

De acordo com a aplicação, com a proposta de restrição da *European Chemical Agency* (ECHA) há conhecimento de mais do que 500 ingredientes plásticos amplamente utilizados nos cosméticos e produtos de cuidado pessoal. Para além deste número, também se tem conhecimento de outros 100 ingredientes, os *sceptical MPs*.

Os *sceptical MPs* são polímeros sintéticos aos quais não existe muita informação disponível. Estão precisamente nesta categoria por não existirem factos que comprovem a sua segurança quer no ambiente, quer na saúde humana.

3.2. Produtos de cuidado pessoal e cosméticos

Foram selecionados oito produtos das categorias de cuidado pessoal e cosméticos, para averiguar a presença de microplásticos nas suas composições. Como a marca de cada produto não é particularmente relevante, estes foram denominados com as letras de A-H, **Figura 3.1**.

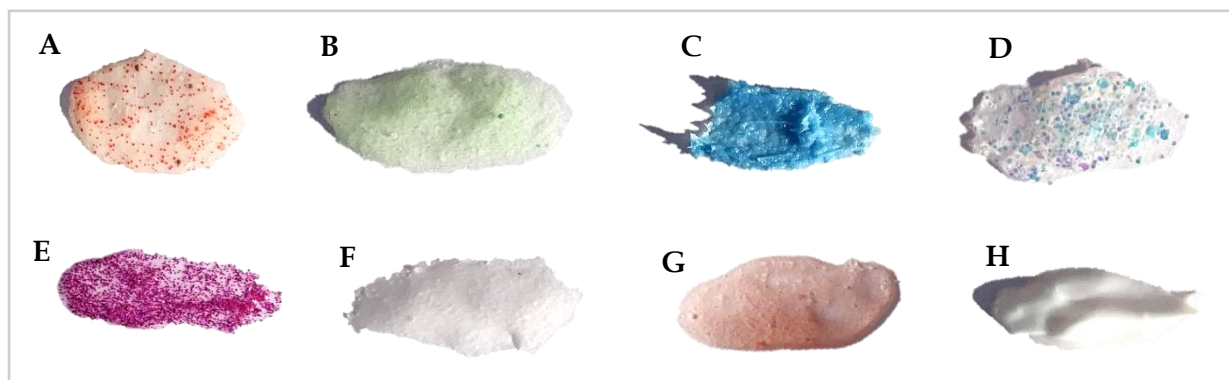


Figura 3.1- Produtos utilizados na análise. A- Esfoliante de mãos; B- Gel de banho esfoliante; C- Esfoliante corporal desincrustante; D- Glitter/purpurinas multifuncional (face, corpo e cabelo); E- Purpurinas; F- Gel de limpeza facial; G- Gel de banho esfoliante; H- Bálsamo aftershave.

Na **Tabela 3.2** encontra-se a informação relativa aos polímeros plásticos presentes na lista de ingredientes de cada produto.

Tabela 3.2- Composição de polímeros plásticos nos produtos A-H.

Produto	Polímeros
A- Esfoliante de mãos	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos
B- Gel de banho	Polietileno (PE)
	Poliquatérnio-7
C- Esfoliante corporal	Polietileno (PE)
	Estearato PEG-40
	Polideceno
D- Purpurinas	Polietileno tereftalato (PET)
	Copolímero de acrilatos
E- Purpurinas	Polietileno tereftalato (PET)
	Carbomero
F- Gel de limpeza facial	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos
	Poliquatérnio-10
	PEG-200 Palmato de Gliceril Hidrogenado
Produto	Polímeros

(Cont.) Tabela 3.2- Composição de polímeros plásticos nos produtos A-H.

G- Gel de banho	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos
	Poliquatérnio -7
	Polissorbato 20
H- Aftershave	Acrilamida/Sódio
	Copolímero de acrilóildimetiltaurato
	Carbomero
	Dimeticona
	Polietileno (PE)
	Estearato PEG-100
	Laureth-7
Dimeticonol	

3.3. Procedimento laboratorial

Primeiramente, procedeu-se à preparação das amostras com os produtos de cuidado pessoal selecionados, e, posteriormente, filtrou-se a vácuo cada uma das amostras para mais tarde ser possível efetuar-se a identificação e caracterização físico-química dos microplásticos, **Figura 3.2.**

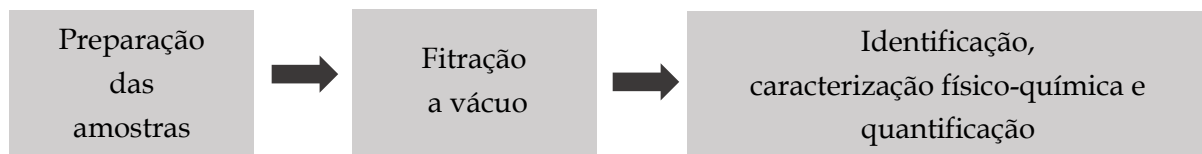


Figura 3.2- Etapas do procedimento laboratorial.

3.3.1. Preparação das amostras

As amostras dos produtos de A-H foram preparadas retirando-se aproximadamente 1g de cada cosmético e produto de cuidado pessoal, utilizando-se a balança de precisão RADWAG Wagi Elektroniczne Model: AS 220.R1. A quantidade extraída (**Tabela 3.3**) foi colocada em goblés de 250 ml. Posteriormente, foram adicionados 50 mL de água destilada filtrada aquecida 40°C na placa térmica VWR Advanced- VMS C7. Desta forma, garantiu-se a solubilidade das amostras na água destilada filtrada de modo a obter-se uma solução homogênea. Misturou-se cada solução com uma vareta e agitou-se no agitador com magneto, sempre em cima da placa de aquecimento a 40°C, de forma a não se perder calor e facilitar a dissolução. Às soluções que formaram espuma, adicionou-se cerca de 20 ml de Isopropanol a 100%.

Tabela 3.3- Pesos das amostras de A-H

Amostra	Peso (g)
A	1,0059
B	1,0008
C	1,0070
D	1,0061
E	1,0050
F	1,0065
G	1,0065
H	1,0073

3.3.2. Filtração a vácuo

Depois de se efetuar a preparação das amostras de A-H, procedeu-se à filtração a vácuo, **Figura 3.3**, de forma a separar-se os microplásticos dos componentes solúveis e restante solução. A bomba utilizada é da marca Milipore, utilizou-se também um kitasato, duas mangueiras, um copo de filtração, uma base com filtro de placa porosa para efetuar o suporte dos filtros de microfibra de vidro MFV2 de 1 micrómetro, uma mola que fixa o copo ao filtro e uma tampa de vidro.



Legenda:

- 1- Bomba de Vácuo
- 2- Kitasato
- 3- Mangueiras
- 4- Copo de Filtração
- 5- Mola
- 6- Rolha de Borracha
- 7- Vaso de 3 Tubuladuras

Figura 3.3- Sistema de Filtração a Vácuo.

Durante a filtração foi necessário efetuar-se lavagem com a água destilada filtrada para retirar todas as partículas presentes nas paredes dos goblés e do copo de filtração. Entre amostras, também se lavou o copo de filtração.

Por fim, procedeu-se ao armazenamento dos filtros em caixas de Petri de 60/15mm, como se pode verificar na **Figura A.1** à **Figura A.8** do capítulo Anexos.

3.3.3. Identificação, caracterização físico-química e quantificação

Para se identificar e quantificar as partículas plásticas presentes nos filtros procedeu-se à:

a) Caracterização física

Nesta etapa foram analisados todos os filtros resultantes da filtração a vácuo das diferentes amostras e, através da Lupa estereoscópica, Leica® modelo DFC 480 equipada com uma câmara Leica® Flexacam (**Figura 3.4**) observaram-se as partículas presentes nos filtros, registando-se as cores, dimensões, formas e efetuando-se a sua contagem.

Foi necessário para a contagem, extrapolar-se o valor das partículas nos filtros, dividindo-se cada filtro em 8 secções e contando-se uma secção aleatória. Relativamente às medições, estas incidiram sobre um total de 50 ou mais partículas das contabilizadas, sendo que existiram filtros em que se mediu menos de cinquenta (mediu-se as partículas que constavam na secção em análise). Não se procedeu à realização de brancos pois não foi necessário estudar a contaminação por via aérea durante a amostragem, preparação e análise das amostras. A contaminação por via aérea, nomeadamente de microfibras, não era particularmente relevante pois procuravam-se outro tipo de partículas.



Figura 3.4- Lupa Estereoscópica.

A captura de imagens realizou-se com o auxílio da câmara Leica® modelo DFC 480 e com o software LEICA LAS-X ®. Foram capturadas fotografias com escala, utilizadas posteriormente para as medições dos Microplásticos presentes nos filtros. Os dados obtidos foram tratados no Office Microsoft Excel. Em alguns casos, o facto de serem partículas de dimensões tão reduzidas e estarem sobrepostas não tornou possível a determinação exata do seu tamanho.

Os microplásticos foram divididos em classes de tamanho (μm): < 50, [50- 100],]100 - 300],]300 - 500],]500 - 700],]700- 900] e >900.

b) Caracterização química

No decorrer da contagem das partículas nos filtros, partículas suspeitas de serem efetivamente plástico foram isoladas para posteriormente confirmação pela técnica espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier- FTIR. Agruparam-se os microplásticos para que o seu volume fosse maior e pudesse assim ser analisado pelo sistema, transferindo-se essa quantidade com o auxílio da pinça para as lâminas. Utilizaram-se lâminas de microscopia côncavas cobertas com lâminas comuns, fixadas com fita adesiva e identificadas de acordo com as partículas que se estava a analisar. Os microplásticos foram agrupados de acordo com a cor, brilho e forma.

Repetiu-se esta técnicas as todas as vezes em que existiram suspeitas. Realizou-se a análise de polímeros utilizando o sistema Spotlight 200i da PerkinElmer, que consiste num espectrómetro FTIR e microscópio equipado com ATR de imagem e detetor MCT, (**Figura 3.5**). Esta técnica foi realizada de forma a obter-se informação das partículas que estavam a ser analisados, para se confirmar se de facto se tratavam de microplásticos.

O sistema Spotlight 200i da PerkinElmer utilizou-se para o varrimento de espectros, com abertura de feixe de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ e um intervalo de energia entre os $450\ \text{cm}^{-1}$ e os $4000\ \text{cm}^{-1}$. Os espectros foram registados no modo de Refletância Total Atenuada (ATR) de imagem, num total de 4 scans, com intervalos de número de onda de $1\ \text{cm}^{-1}$ e resolução de $4\ \text{cm}^{-1}$. As correspondências entre espectros foram efetuadas com recurso à biblioteca de espectros disponibilizadas no software PerkinElmer Spectrum e outras bibliotecas pré-existentes (versão 10.7.2).



Figura 3.5- Sistema Spotlight 200i da PerkinElmer.

4.1. Caracterização física

4.1.1. Partículas totais nos produtos

Num total de 8 produtos de cuidado pessoal e cosméticos analisados foram detetados cerca de 4570 partículas, de entre os quais 952 são microesferas e os restantes 3618 são um outro tipo de partículas (em 1 g extraído por produto), **Tabela 4.1**.

Note-se que, o número de partículas contabilizadas é superior no produto E (58,9%), que contem cerca de 2695 partículas, seguidamente no D (20,2%) com 923 partículas, no A (18,1%) com 829 partículas, no B (1,1%) com 51 partículas, no G (1%) com 44 partículas, no H (0,4%) com 16 partículas e por fim, no F (0,3%) com 12 partículas, **Figura 4.1**.

Para o produto C não foi possível efetuar-se a contabilização das partículas (fragmentos transparentes) pois estas apresentavam dimensões muito reduzidas e fragmentavam-se quando manipuladas. Os produtos A, B, F, G, H também apresentam o mesmo tipo de partículas como C, pelo que estas não entram na contagem.

Tabela 4.1- Número total de partículas contabilizadas (em 1 g) nos produtos de cuidado pessoal de A-H.

Produtos	Nº de partículas (em 1 g)
A- Esfoliante de mãos	829
B- Gel de banho	51
C- Esfoliante corporal	-
D- Purpurinas	923
E- Purpurinas	2695
F- Gel de limpeza facial	12
G- Gel de banho	44
H- Aftershave	16
TOTAL	4570

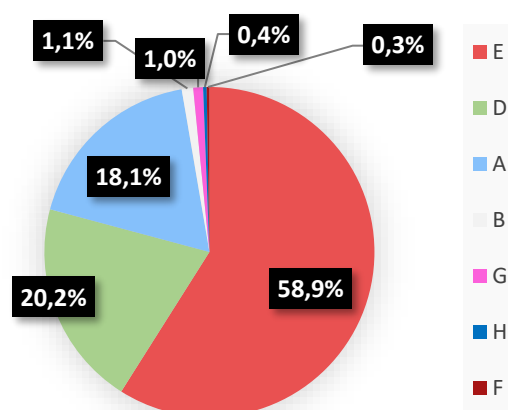


Figura 4.1- Percentagem (%) do número de partículas totais identificados nos produtos de cuidado pessoal de A-H.

Do total de partículas identificadas nos produtos, as cores predominantes foram a rosa (49,9%), seguida da cor vermelha (30,0%), iridescente (17,0%), castanha (1,5%) e outras (1,5%), (que inclui a cor verde, transparente e azul), **Figura 4.2**.

Quanto às formas, foram encontradas partículas de forma hexagonal (67,0%), esférica (33,0%) e fragmentos, **Figura 4.3**. Note-se que mais uma vez não se registaram os fragmentos devido à impossibilidade de contagem dos mesmos.

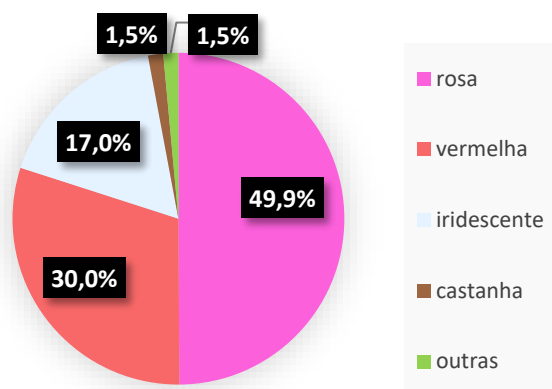


Figura 4.2- Percentagem (%) de cores das partículas totais contabilizadas nos produtos de cuidado pessoal de A-H (na categoria "outras" estão as cores verde, transparente e azul).

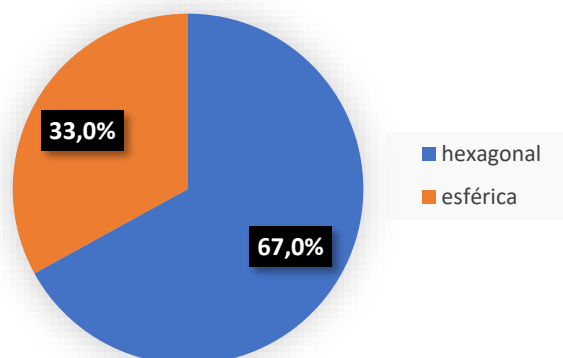


Figura 4.3- Percentagem (%) de formas das partículas totais contabilizadas nos produtos de cuidado pessoal de A-H.

As partículas contabilizadas nos 8 produtos possuem dimensões entre os 36,01 μm e o 1243,20 μm . No produto A, o menor tamanho registado foi de 71,07 μm enquanto o maior foi de 681,21 μm . Seguidamente no produto B, registou-se 233,86 μm para o menor tamanho e no maior 669,32 μm . No D, o menor tamanho foi de 306,69 μm enquanto o maior foi de 1243,2 μm . No E, o menor registo foi de 188,56 μm e o maior de 318,18 μm . Quanto ao produto F, a menor partícula mediu 644,88 μm e a maior 714,66 μm . No G, o menor registo é de 334,13 μm e o maior 682,20 μm . Finalmente no H, registou-se 36,01 μm como valor mínimo e como máximo 119,99 μm . A média dos menores tamanhos das partículas identificadas foi de 259,31 μm enquanto a dos maiores tamanhos foi de 632,68 μm (**Tabela 4.2**).

Tabela 4.2- Variação de tamanho (μm) mínimo (MIN) e máximo (MAX) das partículas identificadas nos produtos de A-H.

Produto	Variação de tamanhos por produto (μm)	
	MÍN	MÁX
A- Esfoliante de mãos	71,07	681,21
B- Gel de banho	233,86	669,32
C- Esfoliante corporal	-	-
D- Purpurinas	306,69	1243,20
E- Purpurinas	188,56	318,18
F- Gel de limpeza facial	644,88	714,66
G- Gel de banho	334,13	682,20
H- Aftershave	36,01	119,99
Média	259,31	632,68

4.1.2. Caracterização de partículas no produto A

O produto A trata-se de um esfoliante de mãos. Na análise deste contabilizaram-se cerca de 1659 partículas, em 1 g de produto, o que corresponde a 362839 partículas por embalagem de 220 g, **Tabela 4.3.**

Tornou-se impossível de caracterizar A na sua totalidade devido à inviabilidade de contagem dos fragmentos transparentes presentes no produto, caracterizando-se apenas as microesferas observadas. Relativamente às cores, encontrou-se no produto A a cor vermelha, a cor castanha e a cor transparente. Quanto às formas verificaram-se esferas e fragmentos, **Tabela 4.4.**

Tabela 4.3- Número de partículas do produto de cuidado pessoal A.

Produto A	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 220 g)
Microesfera vermelha	1579	345342
Microesfera castanha	80	17497
Fragmento transparente	-	-
Total	1659	362840

Tabela 4.4- Cores e formas das partículas do produto de cuidado pessoal A.

Cores	Formas
Vermelha	Esferas
Castanha	
Transparente	Fragmentos

As medições incidiram sobre um total de total de 150 partículas, sendo que a média e desvio padrão dos tamanhos registados em A foram $(280,10 \pm 106,50)$ μm (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos do total de microesferas identificadas no produto de cuidado pessoal A, a classe de $]100-300]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 61,3% das partículas medidas, seguida da classe $]300-500]$ μm com com 28,7%, a classe $]500-700]$ μm com 7,3%, a classe $]50-100[$ μm com 2,7%, e finalmente, sem partículas observadas, as classes com as dimensões >50 μm , $]700-900]$ μm e >900 μm , **Figura 4.4.**

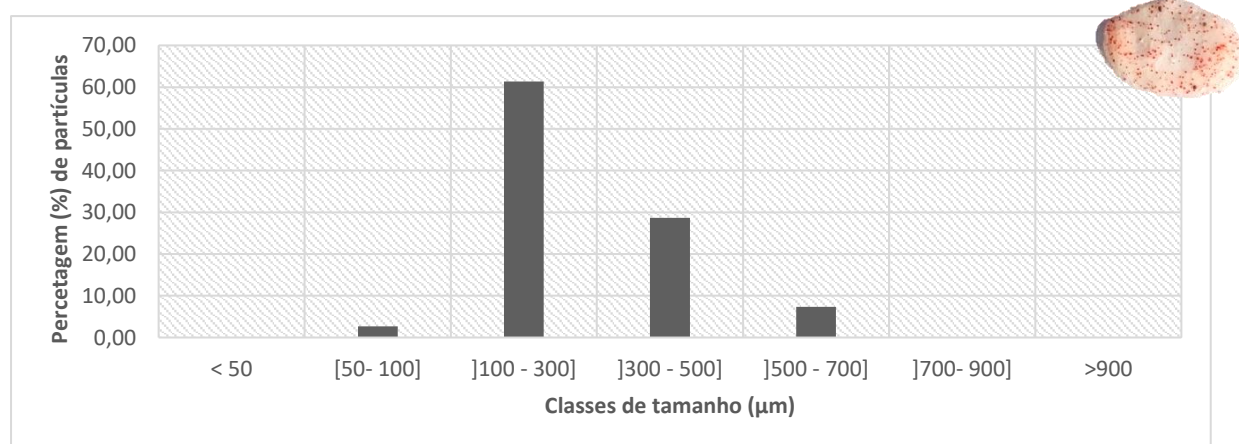


Figura 4.4- Distribuição de tamanhos (μm) do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal A.

Na **Figura 4.5** encontram-se representadas as microesferas identificadas no produto de cuidado pessoal A.

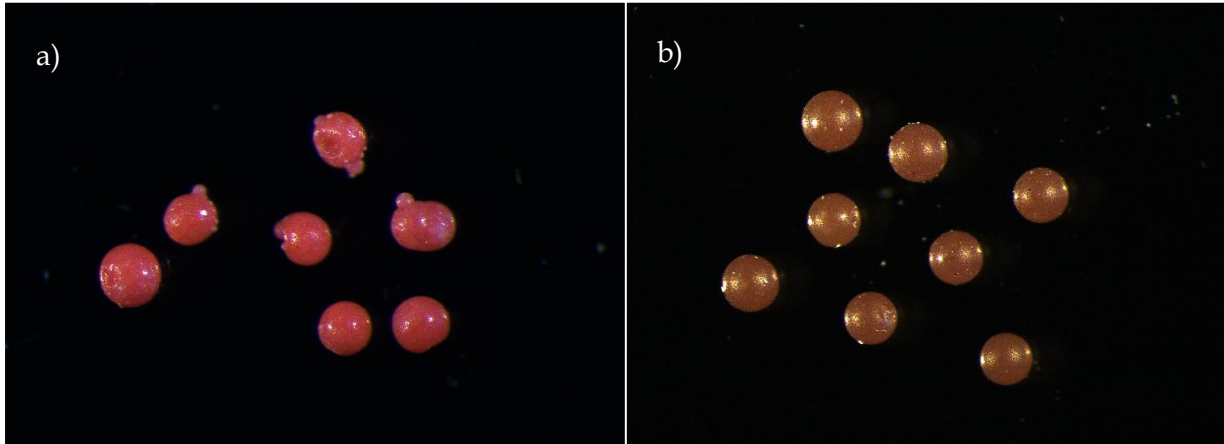


Figura 4.5- Microesferas a) vermelhas b) castanhas presentes no produto A.

A **Figura 4.6** retrata os fragmentos transparentes identificados em A, e não contabilizados, devido ao facto de se fragmentarem quando manipulados e por existirem em grande quantidade, com dimensões bastante reduzidas.

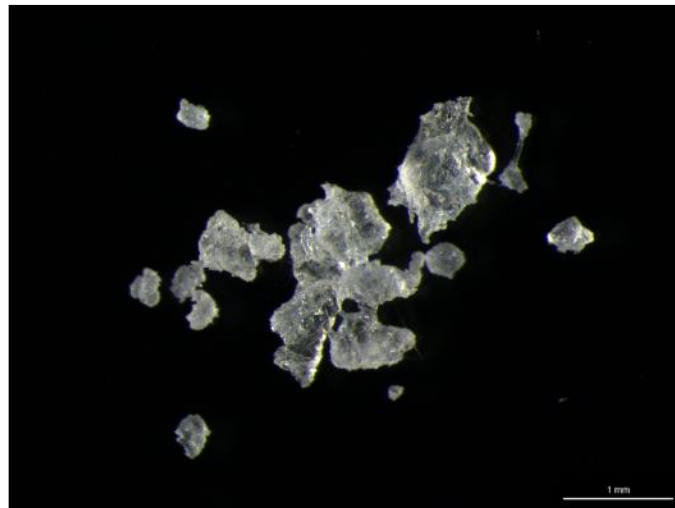


Figura 4.6- Fragmentos transparentes presentes no produto A.

4.1.3. Caracterização de partículas no produto B

O produto B é um gel de banho esfoliante. Foram contabilizadas em B, cerca de 51 partículas, em 1 g de produto, o que corresponde a 10192 partículas por embalagem (200 g), **Tabela 4.5**.

Relativamente às cores, encontrou-se no produto B a cor verde e a cor transparente e quanto às formas, verificaram-se esferas e fragmentos (**Tabela 4.6**). Mais uma vez, caracterizou-se B apenas com a contabilização das microesferas presentes, devido ao facto de apresentar como em A, fragmentos transparentes que não foram possíveis de contabilizar.

Tabela 4.5- Número de partículas do produto de cuidado pessoal B.

Produto A	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 200 g)
Microesfera verde	51	10192
Fragmento transparente	-	-
Total	51	10192

Tabela 4.6- Cores e formas das partículas do produto de cuidado pessoal B.

Cores	Formas
Verde	Esferas
Transparente	Fragmentos

As medições incidiram sobre um total de total de 19 partículas, sendo que a a média e desvio padrão dos tamanhos registados em B foram $(420,60 \pm 114,20)$ μm (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos do total de microesferas identificadas no produto de cuidado pessoal B, a classe de $]300-500]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 68,4% das partículas medidas, seguida das classes $]100-300]$ μm $]500-700]$ μm , ambas com 15,8% das partículas contabilizadas, sendo que não se verificou a existência de partículas em B com dimensões das restantes classes, **Figura 4.7**.

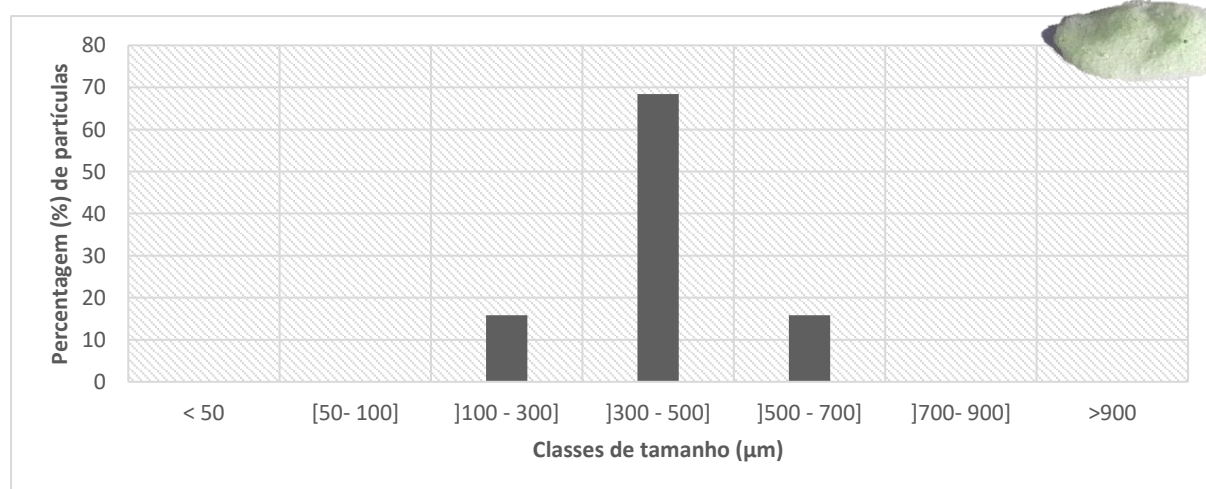


Figura 4.7- Distribuição de tamanhos (μm) do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal B.

Na **Figura 4.8** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal B.

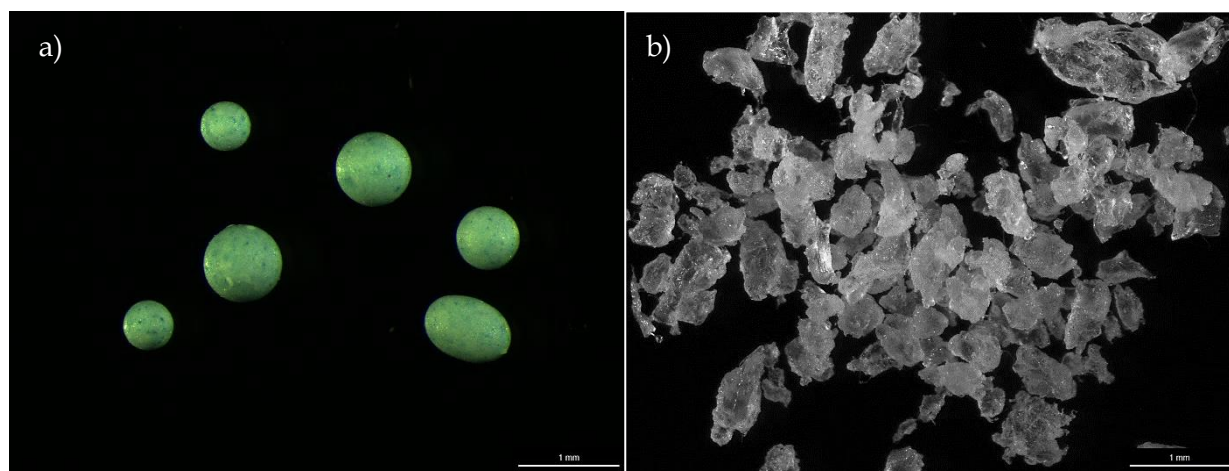


Figura 4.8- a) Microesferas verdes e b) fragmentos transparentes identificados no produto B.

4.1.4. Caracterização de partículas no produto C

O produto C trata-se de um esfoliante corporal desincrustante. Neste tipo de produto, foram identificadas diversas partículas da cor transparente, nomeadamente fragmentos, que ocupavam toda a área superficial dos filtros observados. Deste modo, não foi possível caracterizar o esfoliante C quanto ao número de partículas presentes, devido à impossibilidade de contagem dos fragmentos que quebravam quando manipulados e ocupavam, aproximadamente, metade de um filtro. Na **Figura 4.9** encontra-se uma representação das partículas identificadas no produto de cuidado pessoal C.

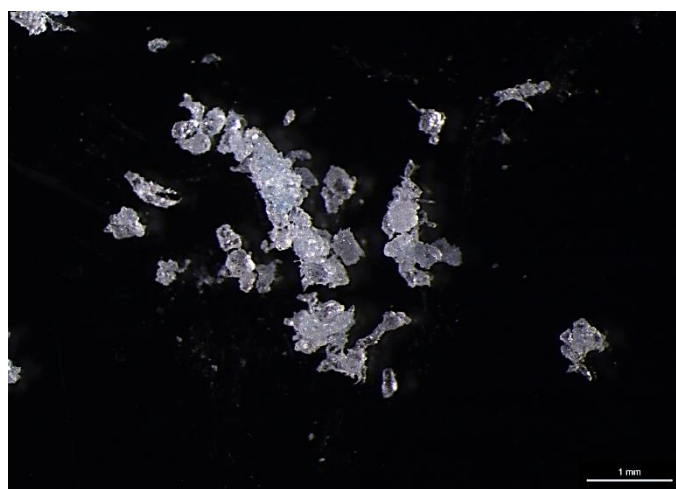


Figura 4.9- Fragmentos transparentes identificados no produto C.

4.1.5. Caracterização de partículas no produto D

O produto D trata-se de um cosmético, purpurinas que podem ser utilizadas nos olhos, rosto e corpo. Na análise deste cosmético contabilizaram-se cerca de 923 partículas em 1 g de produto, o que corresponde a 27522 partículas por embalagem (30 g). Relativamente às cores, encontrou-se no produto A apenas a cor iridescente. Quanto às formas, verificou-se que todas as partículas observadas apresentavam a forma hexagonal, **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7- Número, cor e formas das partículas contabilizadas no produto de cuidado pessoal D.

Produto D	Forma	Cor	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 30 g)
	hexagonal	iridescente	923	27522

As medições incidiram sobre um total de 355 partículas, sendo que a média e desvio padrão dos tamanhos registados em D foram $(608,20 \pm 235,50)$ μm (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos das partículas identificadas no produto de cuidado pessoal D, a classe de $]500-700]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 77,7% das partículas medidas, seguida da classe $]300-500]$ μm com 11,5% e a classe >900 μm , com 10,7%. Não se verificou a existência de partículas em D com dimensões das restantes classes, **Figura 4.10**.

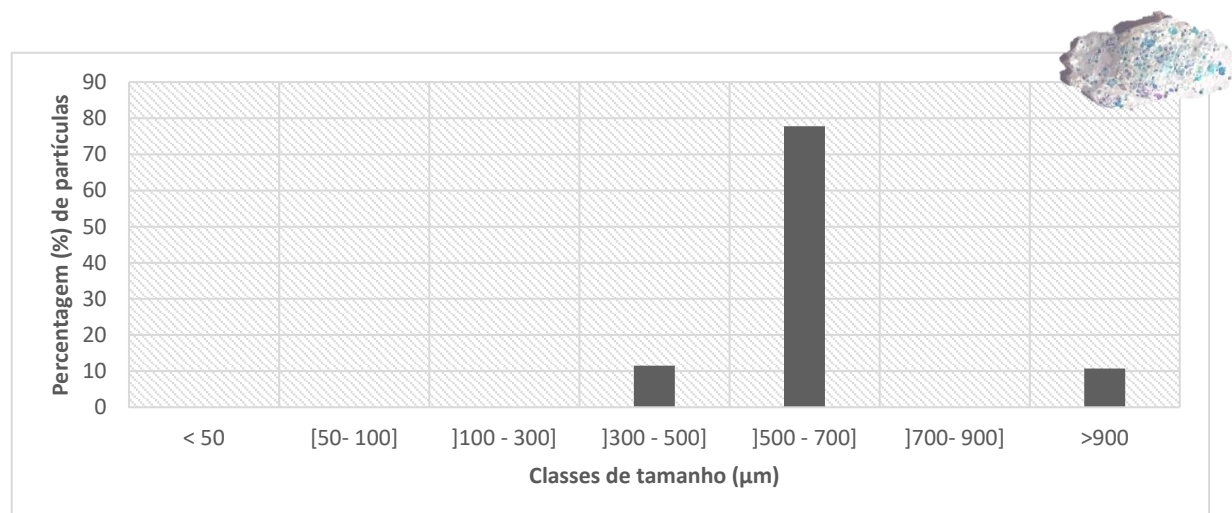


Figura 4.10- Distribuição de tamanhos (μm) do total de partículas do cosmético D.

Na **Figura 4.11** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal D.

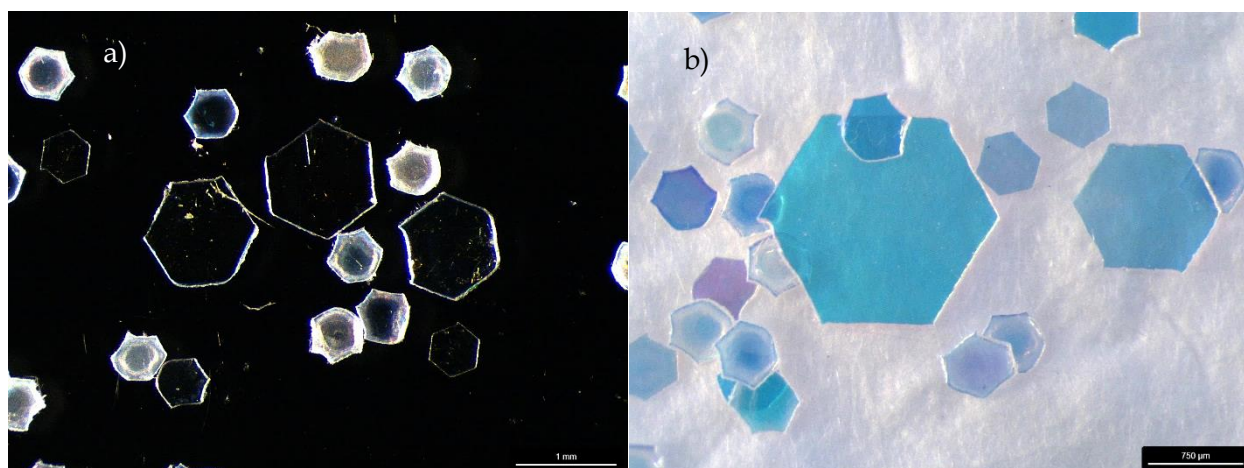


Figura 4.11- Partículas a) em fundo negro e sob b) o filtro, identificadas no cosmético D.

4.1.6. Caracterização de partículas no produto E

O produto E trata-se de um cosmético, tal como o produto D. São purpurinas que podem ser utilizadas nos olhos e restantes partes do corpo. Na análise do cosmético contabilizaram-se cerca de 2695 partículas em 1 g de produto, o que corresponde a 58995 partículas por embalagem (22 g). Relativamente às cores, encontrou-se no produto E a cor rosa e as formas das partículas observadas são hexagonais, **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8 - Número, cor e forma das partículas contabilizadas no produto de cuidado pessoal E.

Produto E	Forma	Cor	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 22 g)
	hexagonal	rosa	2695	58995

As medições incidiram sobre um total de total de 456 partículas, sendo que a a média e desvio padrão dos tamanhos registados em E foram $(262,40 \pm 22,90)$ μm (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos das partículas identificadas no produto de cuidado pessoal D, a classe de $]100-300]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 96,5% das partículas medidas, seguida da classe $]300-500]$ μm com 3,5%. Não se verificou a existência de partículas em E com dimensões das restantes classes, **Figura 4.12**.

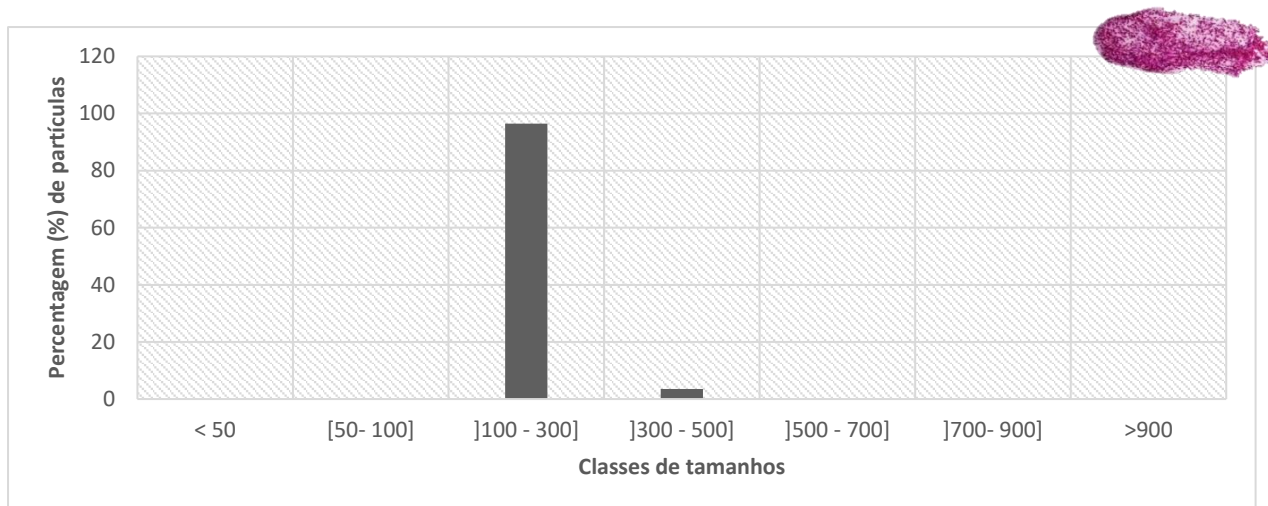


Figura 4.12- Distribuição de tamanhos (µm) do total de partículas do cosmético E.

Na **Figura 4.13** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal E.

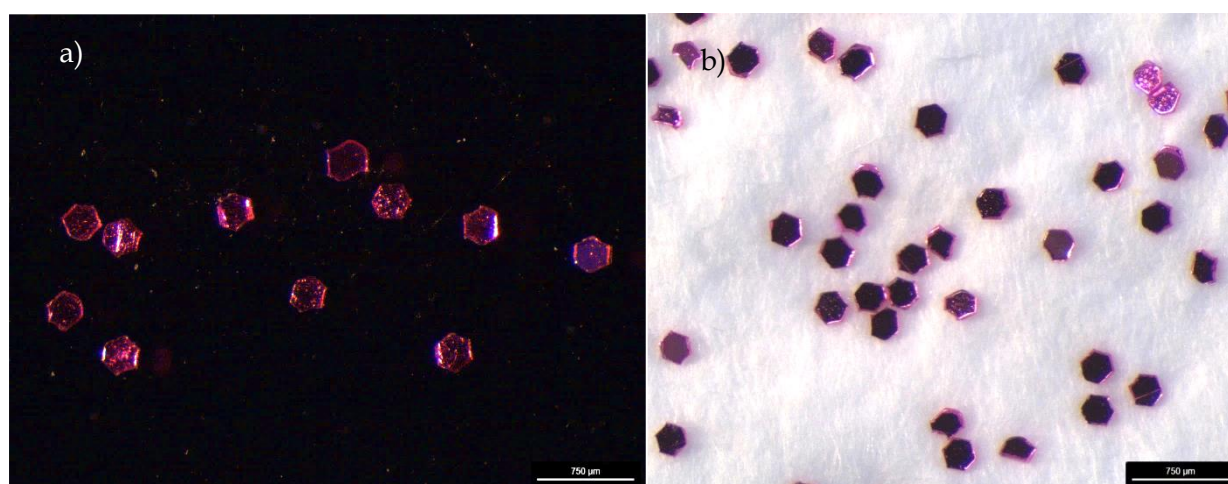


Figura 4.13- Partículas a) em fundo negro e sob b) o filtro, identificadas no cosmético E.

4.1.7. Caracterização de partículas no produto F

O produto F trata-se de gel de limpeza facial. Na análise deste produto de cuidado pessoal contabilizaram-se cerca de 12 partículas em 1 g de produto, o que corresponde a 894 partículas por embalagem de 75 g, **Tabela 4.9**.

Relativamente às cores, encontrou-se no produto F a cor azul e a cor transparente, e quanto às formas, identificaram-se esferas e fragmentos, **Tabela 4.10**. Mais uma vez, tornou-se impossível de caracterizar F na sua totalidade devido à inviabilidade de contagem dos fragmentos transparentes presentes.

Tabela 4.9- Número de partículas do produto de cuidado pessoal F.

Produto A	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 75 g)
Microesfera azul	12	894
Fragmento transparente	-	-
Total	12	894

Tabela 4.10- Cores e formas das partículas do produto de cuidado pessoal F.

Cores	Formas
Azul	Esferas
Transparente	Fragmentos

As medições incidiram sobre o total de total de 3 partículas, sendo que a a média dos tamanhos registados em E foi de $(681,24 \pm 34,98) \mu\text{m}$ (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal F, as partículas situam-se apenas na classe de $]500-700] \mu\text{m}$ (100%), **Figura 4.14**.

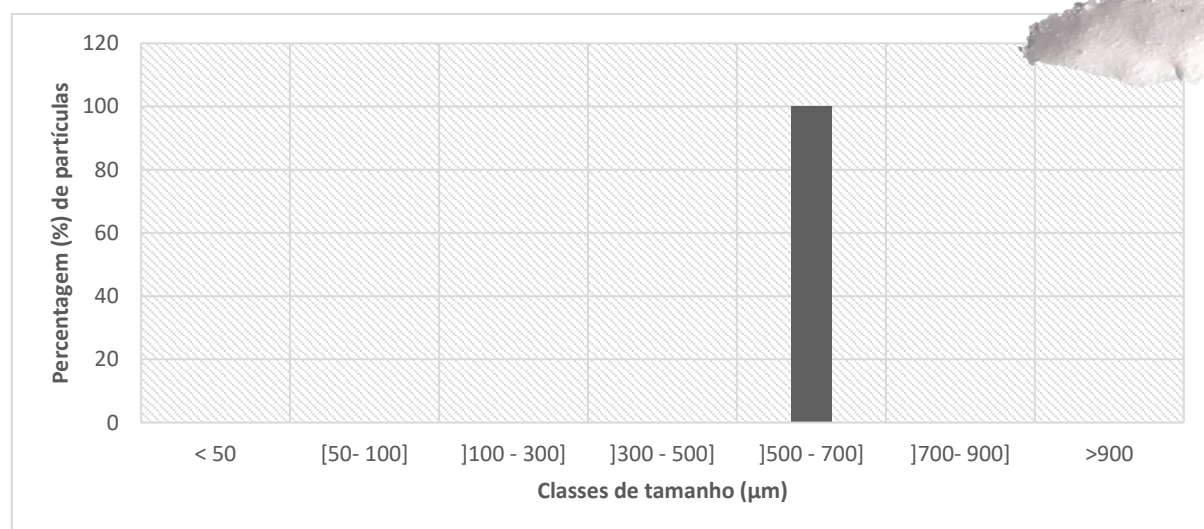


Figura 4.14- Distribuição de tamanhos (μm) do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal F.

Na **Figura 4.15** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal F.

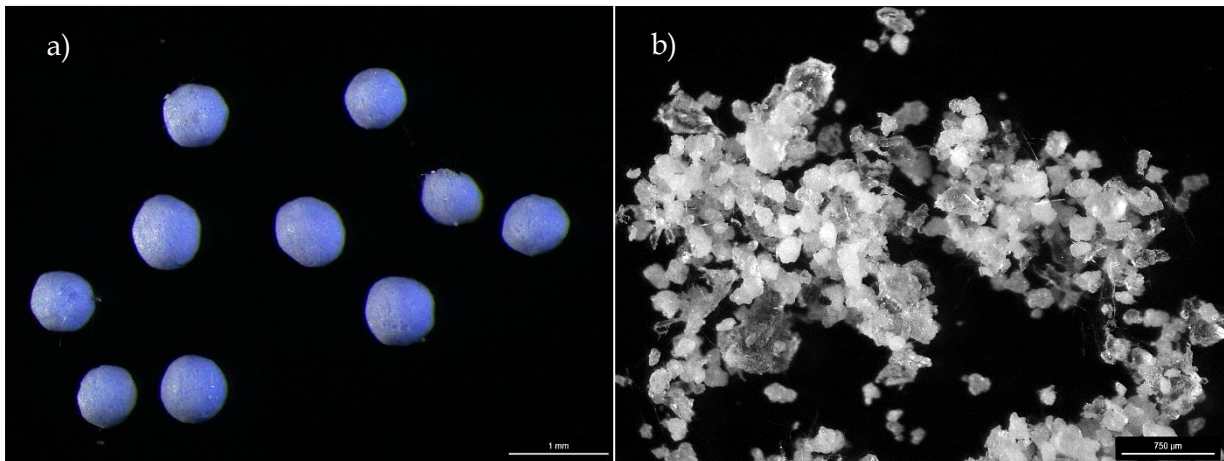


Figura 4.15 - a) Microesferas azuis e b) fragmentos transparentes identificados no produto de cuidado pessoal F.

4.1.8. Caracterização de partículas no produto G

O produto G é um gel de banho esfoliante. Foram contabilizadas no G, cerca de 44 partículas em 1 g de produto analisado, o que corresponde a 3279 partículas por embalagem de 75 g, **Tabela 4.11**.

Relativamente às cores, encontrou-se no produto G a cor vermelha e a cor transparente. Quanto às formas verificaram-se esferas e fragmentos, **Tabela 4.12**. Mais uma vez, tornou-se impossível de caracterizar este produto na sua totalidade devido à inviabilidade de contagem dos fragmentos transparentes presentes.

Tabela 4.11- Número de partículas do produto de cuidado pessoal G.

Produto A	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 75 g)
Microesfera vermelha	44	3279
Fragmento transparente	-	-
Total	44	3279

Tabela 4.12- Cores e formas das partículas do produto de cuidado pessoal G.

Cores	Formas
Vermelha	Esferas
Transparente	Fragmentos

As medições incidiram sobre o total de total de 11 partículas, sendo que a a média e desvio padrão dos tamanhos registados em G foram $(573,40 \pm 120,50) \mu\text{m}$ (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos do total de microesferas identificadas no produto de cuidado pessoal D, a classe de $]500-700]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 81,8% das partículas medidas, seguida da classe $]300-500]$ μm com 18,1%. Não se verificou a existência de partículas em G com dimensões das restantes classes, **Figura 4.16**.

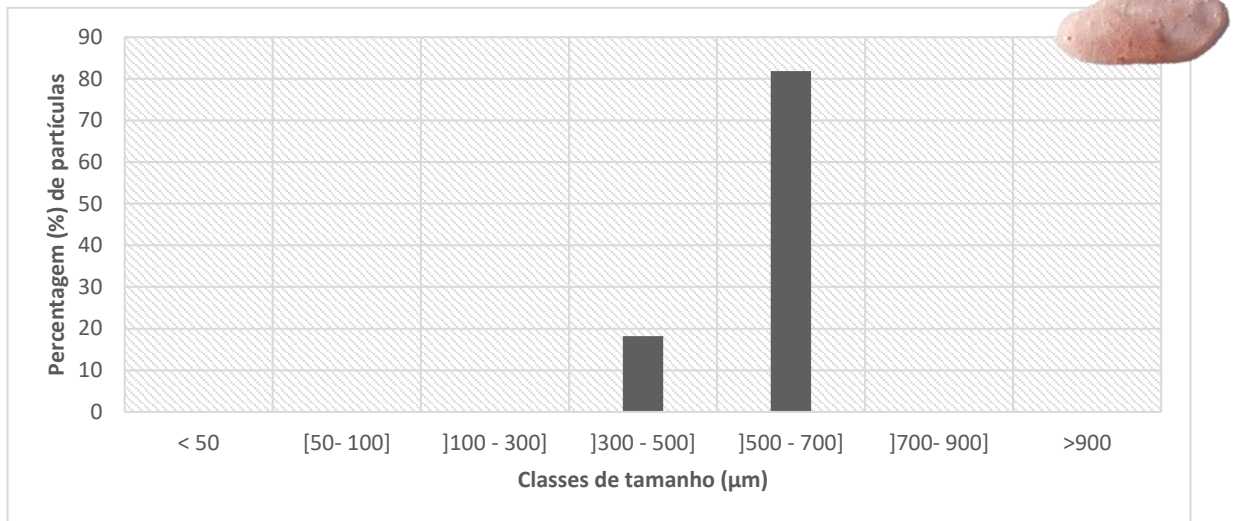


Figura 4.16- Distribuição de tamanhos (μm) do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal G.

Na **Figura 4.17** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal G.

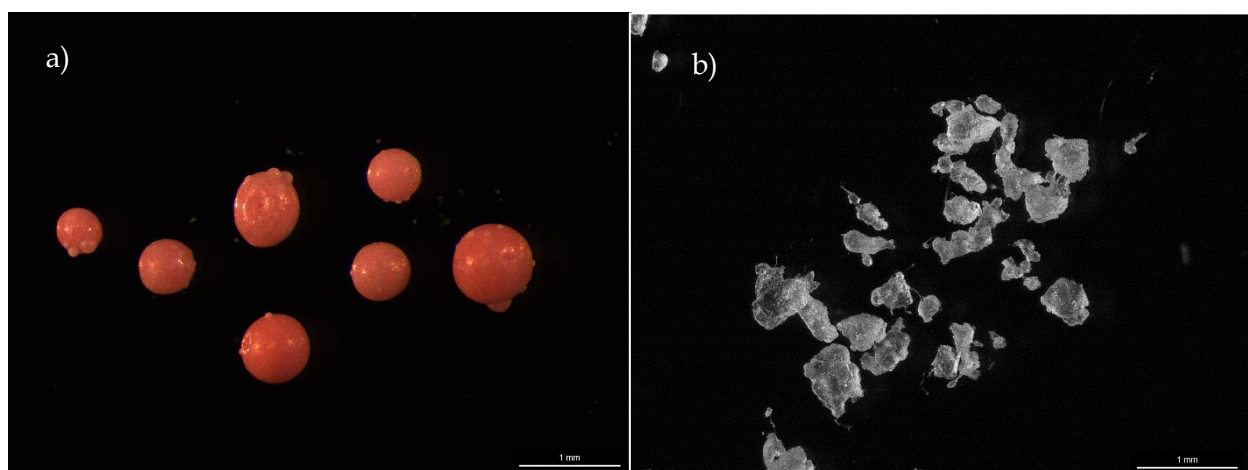


Figura 4.17- a) Microesferas vermelhas e b) fragmentos transparentes identificados no produto G.

4.1.9. Caracterização de partículas no produto H

O produto H trata-se de um bálsamo *aftershave*. Na análise deste produto de cuidado pessoal contabilizaram-se cerca de 16 partículas em 1 g de produto, o que corresponde a 795 partículas por embalagem de 50 g, **Tabela 4.13**.

Relativamente às cores, encontrou-se no produto B a cor verde e a cor transparente. Quanto às formas verificaram-se esferas e fragmentos, **Tabela 4.14**. H também apresentava fragmentos transparentes que não foram contabilizados.

Tabela 4.13- Número partículas do produto de cuidado pessoal H.

Produto A	Nº de partículas (em 1 g)	Nº de partículas por embalagem (em 50 g)
Microesfera transparente	16	795
Fragmento transparente	-	-
Total	16	795

Tabela 4.14- Cores e formas das partículas do produto de cuidado pessoal H.

Cores	Formas
Transparente	Esferas
	Fragmentos

As medições incidiram sobre o total de total de 9 partículas, sendo que a a média e desvio padrão dos tamanhos registados em G foram ($72,40 \pm 24,10$) μm (média \pm desvio padrão). Quanto à distribuição de tamanhos do total de microesferas identificadas no produto de cuidado pessoal H, a classe de $[50-100]$ μm foi a que registou mais dados, com cerca de 88,9% das partículas medidas, seguida da classe <50 μm com 11,1%. Não se verificou a existência de partículas em G com dimensões das restantes classes, **Figura 4.18**.

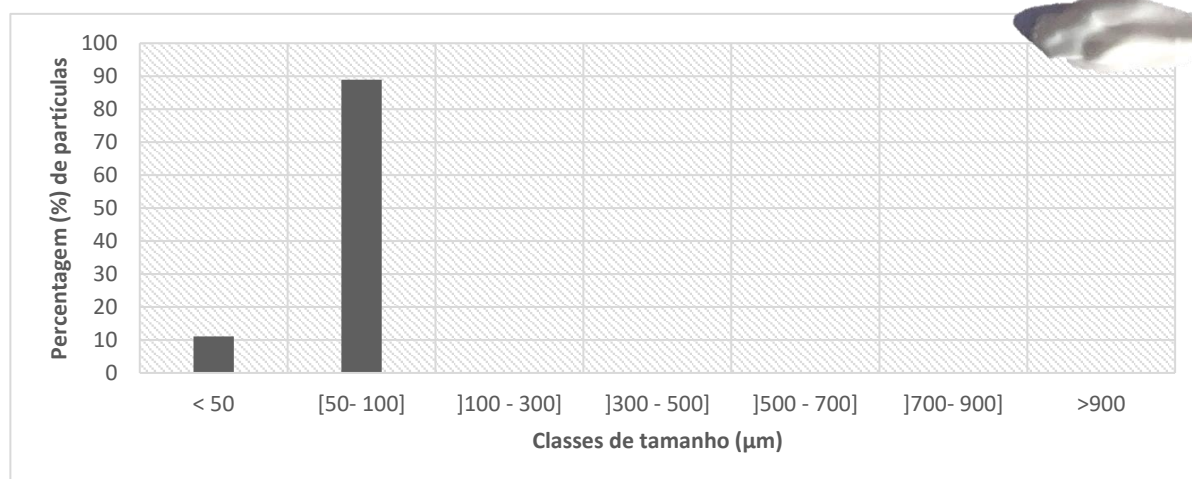


Figura 4.18- Distribuição de tamanhos (μm) do total de microesferas encontradas no produto de cuidado pessoal H.

Na **Figura 4.19** encontram-se representadas as partículas identificadas no produto de cuidado pessoal H e na **Figura 4.20**, os fragmentos transparentes não contabilizados.

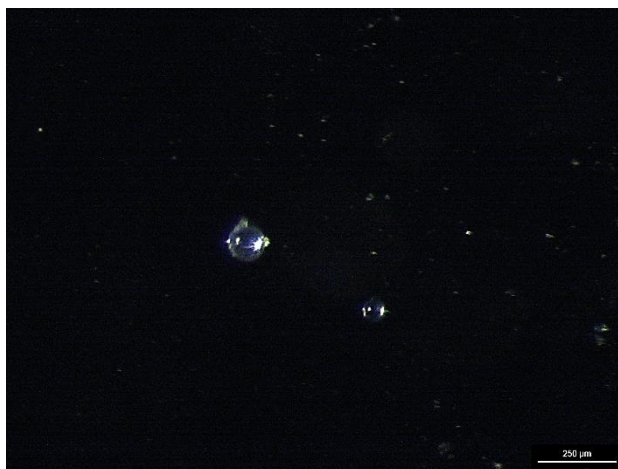


Figura 4.19- Microesferas transparentes presentes no produto H.

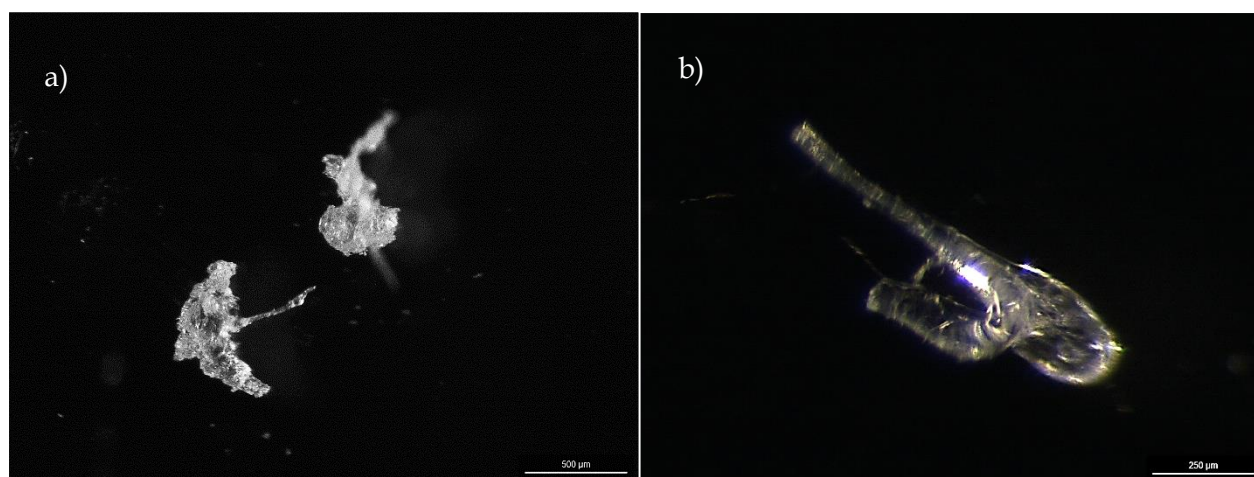


Figura 4.20- Tipos de Fragmentos transparentes a) e b) identificados no produto H.

4.2. Caracterização química

4.2.1. Identificação FTIR

Para se proceder à identificação FTIR foram analisadas as partículas suscetíveis de serem microplásticos, em cada um dos produtos de A-H, **Tabela 4.15**. Em algumas amostras foi necessário avaliar-se mais do que uma vez o mesmo tipo de partícula devido ao nível de degradação das mesmas e dimensões reduzidas, o que afetou a análise através da técnica de espectroscopia. Contudo, apenas num produto de cuidado pessoal não foi possível saber-se com exatidão, o tipo de polímero que se tratava uma das partículas observadas.

Tabela 4.15- Partículas analisadas em FTIR dos produtos de cuidado pessoal e cosméticos de A-H.

Produtos	Partículas analisadas em FTIR
A- Esfoliante de mãos	Microesfera castanha
	Microesfera vermelha
	Fragmento transparente
B- Gel de banho	Microesfera verde
	Fragmento transparente
C- Esfoliante corporal	Fragmento transparente
D- Purpurinas	Partícula hexagonal iridescente
E- Purpurinas	Partícula hexagonal rosa
F- Gel de limpeza facial	Microesfera azul
	Fragmento transparente
G- Gel de banho	Microesfera vermelha
	Fragmento transparente
H- Aftershave	Microesfera transparente
	Fragmento transparente (a)
	Fragmento transparente (b)

Das 15 partículas analisadas, apenas 1 (6,7%) teve resultado inconclusivo pois ao repetir-se a análise FTIR, obtiveram-se espectros distintos para o mesmo tipo de partícula, com percentagens de semelhança com a base de dados bastante reduzidas.

Nas outras 14 partículas, 1 (6,7%) é de origem natural, e as restantes 13 (86,7%) são polímeros plásticos, sintéticos e semi-sintéticos, **Figura 4.21**.

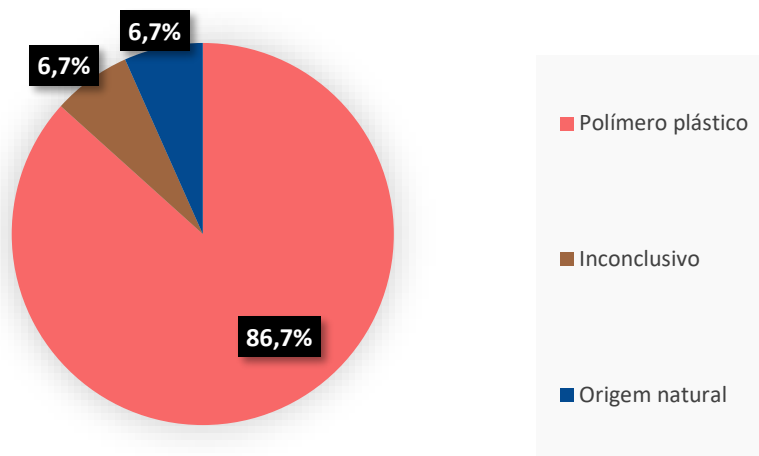


Figura 4.21- Percentagens (%) dos vários tipos de partículas identificadas pelo FTIR.

4.2.2. Identificação das partículas do produto A

Para o produto A, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.22**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas castanhas presentes no produto de cuidado pessoal A. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 98,8% com a base de dados utilizada.

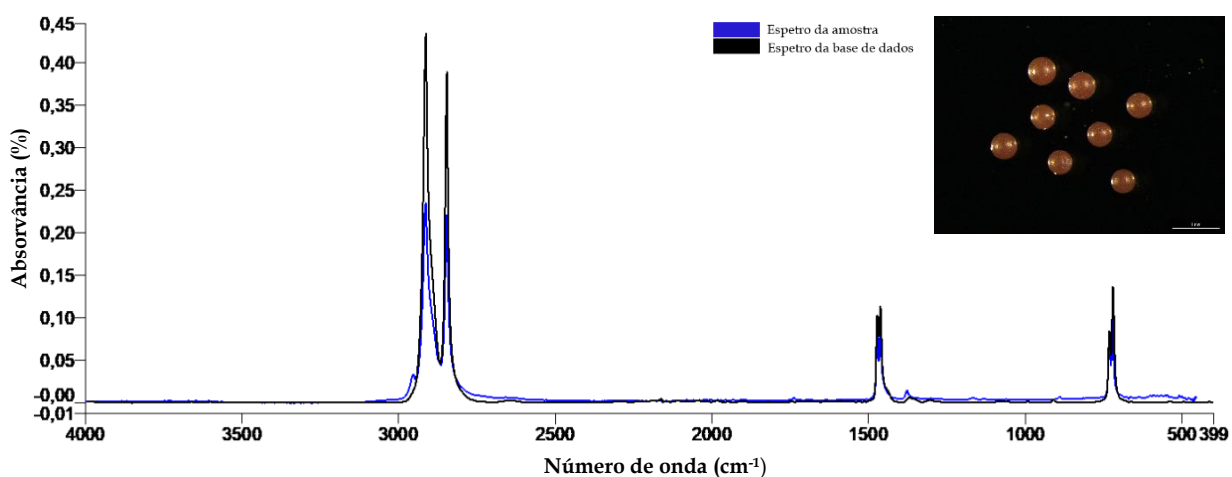


Figura 4.22- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas castanhas do produto A.

Na **Figura 4.23**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas vermelhas presentes no produto de cuidado pessoal A. O polímero identificado pelo FTIR é etileno etil acrilato (EEA), com uma semelhança de 94,5% com a base de dados utilizada.

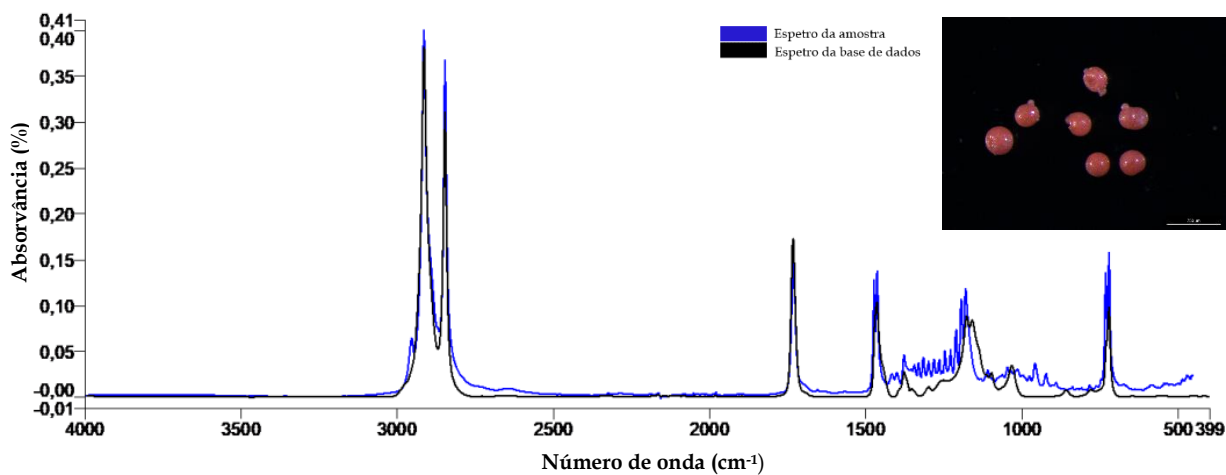


Figura 4.23- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas vermelhas do produto A.

Na **Figura 4.24**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal A. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 99,7% com a base de dados utilizada.

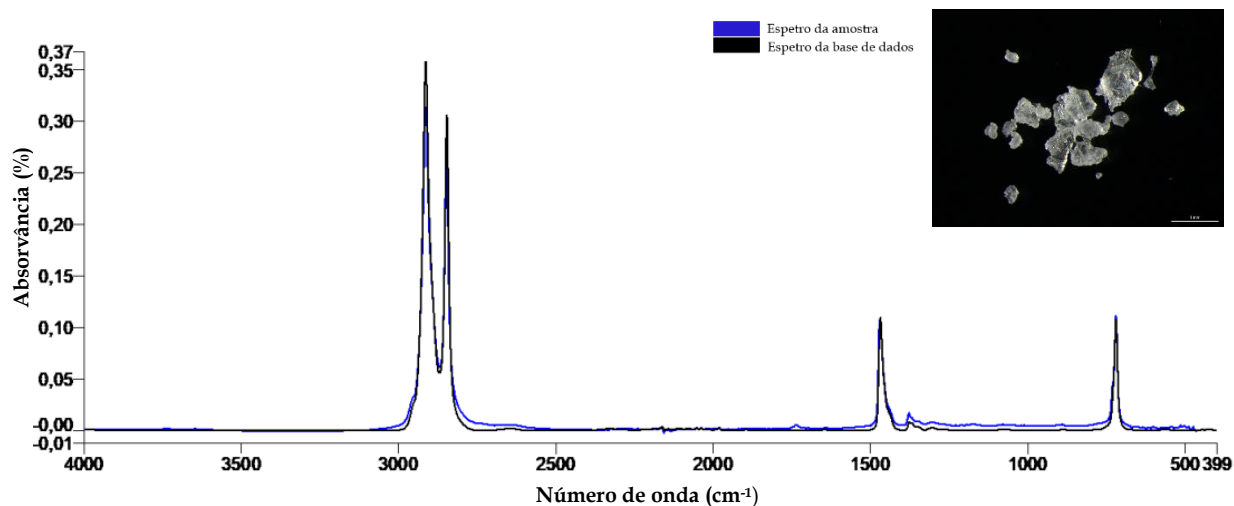


Figura 4.24- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes do produto A.

4.2.3. Identificação das partículas do produto B

Para o produto B, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.25**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas verdes presentes no produto de cuidado pessoal B. O polímero identificado pelo FTIR é etileno etil acrilato (EEA) com uma semelhança de 95,1% com a base de dados utilizada.

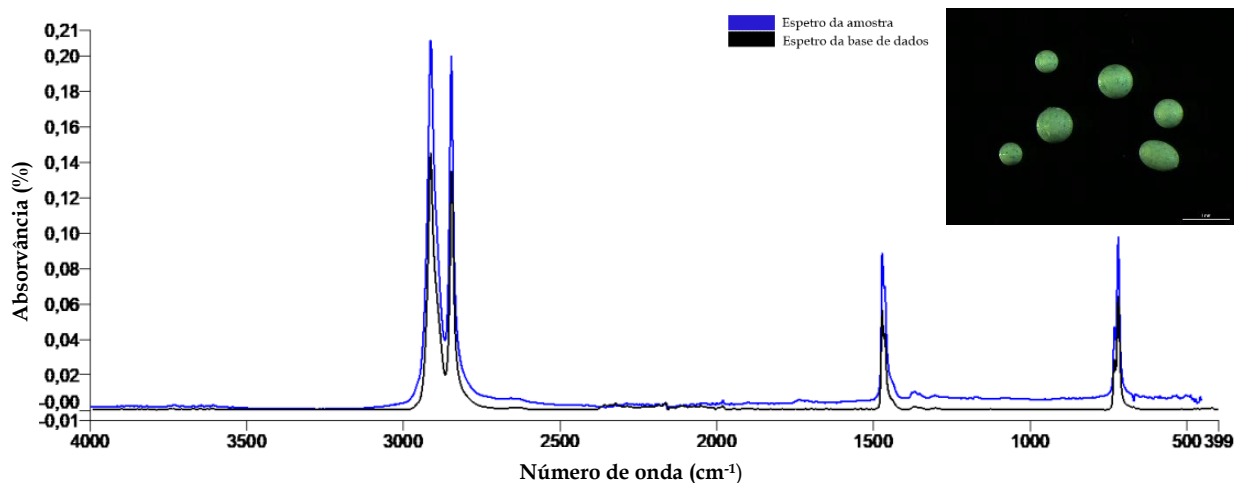


Figura 4.25- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas verdes do produto B.

Na **Figura 4.26**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal B. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 99,8% com a base de dados utilizada.

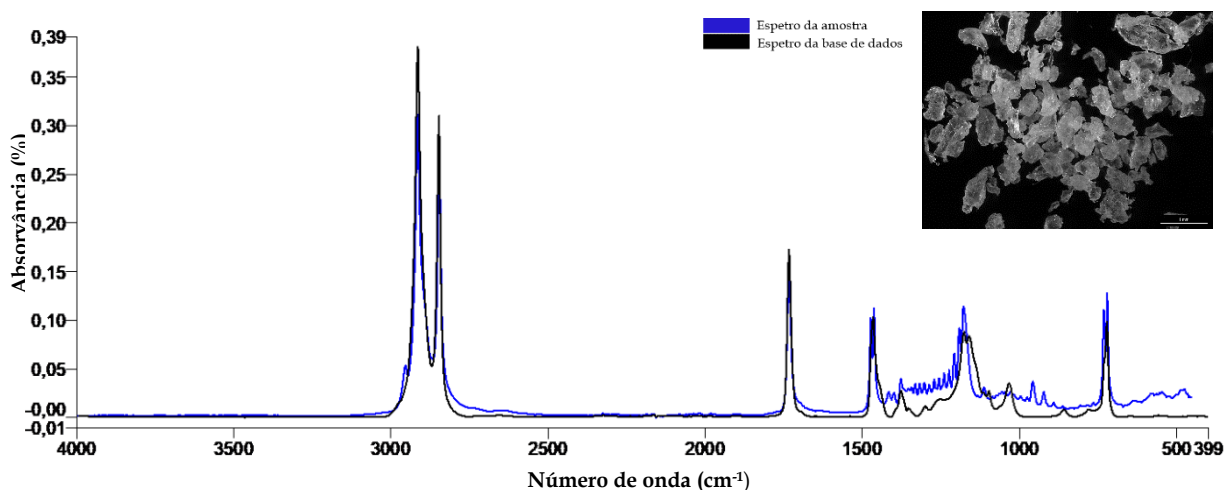


Figura 4.26- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes do produto B.

4.2.4. Identificação das partículas do produto C

Para o produto C, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.27**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal C. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 98,0% com a base de dados utilizada.

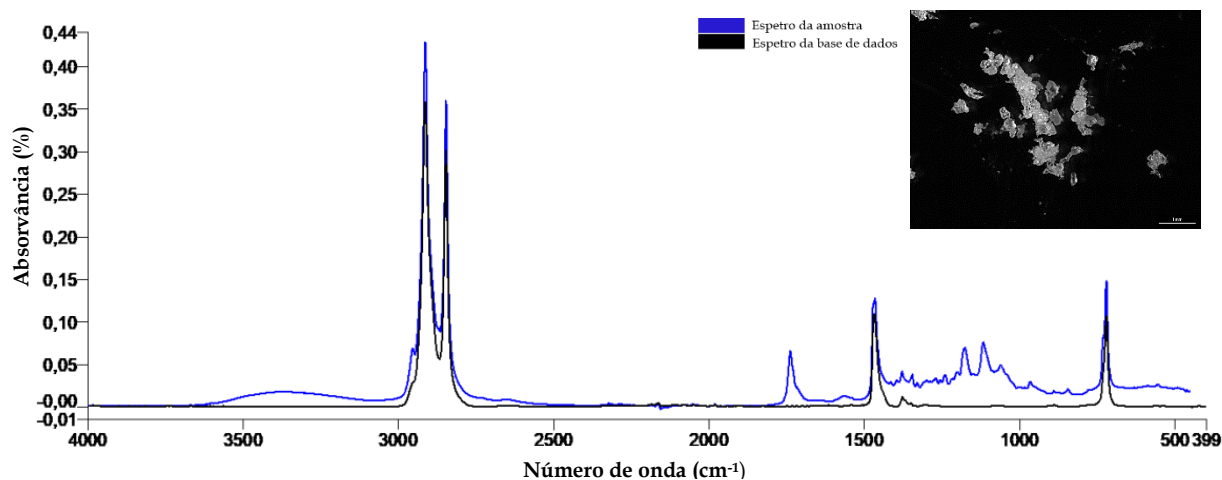


Figura 4.27- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes do produto C.

4.2.5. Identificação das partículas do produto D

Para o produto D, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.28**, encontra-se representado o espectro obtido para as partículas hexagonais iridescentes presentes no produto de cuidado pessoal D. O polímero identificado pelo FTIR é poli (tereftalato de butileno) (PBT) com uma semelhança de 92,1% com a base de dados utilizada.

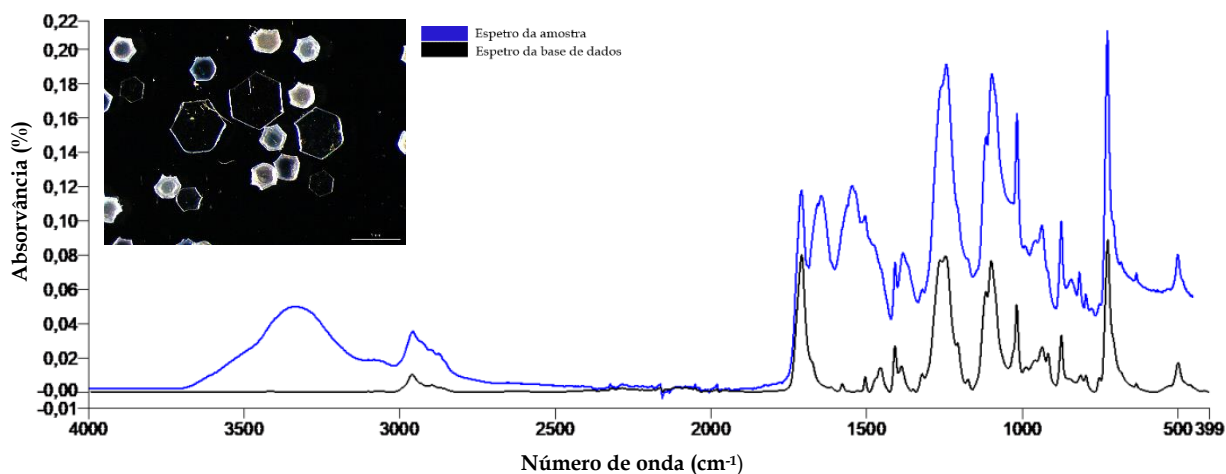


Figura 4.28- Espectro obtido pelo FTIR para as partículas hexagonais iridescentes do produto D.

4.2.6. Identificação das partículas do produto E

Para o produto E, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.29**, encontra-se representado o espectro obtido para as partículas hexagonais rosa presentes no produto de cuidado pessoal E. O polímero identificado pelo FTIR é poliéster (PES), com uma semelhança de 77,7% com a base de dados utilizada. Esta é uma das percentagens de semelhança com a base de dados mais baixa.

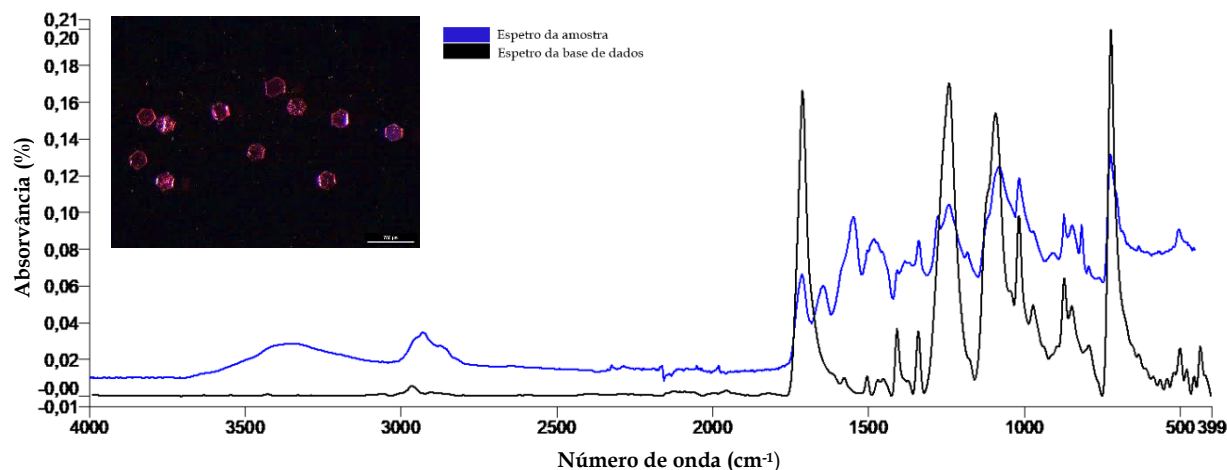


Figura 4.29- Espectro obtido pelo FTIR para as partículas hexagonais rosa do produto E.

4.2.7. Identificação das partículas do produto F

Para o produto F, apenas as partículas transparentes são microplásticos. Na **Figura 4.30**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas azuis presentes no produto de cuidado pessoal F. O polímero identificado pelo FTIR é celulose, com uma semelhança de 98,7% com a base de dados utilizada.

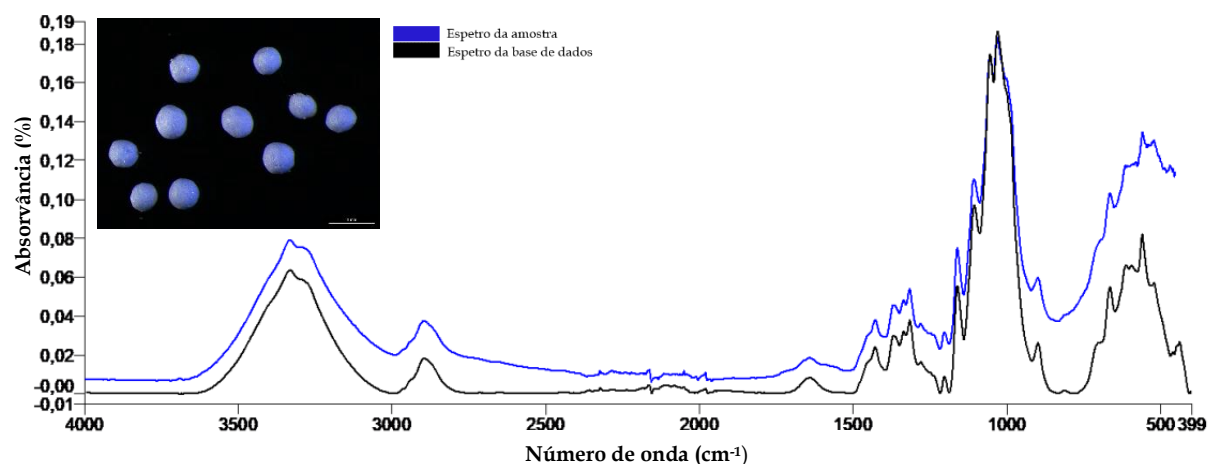


Figura 4.30- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas azuis do produto F.

Na **Figura 4.31**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal F. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 99,5% com a base de dados utilizada.

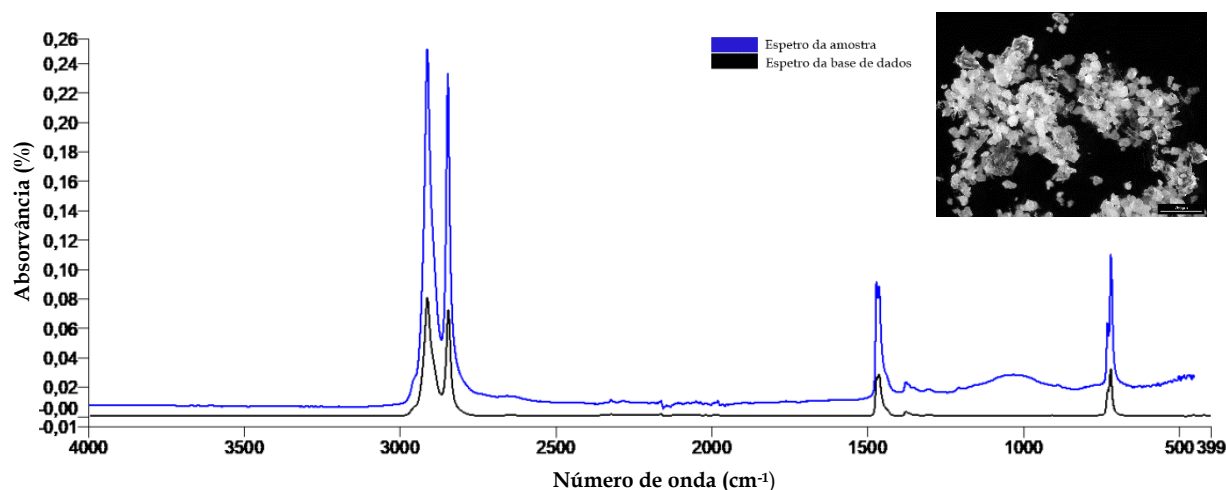


Figura 4.31- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes do produto F.

4.2.8. Identificação das partículas do produto G

Para o produto G, todas as partículas identificadas são microplásticos. Na **Figura 4.32**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas vermelhas presentes no produto de cuidado pessoal G. O polímero identificado pelo FTIR é etileno etil acrilato (EEA), com uma semelhança de 93,4% com a base de dados utilizada.

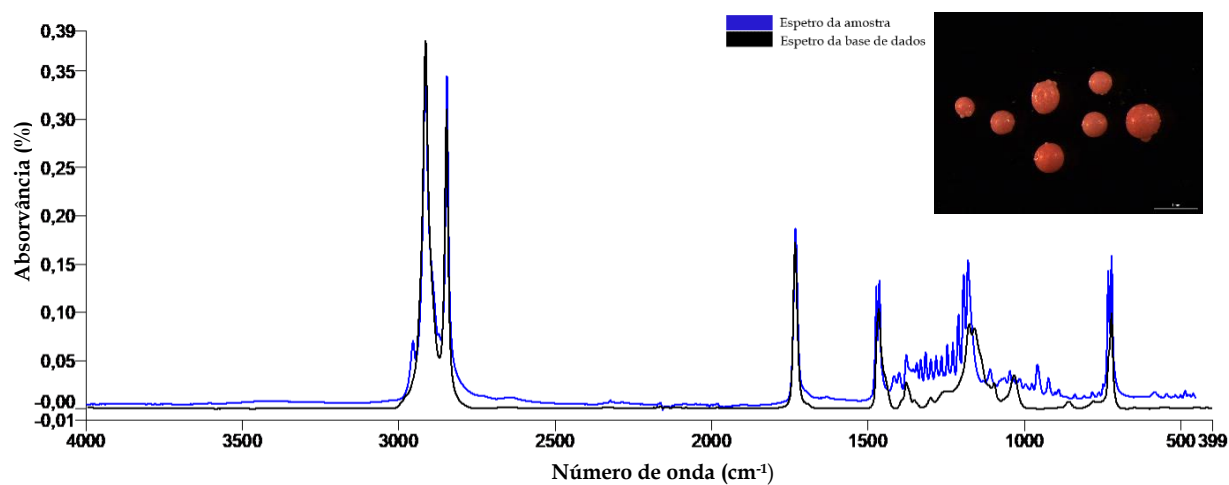


Figura 4.32- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas vermelhas do produto G.

Na **Figura 4.33**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal G. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 98,8% com a base de dados utilizada.

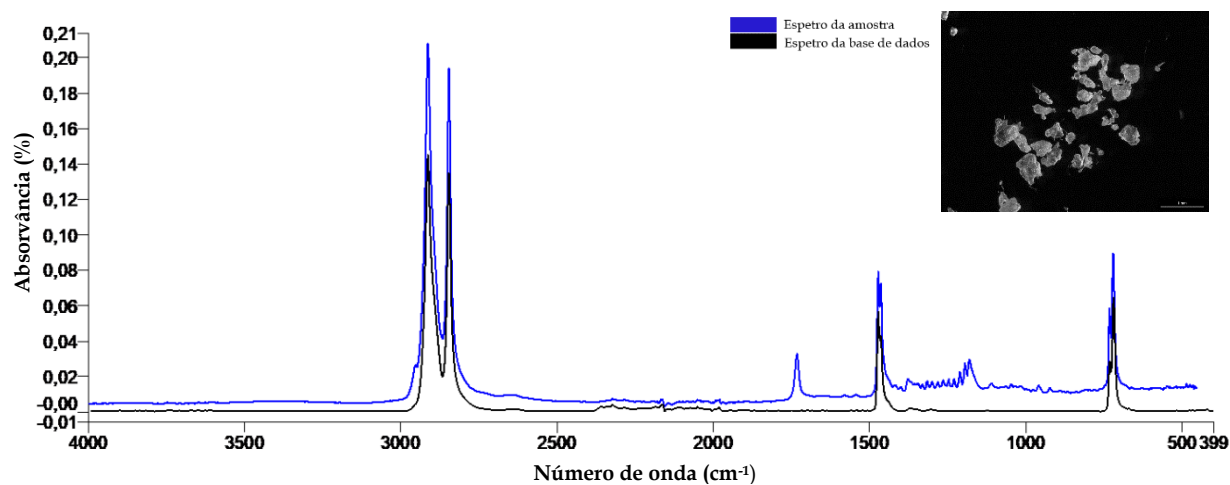


Figura 4.33- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes do produto G.

4.2.9. Identificação das partículas do produto H

Para o produto H, todas as partículas identificadas, à exceção dos fragmentos (b), são microplásticos. Na **Figura 4.34**, encontra-se representado o espectro obtido para as microesferas transparentes presentes no produto de cuidado pessoal H. O polímero identificado pelo FTIR é etileno etil acrilato (EEA), com uma semelhança de 94,0% com a base de dados utilizada.

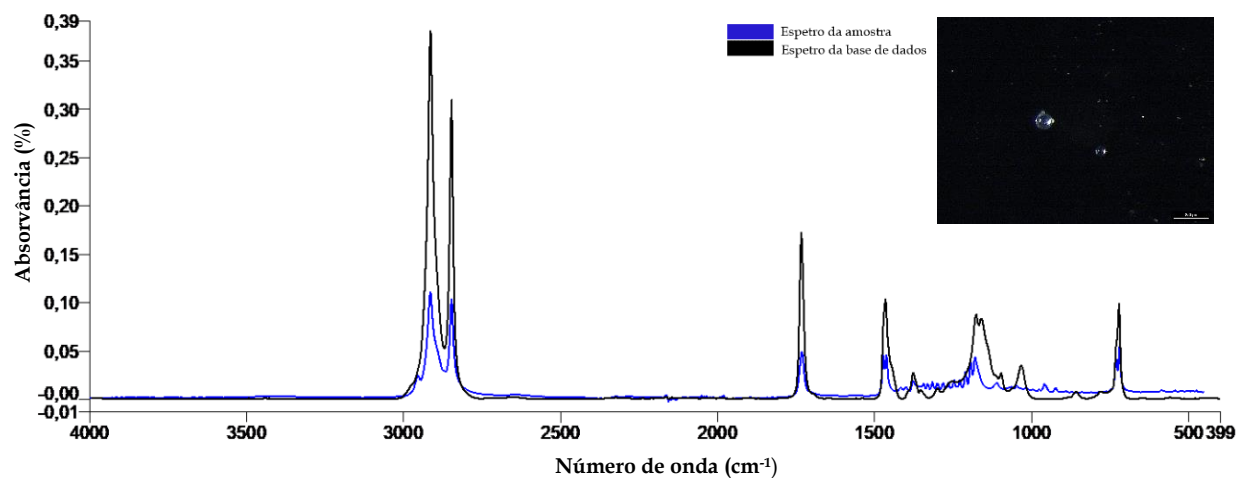


Figura 4.34- Espectro obtido pelo FTIR para as microesferas transparentes do produto H.

Na **Figura 4.35**, encontra-se representado o espectro obtido para os fragmentos transparentes presentes no produto de cuidado pessoal H. O polímero identificado pelo FTIR é polietileno (PE), com uma semelhança de 97,6% com a base de dados utilizada.

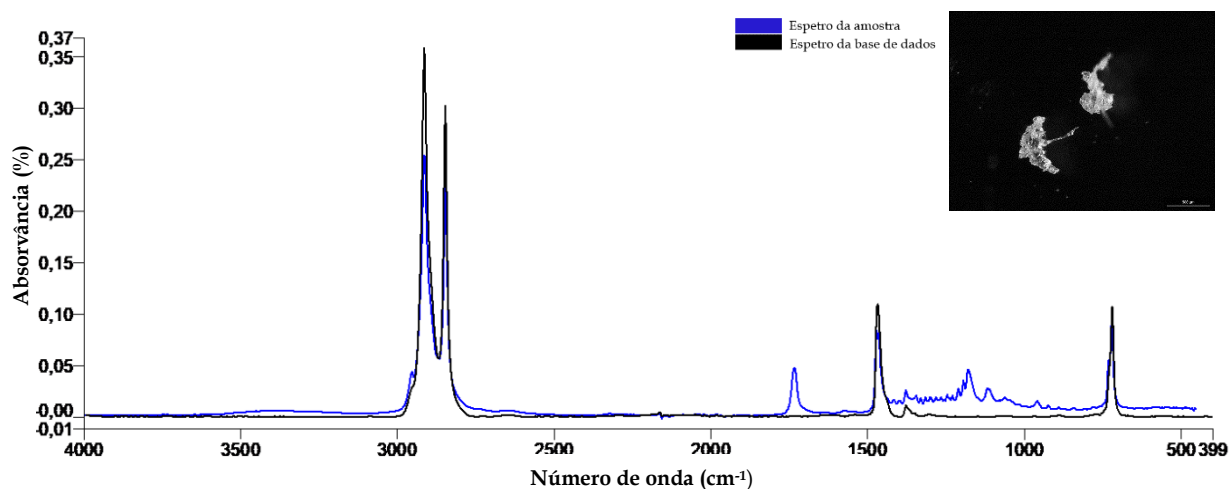


Figura 4.35- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes (a) do produto H.

Foram também identificados no produto de cuidado pessoal H, um outro tipo de fragmentos transparentes denominados por "fragmentos transparentes (b)", sendo que para este tipo de partículas não houve semelhança do seu espectro com os existentes na base de dados, devido ao facto da percentagem de semelhança ser demasiado baixa (<30%). As partículas analisadas apresentavam dimensões muito reduzidas e eram bastante frágeis. Quebravam quando manipuladas e, portanto, o resultado é inconclusivo. Na **Figura 4.36**, encontra-se uma representação do espectro obtido para estes tipos de fragmentos.

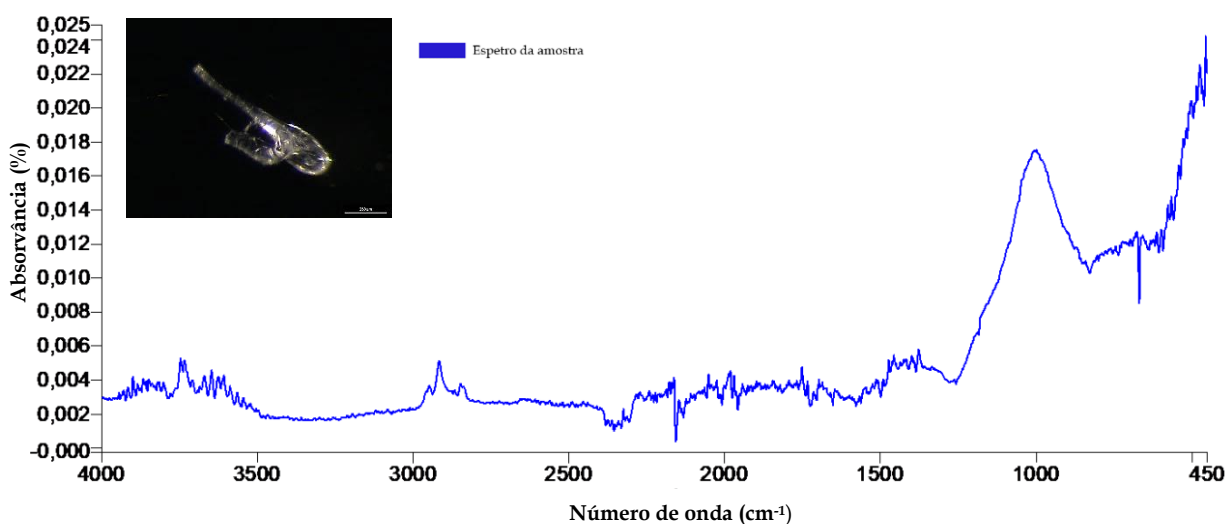


Figura 4.36- Espectro obtido pelo FTIR para os fragmentos transparentes (b) do produto H.

4.3. Síntese das caracterizações

Na tabela seguinte, encontra-se resumida a informação relativamente às cores, formas, e número de partículas, identificadas nos produtos de A-H, **Tabela 4.16**.

Mais uma vez é importante ressaltar que para o produto C não foi possível efetuar-se a contabilização das partículas, mais especificamente a contabilização dos fragmentos transparentes, pois estas eram as únicas partículas identificadas no produto e apresentavam dimensões bastante reduzidas, estando presentes em grande quantidade e fragmentando-se quando manipuladas. Os produtos A, B, F, G, H para além das partículas passíveis de serem contabilizadas, também apresentaram este tipo de fragmentos transparentes, pelo que estas não entraram na contagem.

Podemos constatar que nos cosméticos analisados (D, E) ambos contém partículas das mesmas formas, hexagonais, enquanto para os produtos de cuidado pessoal (A, B, F, G, H) verificaram-se esferas e fragmentos. Como os produtos de cuidado pessoal e cosméticos apresentam embalagens com quantidades distintas, foi tido esse esse fator em consideração para a comparação. Desta forma, o produto que mais partículas contém é o cosmético E, e o que menos contém, o produto F. O cosmético E, tem um valor superior em relação ao produto D. O produto de cuidado pessoal B tem o mesmo fabricante que G, sendo que o valor é superior em B. O produto H e o produto F, ambos com a mesma quantidade de produto por embalagem, apresentam valores bastante distintos de partículas, 894 e 3279, respetivamente (**Tabela 4.16**).

Tabela 4.16- Cores, formas, e número de partículas nos produto de A-H.

Produto	Embalagem (g)	Cor	Forma	Partículas/ g	Partículas/ embalagem
A- Esfoliante de mãos	220	vermelha	esfera	1579	362840
		castanha		80	
		transparente	fragmento	-	-
B- Gel de banho	200	verde	esfera	51	10192
		transparente	fragmento	-	-
C- Esfoliante corporal	100	transparente	fragmento	-	-
D- Purpurinas	30	iridescente	hexágono	923	27522
E- Purpurinas	22	rosa	hexágono	2695	58995
F- Gel de limpeza facial	75	azul	esfera	12	894
		transparente	fragmento	-	-
G- Gel de banho	75	vermelha	esfera	44	3279
		transparente	fragmento	-	-
H- Aftershave	50	transparente	esfera	16	795
			fragmento	-	-

Relativamente à dimensão média do total de partículas (μm) nos produtos de cuidado pessoal, é apresentada a **Figura 4.37**. Estes são produtos que embora desempenhem funções distintas, em todos eles há evidências da presença de esferas das mais diversas cores e fragmentos transparentes, como se pode verificar na tabela anterior, **Tabela 4.16**.

Para o produto C não foi possível efetuar-se a contabilização das partículas, mais especificamente fragmentos transparentes, pois estas eram as únicas partículas que foram identificadas no produto e apresentavam dimensões bastante reduzidas, estavam presentes em grande quantidade, fragmentando-se quando manipuladas. Os produtos A, B, F, G, H para além das partículas passíveis de serem contabilizadas, também apresentaram este tipo de fragmentos transparentes, pelo que estas não entraram na contagem. Podemos concluir através da observação da **Figura 4.37** que o produto que apresentou a maior dimensão média do total de partículas medidas, nomeadamente microesferas, foi o F com $(681,24 \pm 34,98) \mu\text{m}$, seguido do produto G com $(573,36 \pm 120,51) \mu\text{m}$, posteriormente o B com $(420,58 \pm 114,18) \mu\text{m}$, o A com $(280,12 \pm 106,50) \mu\text{m}$ e finalmente o produto H com $(72,36 \pm 24,13) \mu\text{m}$.

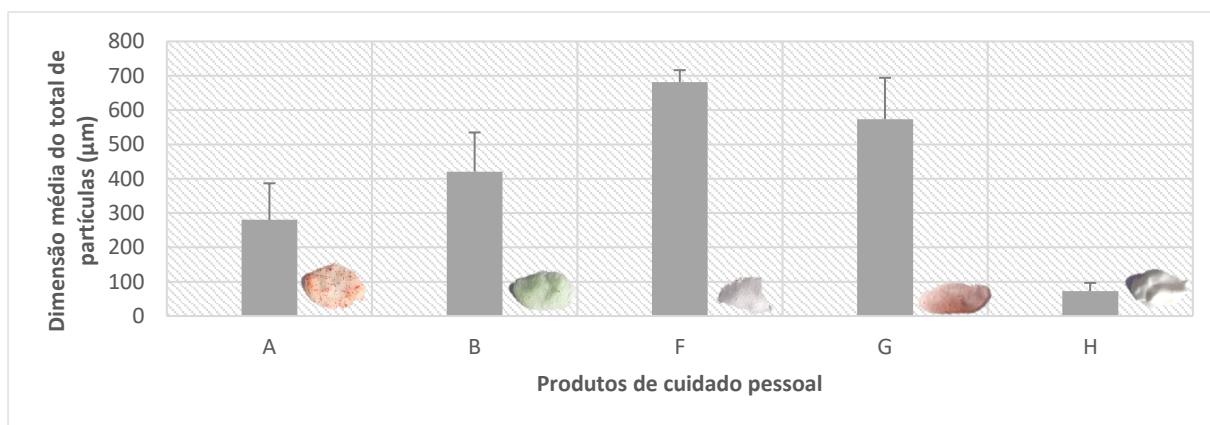


Figura 4.37- Dimensão média do total de partículas (μm) por produto de cuidado pessoal.

Na **Figura 4.38** encontra-se a dimensão média do total de partículas (μm) nos cosméticos (D, E). Estes são cosméticos bastante parecidos por se tratarem de purpurinas faciais/corporais, ambos com partículas de forma hexagonal, mas com cores distintas.

Contudo, em D a dimensão média do total de partículas é superior a E, com $(608,20 \pm 235,50) \mu\text{m}$ e $(262,44 \pm 22,92) \mu\text{m}$, respetivamente.

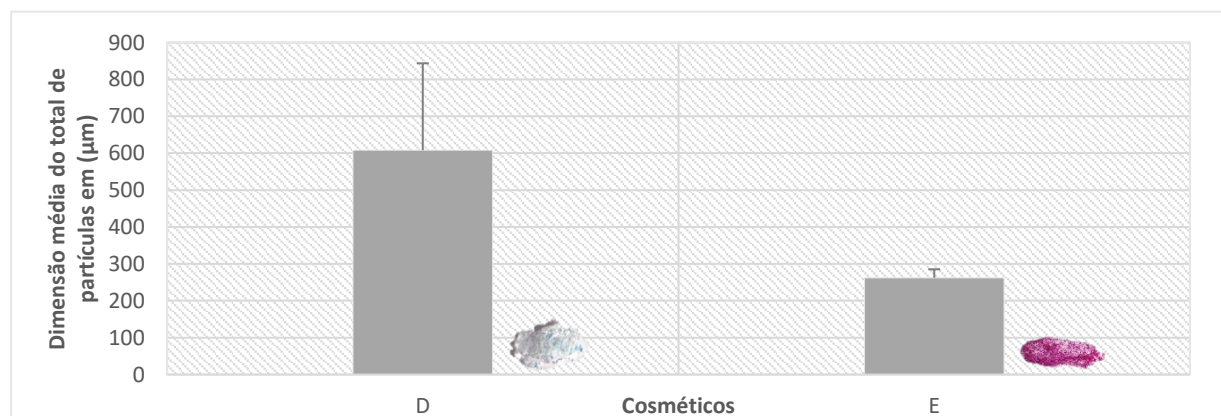


Figura 4.38- Dimensão média do total de partículas (μm) por cosmético.

Na **Tabela 4.17** observam-se quais os polímeros presentes nos produtos de A-H, identificados através da técnica FTIR que se realizou às partículas dos produtos de A-H. Confirmou-se que todos os produtos analisados contêm polímeros de plástico presentes nas suas composições. Contudo, embora F tenha partículas de plástico, as microesferas identificadas em F são um outro tipo de polímero natural, a celulose.

Tabela 4.17- Polímeros presentes nos produtos de A-H, identificados através da técnica FTIR.

FTIR- Polímeros	Produtos
Polietileno (PE)	A, B, C, F, G, H
Etileno etil acrilato (EEA)	A, B, G, H
Poli (tereftalato de butileno) (PBT)	D
Poliéster (PES)	E
Celulose	F

O polietileno (PE) é o polímero que está presente em maior percentagem nos produtos analisados (46,2%), seguido do etileno etil acrilato (EEA) (30,8%), e finalmente, com as mesmas percentagens o polímero poli (tereftalato de butileno) (PBT) (7,7%), o poliéster (PES) (7,7%) e a celulose (7,7%), como se pode verificar na **Figura 4.39**.

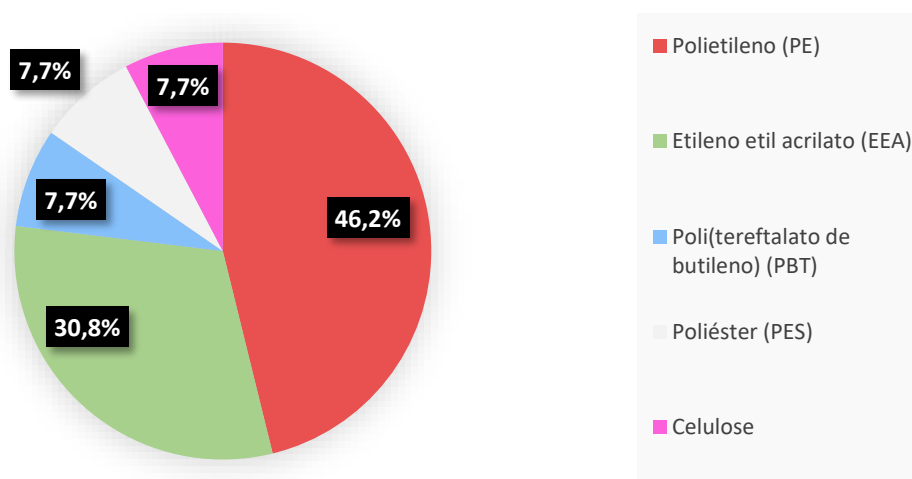


Figura 4.39- Percentagem (%) de polímeros obtida com a técnica FTIR nos produtos de cuidado pessoal e cosméticos.

Depois de identificados os polímeros pela técnica FTIR, apresenta-se na **Tabela 4.18** o número de microplásticos/g nos produtos de A-H. Mais uma vez note-se que, os fragmentos transparentes presentes em C e nos restantes produtos, não foram contabilizados. Quanto às microesferas de F, estas são de celulose, pelo que não são microplásticos.

No produto A, esfoliante de mãos, observaram-se 1579 microesferas vermelhas de PE e 80 microesferas castanhas de etileno etil acrilato (EEA) por grama de produto, sendo que os fragmentos transparentes são de polietileno (PE), mas não foram contabilizados. No gel de banho, produto B, existem 51 microsferas verdes de etileno etil acrilato (EEA) e os fragmentos transparentes são de polietileno (PE). Nas purpurinas, produto D, existem 923 partículas hexagonais de cor iridescente de poli (tereftalato de butileno) (PBT), enquanto nas purpurinas de E, existem 2695 partículas hexagonais de cor rosa de poliéster (PES). No produto G, gel de banho, observaram-se 44 microesferas vermelhas de etileno etil acrilato (EEA) e fragmentos transparentes de polietileno (PE). Finalmente em H, existem cerca de 16 microesferas transparentes de etileno etil acrilato (EEA) por grama de produto, sendo que os fragmentos transparentes são de polietileno (PE).

Tabela 4.18- Número de microplásticos/g de produto de A-H.

Produto	Nº de microplásticos/ g de produto
A- Esfoliante de mãos	1579 de PE
	80 de EEA
B- Gel de banho	51 de EEA
C- Esfoliante corporal	-
D- Purpurinas	923 de PBT
E- Purpurinas	2695 de PES
F- Gel de limpeza facial	-
G- Gel de banho	44 de EEA
H- Aftershave	16 de EEA

5.1. Partículas totais nos produtos

Foi confirmada a existência de microplásticos em todos os produtos analisados, sendo que este resultado está em concordância com os autores (Habib et al., 2020; Napper et al., 2015; Fendall et al., 2009) que também realizaram estudos semelhantes e verificaram a existência de microplásticos nos produtos que analisaram.

Para o produto C (esfoliante corporal) não foi possível efetuar-se a contabilização das partículas, mais especificamente dos fragmentos transparentes, pois estas eram as únicas partículas que foram identificadas no produto e apresentavam dimensões bastante reduzidas, estavam presentes em grande quantidade, fragmentando-se quando manipuladas.

No estudo de (Fendall et al., 2009) os autores verificaram a presença desse mesmo tipo de fragmentos, contudo não se encontrou na literatura conclusões de como contabilizar os fragmentos transparentes, que posteriormente foram confirmados neste estudo como polímeros de plástico, podendo supor-se que tal acontece devido à dificuldade de manipulação dos mesmos. Os produtos A, B, F, G, H (à exceção do D e do E, as purpurinas) também apresentaram este tipo de fragmentos transparentes, pelo que estes não entraram na contagem.

Existem microplásticos das mais diversas cores, tamanhos e formas. Os autores (Fendall et al., 2009) que também analisaram produtos de cuidado pessoal observaram partículas, microesferas, com as cores azul e laranja, por sua vez, os autores (Napper et al., 2015) identificaram as cores branca, azul e rosa e (Habib et al., 2020) as cores verde, branca, vermelha, azul, etc, sendo que as dimensões das suas partículas variavam os tamanhos entre 54-115 μm . Para (Wu et al., 2017) as microesferas de plástico são partículas que apresentam dimensões inferiores a 1 mm (1000 μm).

O estudo de (Yurtsever, 2019) que incidiu na análise de microplásticos em purpurinas, verificou que as partículas observadas apresentavam a forma hexagonal e apresentavam como valor médio de dimensões de 460 μm . Contudo, as dimensões mais comuns para as purpurinas rondam os 200 μm , embora existam partículas dos 50-6350 μm (Blackledge & Jones, 2007).

No presente estudo observaram-se microesferas, partículas de forma hexagonal e fragmentos, das cores castanha, verde, rosa, vermelha, transparente, iridescente e azul, sendo que as partículas têm dimensões entre os 36,01-1243,20 μm . Este é um resultado que está conforme

a literatura consultada, pois enquadra-se nos resultados obtidos por outros autores que realizaram estudos semelhantes.

(Habib et al., 2020) utilizaram a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier- FTIR para analisar as suas partículas, sendo que na presente dissertação também se fez o mesmo, submetendo-se as partículas suscetíveis de serem microplásticos dos produtos de A-H, a confirmação.

Neste estudo, das 4570 partículas contabilizadas em 1 g extraído de cada produto, confirma-se que desse total, 4558 (99,7%) são microplásticos e 12 (0,3%) partículas são celulose. Este é um resultado que está em conformidade com outros estudos onde se analisa a presença de microplásticos pois os autores (Habib et al., 2020) também incluíram na sua análise produtos de cuidado pessoal que continham partículas que quando submetidas a caracterização química, revelaram ser plástico ou ter composições naturais.

(Habib et al., 2020) analisou 37 produtos e em 28 esfoliantes faciais e encontrou partículas que são de casca de noz, celulose, etc verificando-se o mesmo neste estudo para as microesferas do produto F- gel de limpeza facial, em que as partículas revelaram ser de celulose.

Desta forma, como as microesferas no produto F- gel de limpeza facial não são microplásticos, a ordem de produtos com o maior número de microplásticos contabilizados é: E>A>D>B>G>H, **Tabela 4.18** (o produto C- esfoliante corporal tem microplásticos, mas mais uma vez, estes não se contabilizaram devido às dimensões e por se fragmentarem quando manipulados).

No presente estudo, cerca de 13 (86,67%) das 15 partículas analisadas eram polímeros de plástico sintéticos e semissintéticos, 1 (6,67%) das 15 partícula era de origem natural (celulose), e para a restante partícula (6,67%), obteve-se resultado inconclusivo.

No produto H- aftershave, os fragmentos transparentes (b) foram os que obtiveram resultado inconclusivo. Esta incerteza quanto à caracterização química da partícula de H (fragmento transparente b) **Figura 4.20** verifica-se pois esta era bastante frágil, quebrava com facilidade e tinha uma área de superfície reduzida, que dificultava a identificação pela técnica FTIR, havendo uma percentagem baixa de semelhança com a base de dados utilizada (<30%).

Outras hipóteses para não se ter conseguido analisar este tipo de partículas poderá ser o facto de terem juntamente à partícula alguma gordura e estarem degradadas, comprometendo assim a leitura da partícula, sendo que para partículas abaixo dos 300 µm o ideal será ser submetida a micro-FTIR.

5.2. Produtos de cuidado pessoal

Os produtos de cuidado pessoal A, B, C, F, G, H (à exceção das purpurinas D, E) apresentavam microesferas e fragmentos. Depois de efetuada a técnica FTIR para confirmar se as partículas identificadas neste tipo de produtos são microplásticos, é possível comparar os resultados obtidos com a lista de ingredientes de cada produto, **Tabela 5.1**.

Desta forma foram identificados pelo método FTIR, para os produtos A, B, C, F, G, H os polímeros polietileno (PE), etileno etil acrilato (EEA) e celulose. As microesferas de celulose, embora sejam de polímero natural, são fabricadas pelo Homem.

(Habib et al., 2020) verificou que apenas 11 dos 37 produtos de cuidado pessoal analisados continham microplásticos, sendo eles na sua maioria de polietileno (PE). Este resultado é o mesmo para o presente estudo pois todos os produtos de cuidado pessoal possuem polietileno nas suas composições, sendo este o polímero predominante.

Para (Napper et al., 2015) também todos os produtos de cuidado pessoal analisados continham polietileno (PE), o que estava em concordância com a lista de ingredientes. Neste estudo, também se verificou o mesmo. Os produtos A, B, C, F, G, H tinham o polímero polietileno na sua lista de ingredientes e depois foi confirmado que este realmente estava presente nos produtos pela técnica FTIR, não acontecendo o mesmo para outros polímeros, **Tabela 5.1**.

Para o produto A- esfoliante de mãos, identificaram-se microesferas de plástico (cerca de 1659) vermelhas, castanhas e fragmentos transparentes. Para estes fragmentos transparentes, embora não tenha existido a possibilidade de os contabilizar foram também sujeitos a confirmação pela técnica FTIR. Confirmou-se que as 1659 microesferas (tanto castanhas como vermelhas) e os fragmentos transparentes (não contabilizados) eram polímeros de plástico. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 220 g existiam aproximadamente 362839 microesferas de plástico.

Na lista de ingredientes de A estavam presentes dois tipos de polímeros plásticos, polietileno (PE) e copolímero de acrilatos. Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as microesferas castanhas e fragmentos transparentes de A, são ambos de polietileno (PE), enquanto as microesferas vermelhas são de etileno etil acrilato (EEA).

Para o produto B- gel de banho, este apresentava na sua lista os polímeros plásticos polietileno e poliuretano-7. Quando se procedeu à caracterização física deste tipo de produto, gel de banho esfoliante, foram encontradas em 1 g de produto analisado, microesferas de plástico (cerca de 51) verdes e fragmentos transparentes. Para estes fragmentos transparentes, embora não tenha existido a possibilidade de os contabilizar foram também sujeitos a confirmação pelo FTIR.

Confirmou-se que as 51 microesferas verdes e os fragmentos transparentes (não contabilizados) eram polímeros de plástico. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 200 g existiam aproximadamente 10192 microesferas de plástico.

Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as microesferas verdes de B são de etileno etil acrilato (EEA) e os fragmentos transparentes de polietileno (PP).

Desta forma, foi apenas identificado em B o polímero polietileno que estava na composição do produto.

Para o produto C- esfoliante corporal, observaram-se os fragmentos transparentes (que não foram contabilizados no estudo), pois como dito anteriormente, não se encontrou uma metodologia na literatura para a caracterização física dos mesmos. Contudo, este produto, esfoliante corporal desincrustante, apresentava na sua lista de ingredientes os polímeros polietileno, estearato PEG-40 e polideceno.

Quando se realizou a caracterização química de C, confirmou-se que os fragmentos identificados como potenciais microplásticos, eram de facto de polímero plástico, polietileno (PE) como descrito na listagem de ingredientes.

O produto F- gel de limpeza facial, apresentava na sua lista de ingredientes os polímeros polietileno (PE), copolímero de acrilatos, poliquatérnio-10, PEG-200 e palmato de gliceril hidrogenado, que suspeitaram a existência de microplásticos na fórmula.

Quando se procedeu à caracterização física deste tipo de produto, foram encontradas 12 microesferas azuis e fragmentos transparentes. Para estes fragmentos transparentes, embora não tenha existido a possibilidade de os contabilizar, foram também sujeitos como nos outros produtos a confirmação pela técnica FTIR.

As 12 microesferas azuis do produto F, não eram de plástico, mas sim de polímero natural, enquanto os fragmentos transparentes não contabilizados, de polietileno. Desta forma, apenas se identificou o polímero PE dos restantes identificados na lista de ingredientes.

Para o produto G- gel de banho esfoliante, segundo a lista de ingredientes este produto apresentava como polímeros de plástico polietileno (PE), copolímero de acrilatos, poliquatérnio -7 e polissorbato 20. Quando se procedeu à caracterização física deste tipo de produto, identificaram-se microesferas (cerca de 44) vermelhas e fragmentos transparentes.

Confirmou-se que as 44 microesferas vermelhas e os fragmentos transparentes (não contabilizados) eram polímeros de plástico. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 75 g existiam aproximadamente 3279 microesferas de plástico.

Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as microesferas vermelhas de G são de etileno etil acrilato (EEA) e os fragmentos transparentes de polietileno (PP).

Neste produto, o resultado está de acordo com o que está na lista de ingredientes, pois verifica-se o polietileno, contudo, não se encontrou os outros polímeros na fórmula do produto G.

Finalmente para o bálsamo *aftershave* H, este produto apresentava na sua lista de ingredientes os polímeros acrilamida/Sódio, copolímero de aciloildimetiltaurato, carbomero, dimeticona, polietileno, estearato PEG-100, laureth-7 e dimeticonol.

Quando se procedeu à caracterização física do produto H, foram identificadas 16 microesferas transparentes e fragmentos também da cor transparente. Confirmou-se que as 16 microesferas transparentes e os fragmentos transparentes (não contabilizados) eram polímeros de plástico.

Foram identificados dois tipos distintos de fragmentos transparentes, os (a) e os (b). Para os (b) o resultado pela técnica FTIR foi inconclusivo. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 50 g existiam aproximadamente 795 microesferas de plástico. Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as microesferas transparentes são de etileno etil acrilato (EEA) e os fragmentos transparentes (a) de polietileno (PP). Desta forma, foram identificados nesta análise apenas dois dos polímeros descritos na lista de ingredientes do produto H.

5.3. Cosméticos

Observou-se nas purpurinas D e E partículas de forma hexagonal. Depois de efetuada a técnica FTIR para confirmar se as partículas identificadas neste tipo de produtos são microplásticos, é possível comparar os resultados obtidos com a lista de ingredientes de cada produto, **Tabela 5.1**.

Para as purpurinas D e E, os polímeros identificados através da técnica FTIR forma o poli (tereftalato de butileno) (PBT) e o poliéster (PES).

Segundo (O dian, 2004) o PBT produz-se através da polimerização do 1,4-butanodiol e do ácido tereftálico, que origina um polímero parecido ao PET, diferindo no número de grupos metilenos presentes. O PBT tem propriedades que o fazem ser uma boa opção para a ser utilizado na indústria. É o "concorrente" do PET nas aplicações que requerem plástico.

As purpurinas em poliéster são normalmente partículas finas, com uma grande variedade de tamanhos, indicadas para inúmeras aplicações como em cosméticos, artes, tintas, etc, pois têm a particularidade de resistirem a vários tipos de solventes. São resistentes a altas temperaturas (até aos 180 °C) e à luz ultravioleta (Koihub produtos químicos, 2022).

O produto D apresentava na sua lista de ingredientes dois tipos de polímeros plásticos, polietileno tereftalato (PET) e copolímero de acrilatos. Quando se procedeu à caracterização física deste tipo de produto, um glitter multifuncional (para o rosto, olhos, corpo, cabelo etc), foram encontradas em 1 g de produto analisado, 923 partículas hexagonais de cor iridescente.

Confirmou-se que todas as partículas hexagonais iridescentes são polímeros de plástico. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 30 g existiam aproximadamente 27522 microplásticos.

Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as partículas hexagonais iridescentes são de poli (tereftalato de butileno) (PBT), pelo que não corresponde aos polímeros identificados na lista de ingredientes.

Quanto às purpurinas (E), este produto apresentava na sua lista de ingredientes os polímeros polietileno tereftalato (PET) e carbomero. Quando se procedeu à caracterização física deste tipo de produto, foram encontradas em 1 g de produto analisado, 2695 partículas hexagonais de cor rosa.

Confirmou-se que todas partículas hexagonais rosa eram polímeros de plástico. Por extrapolação, chegou-se ao resultado de que por embalagem de 22 g existiam aproximadamente 58995 partículas. Através da utilização da técnica FTIR, obteve-se a informação de que as partículas hexagonais rosa são de poliéster (PES).

Tabela 5.1- Polímeros da lista de ingredientes vs polímeros identificados pela técnica FTIR nos produtos de A-H.

Produto	Polímeros da lista de ingredientes	Polímeros identificados (FTIR)
A- Esfoliante de mãos	Polietileno (PE)	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos	Etileno etil acrilato (EEA)
B- Gel de banho	Polietileno (PE)	Polietileno (PE)
	Poliquatérnio-7	Etileno etil acrilato (EEA)
C- Esfoliante corporal	Polietileno (PE)	Polietileno (PE)
	Estearato PEG-40	
	Polideceno	
D- Purpurinas	Polietileno tereftalato (PET)	poli (tereftalato de butileno) (PBT)
	Copolímero de acrilatos	
E- Purpurinas	Polietileno tereftalato (PET)	Poliéster (PES)
	Carbomero	
F- Gel de limpeza facial	Polietileno (PE)	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos	
	Poliquatérnio-10	Celulose
	PEG-200 Palmato de Gliceril Hidrogenado	
G- Gel de banho	Polietileno (PE)	Polietileno (PE)
	Copolímero de acrilatos	
	Poliquatérnio -7	Etileno etil acrilato (EEA)
	Polissorbato 20	
H- Aftershave	Acrilamida/Sódio Copolímero de acriloldimetiltaurato	Polietileno (PE)
	Carbomero	
	Dimeticona	
	Polietileno (PE)	Etileno etil acrilato (EEA)
	Estearato PEG-100	
	Laureth-7	
	Dimeticonol	

5.4. Limitações do estudo

Em termos de limitações, é importante considerar que não se conseguiu contar os fragmentos transparentes identificados nos produtos de cuidado pessoal. Embora tenham sido identificados como potenciais microplásticos e posteriormente, confirmados como tal, não se conseguiu proceder à sua contabilização porque facilmente se deterioravam quando manipulados, tornando-se partículas cada vez menores. Estas partículas, encontravam-se sobrepostas nos filtros observados e existiam em quantidades muito superiores às microesferas identificadas nos produtos de cuidado pessoal, ocupando muitas das vezes aproximadamente metade da área superficial de cada filtro.

O presente estudo também considerou numa primeira análise, a avaliação de outros tipos de cosméticos, como sombras de olhos, base e batons que apresentavam segundo as suas listas de ingredientes, plástico nas composições. Fizeram-se vários testes laboratoriais e tentou-se seguir a metodologia utilizada nesta dissertação para os outros produtos analisados, mas não foi possível chegar-se a qualquer conclusão. A consistência dos produtos, presença de óleos e outros componentes tornou bastante complexa a adaptação da metodologia que estava a ser utilizada. As partículas identificadas como potenciais microplásticos apresentavam muitas das vezes tamanhos tão reduzidos, que se tornava difícil identificar o tipo de polímero que se estava a observar, não se conseguindo manipular e isolar as partículas para a análise FTIR. Desta forma, não foi possível investigar a presença de microplásticos nestes tipos de produtos enunciados.

Existe uma quantidade bastante reduzida de estudos, especialmente em Portugal, mas também pelo mundo, sobre a presença de microplásticos em cosméticos e produtos de cuidado pessoal. Os estudos consultados apresentavam métodos de análise de microesferas, mas em nenhum foi possível encontrar-se metodologias de avaliação para o tipo de fragmentos transparentes presentes em todos os produtos de cuidado pessoal, nem para outros tipos de partículas identificadas em cosméticos que não fossem microesferas de plástico. Talvez o motivo de não se ter conseguido encontrar metodologia específica para a análise dos fragmentos transparentes, se deva ao facto dos mesmos serem bastante frágeis e facilmente passarem de microplásticos, a nanoplásticos. Perante nanoplásticos, toda esta problemática se torna mais complexa e será, portanto, necessária, mais investigação na área.

5.5. Eficiência da regulamentação

Embora exista cada vez mais regulamentação sobre a presença de microplásticos em produtos de cuidado pessoal, foi possível constatar neste estudo que os 8 produtos analisados continham microplásticos, como se pode verificar na **Tabela 4.17**. Alguns dos produtos utilizados neste estudo estavam disponíveis para venda, enquanto outros, não são tão recentes, pelo que podem ter sofrido reformulações no quesito de substituição dos microplásticos por componentes naturais.

(Anagnosti, 2018) examinou no seu estudo 201 produtos de várias empresas do mercado grego, e encontrou em 44 produtos (21,9%) microesferas, principalmente de polietileno (79,5%). Em 23 produtos (15,9%) verificaram-se microesferas e também outros componentes

naturais. Nos restantes, já não constavam microesferas e sim os seus substitutos de origem natural (em 36 produtos - 17,9%).

No presente estudo foram examinados 8 produtos de cuidado pessoal comercializados em Portugal, dos quais 5 (62,5%) apresentavam microesferas de plástico e 3 (37,5%) não. Contudo, nesses 37,5% as partículas identificadas foram também confirmadas microplásticos.

(Malysa & Witkowska, 2015) analisaram produtos que vendidos na Polónia apresentavam no rótulo um ingrediente natural (o damasco), contudo, na sua lista de ingredientes constava microesferas de polietileno (Anagnosti et al., 2021).

Outro exemplo é o dos autores (Godoy et al., 2019) que em 2018 realizaram um estudo com 68 esfoliantes vendidos em Espanha e constataram que cerca de 43% dos produtos continham microesferas de plástico (Anagnosti et al., 2021).

Anos mais tarde, (Piotrowska et al., 2020) analisou 130 esfoliantes comercializados no mercado polaco e cerca de 72 dos 130 (52%), apresentavam na composição microesferas de polietileno (Anagnosti et al., 2021).

Segundo (NSW EPA, 2016) a regulação pode não ser tão eficiente pois existem milhares de vendedores e plataformas de venda online, das quais não é sempre possível obter-se informação da venda de produtos de cuidado pessoal com microplásticos (Girard et al., 2016).

Existem vários estudos em que se identificam microplásticos em produtos de cuidado pessoal, contudo a "Cosmetics Europe" estima uma redução de microesferas de plástico nos produtos na ordem dos 82% entre 2012-2015 e outros 97,6 entre 2012-2017 (Gouin et al., 2015; Cosmetics Europe, 2019; Anagnosti et al., 2021).

5.6. Limitações das políticas

Nas proibições que estão ativas, não existe um acordo universal quanto às microesferas restritas e os seus fins, existindo apenas acordos sobre as dimensões a restringir. Certos produtos que contêm microplásticos podem não conseguir ser modificados, uma vez que não existem alternativas naturais ou biodegradáveis para todos os componentes, sendo que muitas das vezes, a reformulação pode nem ser rentável para a empresa (Anagnosti et al., 2021).

Relatórios nacionais de alguns países consideram negligenciável o custo de substituição das microesferas, contudo em 2018 estimou-se que a reformulação de mais de 1568 produtos teria um custo superior a 2,8 mil milhões de euros por ano (European Chemicals Agency, 2019; Government of Canada, 2017; Cosmetics Europe, 2018; Anagnosti et al., 2021).

Neste estudo, alguns dos produtos com microesferas de polietileno já sofreram reformulações nas suas fórmulas, nomeadamente os géis de banho (produtos B e G). As reformulações não custam apenas dinheiro, mas também tempo, e alternativas como a sílica podem até bloquear os esgotos. Para além de todas as adversidades mencionadas, as indústrias precisam de tempo, o período de transição da proibição, pois existem formulações de elevada complexidade que necessitam de longos períodos de estudo para serem reformuladas (Anagnosti et al., 2021; Dauvergne, 2018; Stoll et al., 2020).

CONCLUSÃO

Atualmente, com o aumento da utilização de produtos de cuidado pessoal e cosméticos por parte das populações, torna-se cada vez mais necessário optar-se por produtos naturais, sem qualquer tipo de polímero plástico. Com as consequências já conhecidas da utilização de produtos com microplásticos nos ecossistemas e biodiversidade, deve-se priorizar a utilização de produtos capazes de corresponder à procura da população mundial, e que, ao mesmo tempo, sejam compatíveis com o ambiente e seguros ao ser humano. Ainda se encontra em investigação a toxicidade da utilização de microplásticos em cosméticos e produtos de cuidado pessoal, sendo responsabilidade da indústria alterar este panorama e minimizar o uso deste tipo de ingredientes. Em vários países do mundo, por exemplo no Canadá, França, EUA, Reino Unido, Itália, entre outros, já é proibida a utilização de partículas de plástico inferiores a determinadas dimensões (normalmente <5 mm), dependendo da legislação, e é necessário que os restantes países tomem também medidas semelhantes pois existem consequências para o ambiente decorrentes da utilização diária de microplásticos em produtos de cuidado pessoal. Realizaram-se muitos progressos relativamente a iniciativas de proibição de microesferas de plástico em cosméticos e produtos de cuidado pessoal, sendo que, dentro dos próximos anos a tendência mundial é que as microesferas sejam, de forma gradual, eliminadas. As iniciativas são também notórias em Portugal, que consta com legislação a respeito da proibição de microesferas de plástico em cosméticos. O Decreto-Lei n.º 69/2021, de 30 de julho proíbe a colocação no mercado, a partir de 1 de julho de 2022 de cosméticos e detergentes aos quais se tenha adicionado de forma intencional microesferas de plástico numa concentração igual ou superior a 0,01 % em peso.

Neste estudo, todos os produtos de cuidado pessoal e cosméticos analisados contêm microplásticos nas suas composições, nomeadamente microesferas de plástico, partículas de forma hexagonal e fragmentos. Esta é uma problemática bastante complexa pois existem outros tipos de polímeros de plástico de uso não descontinuado, que continuam a integrar fórmulas de produtos de cuidado pessoal e cosméticos, nomeadamente plásticos que se encontram sob a forma de polímeros sintéticos não biodegradáveis, dispersos, gelatinosos, dissolvidos ou líquidos. Os plásticos sólidos em cosméticos por vezes apresentam dimensões tão reduzidas (< 1 μm) que se categorizam como nanoplásticos. Ao integrarem produtos de uso diário, e como os sistemas de tratamento de águas não dispõem de formas eficientes de retenção, terminam oceano. Ao ficarem nas águas, ar e sedimentos, são poucas e dispendiosas as técnicas de recolha e análise deste tipo de partículas.

RECOMENDAÇÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Nos produtos de cuidado pessoal de ação esfoliante, a utilização de polietileno (PE) e polipropileno (PP) pode ser substituída pelo uso de ingredientes naturais, como por exemplo pela pedra-pomes e partículas de bambu (*Bambusa Arundinacea* Stem Powder). Estes são componentes que traduzem os mesmos resultados que os polímeros plásticos enunciados e que não ameaçam o ambiente. Desta forma, mais ingredientes podem ser substituídos, devendo ser efetuada e continuada a investigação na área, de maneira a alterar-se gradualmente a situação que se verifica atualmente. Existem polímeros para os quais ainda estão a ser estudadas alternativas viáveis capazes de os substituir (por exemplo para o PMMA, para os copolímeros de acrilatos e o PTFE) (LIDL, 2022).

Manoharan et al., 2020 afirmam que a responsabilidade recai não só sobre as empresas que precisam de substituir os ingredientes plásticos pelos naturais, mas também sobre o consumidor final, que, depois de informado deverá ser capaz de efetuar escolhas com maior responsabilidade. O consumidor tem um papel fundamental e as empresas podem, recorrendo a políticas e marketing alterar o panorama que ainda se verifica em alguns países. Apenas com este esforço combinado será possível salvaguardar a vida marinha e como consequência, a nossa vida.

No que diz respeito às perspetivas futuras, é preciso ter em consideração que os produtos de cuidado pessoal e cosméticos apresentam nas suas fórmulas, para além das microesferas, outros tipos de microplásticos com dimensões bastante reduzidas para os quais a União Europeia propôs restrições que entram em vigor a partir dos anos de 2026 a 2028 (a ECHA-Agência Europeia das Substâncias Químicas propôs que se permitisse apenas a utilização de microplásticos inferiores a 100 nm em cosméticos) (Anagnosti et al., 2018). Neste período de transição ainda irá existir uma grande libertação de plástico para o ambiente, contudo, a tendência será de uma movimentação gradual positiva de eliminação dos ingredientes plásticos que ainda se encontram nas fórmulas de produtos atuais, alterando-se assim o panorama que verifica nos dias de hoje (Anagnosti et al., 2021).

BIBLIOGRAFIA

- Agência Portuguesa do Ambiente (2022). "Microplásticos". Disponível em: <https://apambiente.pt/residuos/microplasticos>.
- Ahrendt, C., Perez-Venegas, D., Urbina, M., Gonzalez, C., Echeveste, P., Aldana, M., Pulgar, J., Galban-Malagon, C., (2020). Microplastic ingestion cause intestinal lesions in the intertidal fish *Girella laevis*. *Mar. Pollut. Bull.* 151, 110795.
- An, L., Liu, Q., Deng, Y., Wu, W., Gao, Y., Ling, W., (2020). "Sources of Microplastic in the Environment." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/340591261_Sources_of_Microplastic_in_the_Environment.
- Anagnosti, L., (2018). Microbeads in Cosmetics: "Environmental and Health Impacts". The Case of Greece. University of Athens. <https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/object/2767905>.
- Anagnosti, L., Varvaresou, A., Protopapa, E., Pavlou, P., Karagianni, V., (2020). Microplastics in cosmetics. *Epitheorese Klin. Farmakol. Farmakokinet.* 38 (1), 79–89 doi:ISSN 1011-6575.
- Anagnosti, L., Varvaresou, A., Pavlou, P., Protopapa, E., Carayanni, V., (2021). "Worldwide actions against plastic pollution from microbeads and microplastics in cosmetics focusing on European policies. Has the issue been handled effectively?," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 162. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111883.
- Anderson, A. G., Grose, J., Pahl, S., Thompson, R. C., Wyles, K. J., (2016). "Microplastics in personal care products: Exploring perceptions of environmentalists, beauticians and students," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 113, no. 1-2, pp. 454–460, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.048.
- Andrady, A. L., (2011). "Microplastics in the marine environment". 62(8), 1596–1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
- Antunes, J.; Frias, J.; Sobral, P. (2018). Microplastics on the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin*, 131(), 294–302. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.04.025

- APLM, 2022. "Associação Portuguesa do lixo marinho". Disponível em: <https://www.aplixomarinho.org/edumar>
- Arthur, C., Baker, J., Bamford, H. (Eds.) (2009). Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris. September 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, p. 530.
- Blackledge, R.D., Jones, E.L., (2007). All that glitters is gold. In: Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis, pp. 1-32.
- Bom, S., Jorge, J., Ribeiro, H. M., Marto, J. (2019). A step forward on sustainability in the cosmetics industry: a review. *J. Clean. Prod.* 225, 270-290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.255>."
- Borrelle, S. B., Rochman, C. M., Liboiron, M., Bond, A. L., Lusher, A., Bradshaw, H., & Provencher, J. F. (2017). "Opinion: Why we need an international agreement on marine plastic pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(38), 9994-9997. <https://doi.org/10.1073/pnas.1714450114>"
- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 45 (21), 9175-9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>."
- Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe D.M., Thompson R.C., (2008) Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.), *Environmental science & technology* 42 (13) 5026-5031.
- Camacho, M., Herrera, A., Gómez, M., Acosta-Dacal, A., Martínez, I., Henríquez-Hernández, L.A., Luzardo, O.P., (2019). Organic pollutants in marine plastic debris from Canary Islands beaches, *Science of the Total Environment* 662 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.422>
- Cheung, P.K., Fok, L., (2017). Characterisation of plastic microbeads in facial scrubs and their estimated emissions in Mainland China. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.053>. China's National Development and Reform Commission, 2019. Guidance Catalogue for Industrial Structure Adjustment, 2019 edition. Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, Beijing, China."
- China's National Development and Reform Commission (2019). Guidance Catalogue for Industrial Structure Adjustment, 2019 edition. Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, Beijing, China. "

- Cincinelli, A., Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Chelazzi, D., and Giarrizzo, T. (2019). A potpourri of microplastics in the sea surface and water column of the Mediterranean Sea. *Trac. Trends Anal. Chem.* 110, 321–326. doi:10.1016/j.trac.2018.10.026
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., (2013). Microplastic ingestion by zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6646e6655.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T. S., (2011). "Microplastics as contaminants in the marine environment: A review," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no. 12. pp. 2588–2597, Dec. 2011. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.
- Cosmetics Europe (2018). ECHA workshop 30–31st May 2018 intentionally added microplastics to products break-out session: cosmetics. In: ECHA Workshop Plenary Session 30th and 31st May 2018. Helsinki. https://echa.europa.eu/documents/10162/23964241/02-cosmetic-europe-john-chave_en.pdf/28a1a408-4e26-1bb8-4603-9c020a63d31a. "
- Dauvergne, P. (2018). The power of environmental norms: marine plastic pollution and the politics of microbeads. *Environ. Polit.* 27 (4), 579–597. <https://doi.org/10.1080/09644016.2018.1449090>. "
- Decreto de Lei nº 69/2021 de 30 de julho. Diário da República n.º 147/2021, Série I de 2021-07-30, páginas 43 - 46. Ambiente e ação climática. Lisboa.
- Drohmann, D. (2018). Regulating microplastics: the global status on microbeads control legislation in cosmetics & personal care products. *Int. Chem. Regul. Law Rev.* 2, 79–86. "
- DRP 205 (2017). DPR 205, Bilancio di previsione dello Stato per l'anno finanziario 2018 e bilancio pluriennale per il triennio 2018–2020, (17G00222) GU n.302 del 29-12- 2017 – Suppl. Ordinario n. 62, 27 dicembre 2017. GAZZETTA UFFICIALE DELLA REPUBBLICA ITALIANA N.62L."
- Environmental Protection (Microbeads) (England) (2017), "Environmental Protection (Microbeads) (England) Regulations, 2017. No. 1312."
- Environmental Protection (Microbeads) (Northern Ireland) (2019), "Environmental Protection (Microbeads) (Northern Ireland) Regulations, 2019. No 18. Northern Ireland. <http://www.legislation.gov.uk/nisr/2019/18/contents/made>."
- Environmental Protection (Microbeads) (Scotland) (2018), "Environmental Protection (Microbeads) (Scotland) Regulations, 2018. 2018 No. 162. Scotland. <http://www.legislation.gov.uk/ssi/2018/162/introduction/made>."
- Environmental Protection (Microbeads) (Wales) (2018), "Environmental Protection (Microbeads) (Wales) Regulations, 2018. No. 760 (W. 151). Wales. <http://www.legislation.gov.uk/wsi/2018/760/contents/made>.

- European Chemicals Agency (2019). Annex XV Restriction Report. Proposal for a Restriction. Substance Name(s): Intentionally Added Microplastics. Ver 1.2. Helsinki, Finland. <https://echa.europa.eu/documents/10162/05bd96e3-b969-0a7c-c6d0-441182893720>. "
- Fela, J., (2014). "Dutch lead EU in microbead ban. *Front. Ecol. Environ.* 12 (10), 541 (ISSN: 15409309)"
- Fendall, L. S., ; Sewell, M. A., (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. , 58(8), 1225-1228. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.04.025
- Frias, J.P.G.L.; Nash, R., (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138(), 145-147. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.11.022
- GESAMP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment". Reports and Studies GESAMP, 90, 96. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3803.7925>
- Girard, N., Lester, S., Paton-Young, A., Saner, M., (2016). Microbeads: 'Tip of the Toxic Plastic-berg'? Regulation, Alternatives, and Future Implications. Ottawa, ON, Canada. "
- Godoy, V., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blazquez, G. (2019). Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 139, 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.026>."
- Gouin, T., Avalos, J., Brunning, I., Brzuska, K., De Graaf, J., Kaumanns, J., Koning, T., Meyberg, M., Rettinger, K., Schlatter, H., Thomas, J., Van Welie, R., Wolf, T., (2015). Use of micro-plastic beads in cosmetic products in Europe and their estimated emissions to the North Sea environment. *SOFW J.* 141 (4), 40-46. "
- Government of Canada (2017). Microbeads in toiletries regulations registration SOR/ 2017-111. *Can. Gazette II* 151 (12), 1349-1376. "
- Guerranti, C., Martellini, T., Perra, G., Scopetani C., Cincinelli, A., (2019). "Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 68. Elsevier B.V., pp. 75-79, May 01, doi: 10.1016/j.etap.2019.03.007.
- Guven, O., Bach, L., Munk, P., Dinh, K, V., Mariani, P., Nielsen, T. G., (2018). Microplastic does not magnify the acute effect of PAH pyrene on predatory performance of a tropical fish (*Lates calcarifer*). *Aquatic Toxicology*, S0166445X18302492-. doi:10.1016/j.aquatox.2018.03.011
- Habib, R. Z., Salim, A., Morog, M., Al, M., Reem, M., Ghebremedhin, F., Elkashlan, M., Kittaneh, W. F; Cherupurakal, N., Mourad, A. I., Thiemann, T., Al, K. R., (2020). Analysis of microbeads in cosmetic products in the United Arab Emirates. *Environmental Pollution*, 258(), 113831-. doi:10.1016/j.envpol.2019.113831

- Hale, R. C., Seeley, M. E., la Guardia, M. J., Mai, L., Zeng, E. Y., (2020). "A Global Perspective on Microplastics," *Journal of Geophysical Research: Oceans*, vol. 125, no. 1. Blackwell Publishing Ltd, Jan. 01, 2020. doi: 10.1029/2018JC014719.
- Hartmann, N. B.; Rist, S.; Bodin, J.; Jensen, L. H.; Schmidt, S. N.; Mayer, P.; Baun, A. (2017) Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management* 2017, 13, 3".
- Henderson, L., Green, C., (2020). Making sense of microplastics? Public understandings of plastic pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 152 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110908>. "
- Heringer, M. (2016). "PL 6528/2016. Projeto de Lei Brazil. https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=F57464DFD664C2C17BA98473E70E784D.proposicoesWebExterno2?codteor=1509650&filename=PL+6528/2016. "
- Hitchcock, J. N., and Mitrovic, S. M. (2019). Microplastic pollution in estuaries across a gradient of human impact. *Environ. Pollut.* 247 (January), 457–466. doi:10.1016/j.envpol.2019.01.069
- Jiang, C., Yin, L., Li, Z., Wen, X., Luo, X., Hu, S., et al. (2019). Microplastic pollution in the rivers of the tibet plateau. *Environ. Pollut.* 249, 91–98. doi:10.1016/j.envpol.2019.03.022
- Kanhai, L. D. K., Johansson, C., Frias, J. P. G. L., Gardfeldt, K., Thompson, R. C., and O'Connor, I. (2019). Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: a potential sink for microplastics. *deep-sea research part I: Oceanographic Research Papers* 145 (June 2018), 137–142. doi:10.1016/j.dsr.2019.03.003
- KEMI Swedish Chemicals Agency (2016). Forslag "till nationellt förbud" mot mikrokorn av plast i kosmetiska produkter - proposal for a national ban on plastic microbeads in cosmetic products ISSN 0284-1185. Report 2/16, 1–47. "
- Kentin, E. (2018). Banning microplastics in cosmetic products in Europe: legal challenges. In: Cocca, M., Di Pace, M., Errico, M.E., Gentile, G., Montarsolo, A., Mossotti, R. (Eds.), *Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea*. Springer International Publishing, pp. 245–250. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71279-6_34. "
- Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., Hashem, M., Mostafa, Y. S., Alhaithloul, H. A. S.; Alghanem, S. M., (2021). Linking effects of microplastics to ecological impacts in marine environments. *Chemosphere*, (), 128541–. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128541
- Klaschka, U. (2015). Naturally toxic: natural substances used in personal care products; *Environmental Sciences Europe* 2015, 27, 1.
- Klaschka, U. (2016). Are natural compounds used in personal care products toxic for the aquatic environment? *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2016, 4, 13–20.

- Koihub produtos químicos, 2022. "Glitter em poliéster". Disponível em: <https://koihub.com.br/glitter-em-poliester/>
- Kutralam-Muniasamy, G., Perez-Guevara, F., Elizalde-Martínez, I., Shruti, C., (2020). An overview of recent advances in micro/nano beads and microfibers research: critical assessment and promoting the less known. *Sci. Total Environ.* 740 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139991>."
- Lam, C.S., Ramanathan, S., Carbery, M., Gray, K., Vanka, K.S., Maurin, C., Bush, R., Palanisami, T., (2018). A comprehensive analysis of plastics and microplastic legislation worldwide. *Water Air Soil Pollut.* 229, 345. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4002-z>."
- Lebreton, L., Andrady, A., (2019). "Future scenarios of global plastic waste generation and disposal," *Palgrave Communications*, vol. 5, no. 1, Dec. doi: 10.1057/s41599-018-0212-7."
- Lee, D. H., (2018). Evidence of the possible harm of endocrine-disrupting chemicals in humans: ongoing debates and key issues. *Endocrinol. Metab.* 33, 44. <https://doi.org/10.3803/EnM.2018.33.1.44>".
- Lei, K., Qiao, F., Liu, Q., Wei, Z., Qi, H., Cui, S., Yue, X., Deng, Y., Na, L., 2017. Microplastics releasing from personal care and cosmetic products in China. *Mar. Pollut. Bull.* 123, 123–126.
- León V.M., García I., González E., Samper R., Fernández-González V., Muniategui-Lorenzo S., (2018). Potential transfer of organic pollutants from littoral plastics debris to the marine environment, *Environmental pollution* 236 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.114>
- León V.M., García-Agüera I., Moltó V., Fernández-González V., Llorca-Pérez L., Andrade J.M., Muniategui-Lorenzo S., Campillo J.A., (2019). PAHs, pesticides, personal care products and plastic additives in plastic debris from Spanish Mediterranean beaches, *Science of The Total Environment* 670 672– 684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.216>
- LIDL (2022). "Position Paper Microplásticos". Disponível em: <https://institucional.lidl.pt/sustentabilidade/medidas-e-projetos/microplasticos>
- Llorca M., Farré M., Karapanagioti H.K., Barceló D., (2014) Levels and fate of perfluoroalkyl substances in beached plastic pellets and sediments collected from Greece, *Marine pollution bulletin* 87 (1-2) 286-291. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.036>
- Llorca, M.; Alvarez-Muaoz, D.; Ábalos, M.; Rodríguez-Mozaz, S.; Santos, L., Victor, M.; Campillo, A. J., Martinez-Gomez, C., Abad, E.; Farré, M., (2020). Microplastics in Mediterranean coastal area: toxicity and impact for the environment and human health. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27(), e00090-. doi:10.1016/j.teac.2020.e00090

- Malysa, A., Witkowska, M. (2015). The influence of different types of abrasives on the properties of emulsion-based scrubs. In: *Current Trends in Commodity Science: Development and Assessment*. University of Economics and Business. Faculty of Commodity Science, Poznan (9788393801893)."
- Manoharan, M., Arunachalam, V., (2020). "Plastic Microbeads." Department of Chemistry, R.M.K. Engineering College. *Waffen-Und Kostumkunde Journal*. Volume XI, Issue III, March/2020. ISSN NO: 0042-9945.
- Mason, S., Welch, V., Neratko, J., (2018). Synthetic polymer contamination in bottled water. *Front. Chem.* 6(407). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>."
- Miljø- og Fødevareministeriet (2018). Plastik uden spild – Regeringens Plastikhandlingsplan. In: *Miljø og Fødevareministeriet*. København, Denmark (ISBN: 978-87-93635-90-6). "
- Miller, M. E., Kroon, F. J., & Motti, C. A. (2017). Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. *Marine Pollution Bulletin*, 123(1-2), 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.058>
- Moraz, A., Breider, F., (2021). "Detection and Quantification of Nonlabeled Polystyrene Nanoparticles Using a Fluorescent Molecular Rotor," *Analytical Chemistry*, vol. 93, no. 45, pp. 14976–14984, Nov. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c02055.
- Moraz, A., Breider, F., (2021). "Detection and Quantification of Nonlabeled Polystyrene Nanoparticles Using a Fluorescent Molecular Rotor," *Analytical Chemistry*, vol. 93, no. 45, pp. 14976–14984, Nov. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c02055.
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2), 178–185. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.029
- National Geographic (2022). "Microplásticos Encontrados, pela Primeira Vez, nas Fezes Humanas". Disponível em: <https://www.natgeo.pt/meio-ambiente/2018/10/microplasticos-encontrados-pela-primeira-vez-nas-fezes-humanas>
- NATRUE, 2022. "The international Natural and Organic Cosmetics Association". Disponível em: <https://www.natrue.org/who-we-are/>
- Nordic Council of Ministers (2017). Nordic Programme to Reduce the Environmental Impact of Plastic. Ministerråd, Copenhagen. <https://doi.org/10.6027/ANP2017-730>".
- NSW EPA (2016). Plastic Microbeads in Products and the Environment. State of NSW and Environment Protection Authority, Sydney (978-1-76039-368-7). "

- Odian, G., (2004). "Principles of Polymerization", Ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons
- Ogata, Y.; Takada, H.; Mizukawa, K.; Hirai, H.; Iwasa, S.; Endo, S.; Murakami, M (2009). International pellet watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 10".
- Olivatto, G. P., Carreira, R., Tornisielo, V. L., Montagner, C. C., (2018) "Microplastics: Contaminants of global concern in the Anthropocene," *Revista Virtual de Química*, vol. 10, no. 6, pp. 1968–1989, Nov. 2018, doi: 10.21577/1984-6835.20180125.
- Pan, Z., Sun, X., Guo, H., Cai, S., Chen, H., Wang, S., et al. (2019). Prevalence of microplastic pollution in the northwestern pacific ocean. *Chemosphere* 225 (March), 735–744. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.076
- Payne, J., McKeown, P., Jones, D., (2019). "A circular economy approach to plastic waste," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 165. Elsevier Ltd, pp. 170–181, Jul. 01, 2019. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014.
- Pequeno, J., Antunes, J., Dhimmer, V., Bessa, F., Sobral, P., (2021). "Microplastics in Marine and Estuarine Species From the Coast of Portugal." <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.579127>
- Piatti, T. M., Rodrigues, R. A. F., (2005). "Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais," 2005. [Online]. Available: www.edufal.ufal.br
- Piotrowska, A., Czerwinska-Ledwig, O., Serdiuk, M., Serdiuk, K., Pilch, W. (2020). Composition of scrub-type cosmetics from the perspective of product ecology and microplastic content. *Toxicol. Environ. Heal. Sci.* 12, 75–81. <https://doi.org/10.1007/s13530-020-00051-9>.
- Pittura L., Avio C.G., Giuliani M.E., d'Errico G., Keiter S.H., Cormier B., Gorbi S., Regoli F., (2018). Microplastics as Vehicles of Environmental PAHs to Marine Organisms: Combined Chemical and Physical Hazards to the Mediterranean Mussels, *Mytilus galloprovincialis*, *Frontiers in Marine Science* 5 (103). doi:10.3389/fmars.2018.00103
- Plastic Soup Foundation, 2022. "Project Beat The Microbead". Disponível em: <https://support.plasticsoupfoundation.org/project/beat-the-microbead?locale=en&msclid=f41c01b5b04911ec9514c463a3bc26ed>
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., a; Rongioletti, M. C. A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D.,; Matta, M., Giorgini, E., (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*, 146(), 106274–. doi:10.1016/j.envint.2020.106274
- Reed, S., Clark, M., Thompson, R., and Hughes, K. A. (2018). Microplastics in marine sediments near Rothera research station, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.* 133 (June), 460–463. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.068

- Rios L.M., Moore C., Jones P.R., (2007) Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment, *Marine Pollution Bulletin* 54 (8) 1230–1237. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.03.022
- Rochman, C.M., (2015). The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. In: *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham, pp. 117 e 140.
- Rochman, C.M., Kross, S.M., Armstrong, J.B., Bogan, M.T., Darling, E.S., Green, S.J., Smyth, A.R., Veríssimo, D., (2015). Scientific evidence supports a ban on microbeads. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03909>.”
- Rodrigues, S. M., Almeida, C. M. R., Silva, D., Cunha, J., Antunes, C., Freitas, V., et al. (2019). Microplastic contamination in an urban estuary: abundance and distribution of microplastics and fish larvae in the Douro estuary. *Sci. Total Environ.* 659, 1071–1081. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.273
- Sanchez-Vidal A., Llorca M., Farré M., Canals M., Barceló D., Puig P., Calafat A., (2015) Delivery of unprecedented amounts of perfluoroalkyl substances towards the deep-sea, *Science of the Total Environment* 526 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.080>
- Schwabl, P., Koppel, S., Konigshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., Liebmann, B., (2019). Detection of Various Microplastics in Human Stool. *Annals of Internal Medicine*, 171(7), 453–. doi:10.7326/M19-0618
- Sherrington, C., Darrah, C., Hann, S., Cole, G., Corbin, M., (2016). Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources. In: *Report for European Commission DG Environment*. Bristol. <https://doi.org/10.1001/jamapediatrics.2013.502>. ”
- Souza, T. M., Choueri, P. K. G., (2020) “Microplásticos associados a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: uma revisão sobre estado da arte e seus efeitos na biota,” *Encontro Nacional de Pós-Graduação-IX ENPG*, vol. 4, p. 240, 2020.
- Stock, F., Kochleus, C., Bansch-Baltruschat, B., Brennholt, N., and Reifferscheid, G. (2019). Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment—a review. *Trac. Trends Anal. Chem.* 113, 84–92. doi:10.1016/j.trac.2019.01.014
- Stoll, T., Stoett, P., Vince, J., Hardesty, B.D. (2020). Governance and measures for the prevention of marine debris. In: *Handbook of Microplastics in the Environment*. Springer International Publishing. http://doi-org-443.webvpn.fjmu.edu.cn/10.1007/978-3-030-10618-8_26-1. ”
- Stoll, T., Stoett, P., Vince, J., Hardesty, B.D., (2020). Governance and measures for the prevention of marine debris. In: *Handbook of Microplastics in the Environment*. Springer International Publishing. http://doi-org-443.webvpn.fjmu.edu.cn/10.1007/978-3-030-10618-8_26-1. ”

- Study Report Microbeads: Unfold Health Risk and Environmental Pollutant (2016).
- Suaria, G., Perold, V., Lee, J. R., Lebouard, F., Aliani, S., and Ryan, P. G. (2020). Floating macro- and microplastics around the southern ocean: results from the antarctic circumnavigation expedition. *Environ. Int.* 136, 105494. doi:10.1016/j.envint.2020.105494
- Sundt, P., Syversen, F., Skogedal, O., Schulze, P.-E., (2016). Primary Microplastic pollution: Measures and Reduction Potentials in Norway. Miljødirektoratet. No. <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/M545/M545.pdf>. "
- Tan, X., Yu, X., Cai, L., Wang, J., and Peng, J. (2019). Microplastics and associated PAHs in surface water from the Feilaixia Reservoir in the Beijiang River, China. *Chemosphere* 221, 834–840. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.01.022
- Thompson, R.C., (2015). Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions. In: *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7. "
- Thompson, R.C., Olsen, Y.S., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D.F., Russel, A.E., (2004). "Lost at Sea: Where Is All the Plastic?" [Online]- Available: https://www.researchgate.net/publication/8575062_Lost_at_Sea_Where_Is_All_the_Plastic
- UNEP (2015). Plastics in cosmetics, are we polluting the environment through our personal care?. In: Job Number: DEP/1918/NA. United Nations Environment Programme (UNEP), Amsterdam <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/9664>. "
- UNEP- United Nations Environmental Programme (2018). Legal Limits on Single-Use Plastics and Microplastics: A Global Review of National Laws and Regulations. doi: <http://hdl.handle.net/20.500.11822/27113>. "
- US Congress (2015). Microbead-free Waters Act of 2015, H.R. 1321 (114th). United States of America. <https://www.congress.gov/bill/114th-congress/house-bill/1321/text>. "
- Veiga, J. M., Fleet, D., Kinsey, S., Nilsson, P., Vlachogianni, T., Werner, S., et al. (2016). Identifying sources of marine litter. In JRC Technical Report (Issue January 2017). doi:10.2788/018068
- Ward, C. P., Armstrong, C. J., Walsh, A. N., Jackson, J. H., & Reddy, C. M. (2019). Sunlight converts polystyrene to carbon dioxide and dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology Letters*, 6, 669–674. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00532>
- Wright, S. L., Thompson, R. C., Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178(), 483–492. doi:10.1016/j.envpol.2013.02.031

- Wu, W. M., Yang, J., Criddle, C. S. (2017). Microplastics pollution and reduction strategies. *Front. Environ. Sci. Eng.* 11, 6 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0897-7>
- Xanthos, D., Walker, T.R. (2017) International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): a review. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.048>. "
- Yan, M., Nie, H., Xu, K., He, Y., Hu, Y., Huang, Y., et al. (2019). Microplastic abundance, distribution and composition in the pearl river along Guangzhou city and pearl river estuary, China. *Chemosphere* 217, 879–886. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.093
- Yurtsever, M. (2019). Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics? *Marine Pollution Bulletin*, 146, 678–682. doi:10.1016/j.marpolbul.2019.07.0
- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L., 2017. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample waste water-based microplastics. *Water Res.* 112, 93–99.
- 2014/893/EU (2014). "COMMISSION DECISION of 9 December 2014 establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel for rinse-off cosmetic products 47–51".

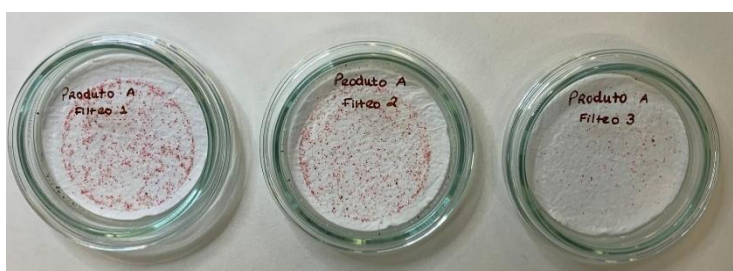


Figura A.1- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto A.



Figura A.2 - Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto B.

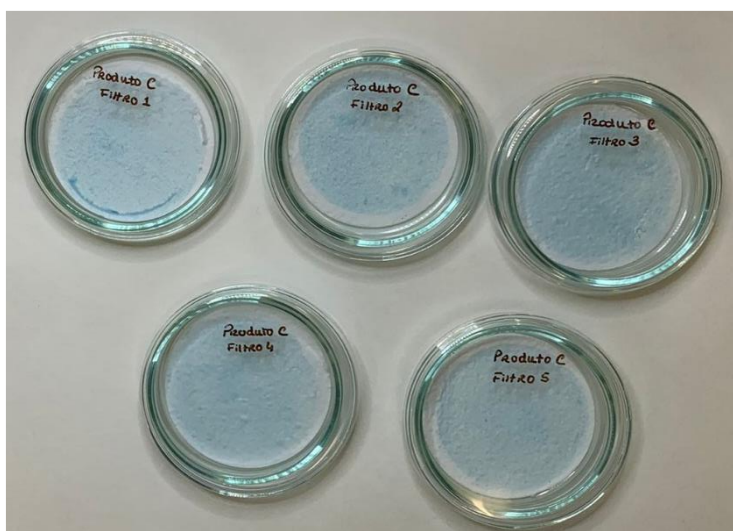


Figura A.3- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto C.

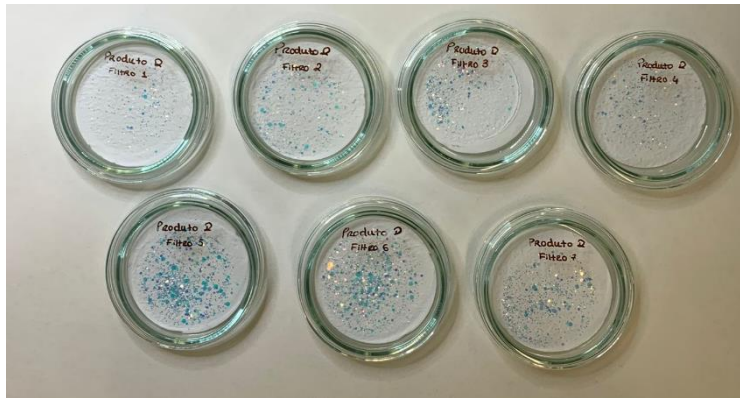


Figura A.4- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto D.

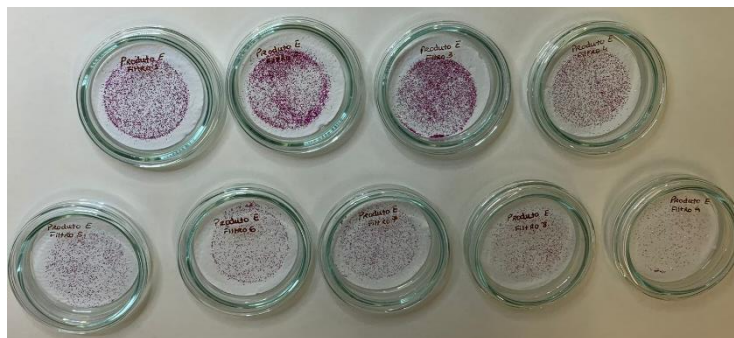


Figura A.5- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto E.

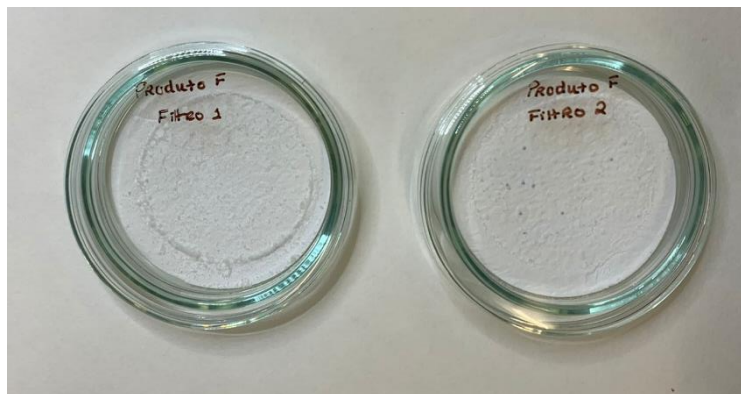


Figura A.6- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto F.



Figura A.7- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto G.

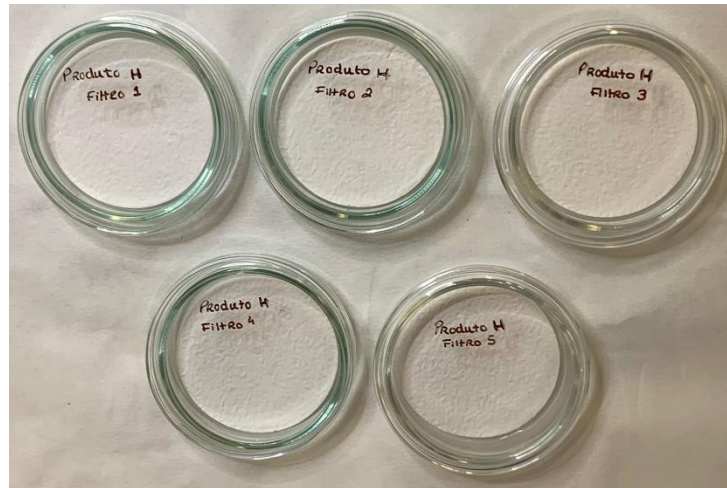


Figura A.8- Filtros resultantes da filtração a vácuo do produto H.



2022

MARGARIDA ANTÓNIO PATEIRO

MICROPLÁSTICOS EM PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL