



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



INFORME CIENTÍFICO TÉCNICO

INTERPRETACIÓN QUÍMICA DE LOS ESPECTROS REGISTRADOS EN LA ZONA INFRARROJA MEDIA PARA “PELLETS” DEL VERTIDO DEL TOCONAO

A Coruña, a 19 de enero de 2024



1. METODOLOGÍA ANALÍTICA

Los “pellets” poliméricos que se encuentran habitualmente en playas tienen dimensiones variadas aunque, en general, no suelen superar los 5 mm en ninguna de sus dimensiones. Esto hace que se encuentren dentro de las especificaciones que distintos organismos científicos internacionales establecen para definir los llamados microplásticos^{1,2,3}. Aunque la palabra inglesa *pellet* es la más usada tanto a nivel científico como popular, la traducción más correcta al castellano sería granza (según se recoge en el Reglamento Europeo UE 2023/2055, de septiembre de 2023), versión castellana

El tamaño de estas partículas permite emplear la espectrometría infrarroja en la zona media (IR) para realizar un análisis rápido, económico y sin necesidad de uso de reactivos químicos, lo cual se adecúa a los principios de la Química Analítica Verde.

En los estudios llevados a cabo en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) por el Grupo de Investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP) se utiliza desde hace más de 20 años la espectrometría infrarroja para caracterizar materiales. En concreto, la técnica de reflexión total atenuada de la radiación (ATR-FTIR, por sus siglas en inglés).

El resultado final de las medidas analíticas conduce a una señal denominada espectro infrarrojo que permite identificar la composición química mayoritaria en las muestras objeto de estudio. Con frecuencia esto es suficiente como para reconocer materiales y establecer su estructura molecular básica.

Esto se consigue a partir de la interpretación química de zonas específicas de la señal observada. Estas zonas reciben el nombre de bandas o picos espectrales (según aparezcan anchas o estrechas, respectivamente). Cada una de ellas, en el mejor de los casos, es una manifestación de cómo vibran los enlaces que se establecen entre átomos vecinos (llamados grupos funcionales) en las moléculas. A grandes rasgos, hay dos tipos:

- Cuando el enlace entre átomos vecinos se alarga o acorta, se habla de tensiones.
- Cuando el enlace entre átomos vecinos modifica su forma, se habla de flexiones.

Sus posiciones se basan en principios físico-químicos bien establecidos y, por tanto, reflejan la composición molecular. No obstante su localización exacta oscila ligeramente dependiendo de la estructura molecular, lo cual implica realizar estudios en cada caso

¹ ISO/TR 21960:2020. *Plastics - environmental aspects-state of knowledge and methodologies*. ISO, 2020.

² Reglamento Europeo UE 2023/2055 de la Comisión, de 25 de septiembre de 2023.

³ Regulation (EU) 2023/2055 of September 25, 2023, amending Annex XVII of REACH to Regulation (EC) No. 1907/2006

'Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) as regards synthetic polymer microparticles. Official Journal of the European Union, September 27, 2023



concreto. De hecho, se suele hablar de la región IR de la huella digital ya que dos sustancias puras distintas nunca generan exactamente la misma señal.

Para llevar a cabo los estudios se ha utilizado un equipo Perkin Elmer (modelo Spectrum 400) equipado con un dispositivo ATR de alta presión (modelo GoldenGate, de Specac) y un microscopio infrarrojo Perkin Elmer (modelo Spotlight 200i).

3. RESULTADOS

A continuación, se muestra de manera simplificada cómo se procedería a interpretar el espectro de los pellets procedentes de la carga del buque Toconao (ver un ejemplo en la figura 1).

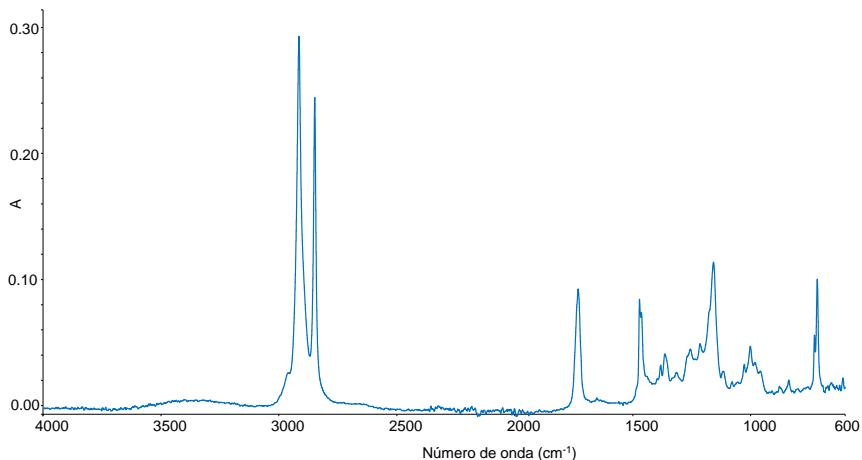


Figura 1: Espectro de un pellet recogido por el grupo QANAP en la costa (Nemiña, Muxía, 5 enero 2024) tras la pérdida de carga del buque Toconao.

En primer lugar se estudia la estructura principal del espectro (es decir, las bandas con mayor intensidad, figura 2A). Se sabe que se trata de un polímero de uso habitual, con lo que se comienza la interpretación de las bandas espectrales (según se resume a continuación) y se propone una primera estructura. Para confirmar esa hipótesis de trabajo se utiliza bibliografía específica⁴ y bases de datos adecuadas⁵ y se comparan las posiciones y formas de las bandas espectrales. De esta manera se logra identificar el material como polietileno. Al superponer el espectro de la muestra con un patrón conocido de polietileno se aprecia una buena coincidencia (figura 2B).

⁴ D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch. *Fundamentos de Química Analítica*. 8a edición. Thomson-Paraninfo 2005

⁵ Base de datos. Perkin Elmer. *Spectrum IR*, v10.6.0.

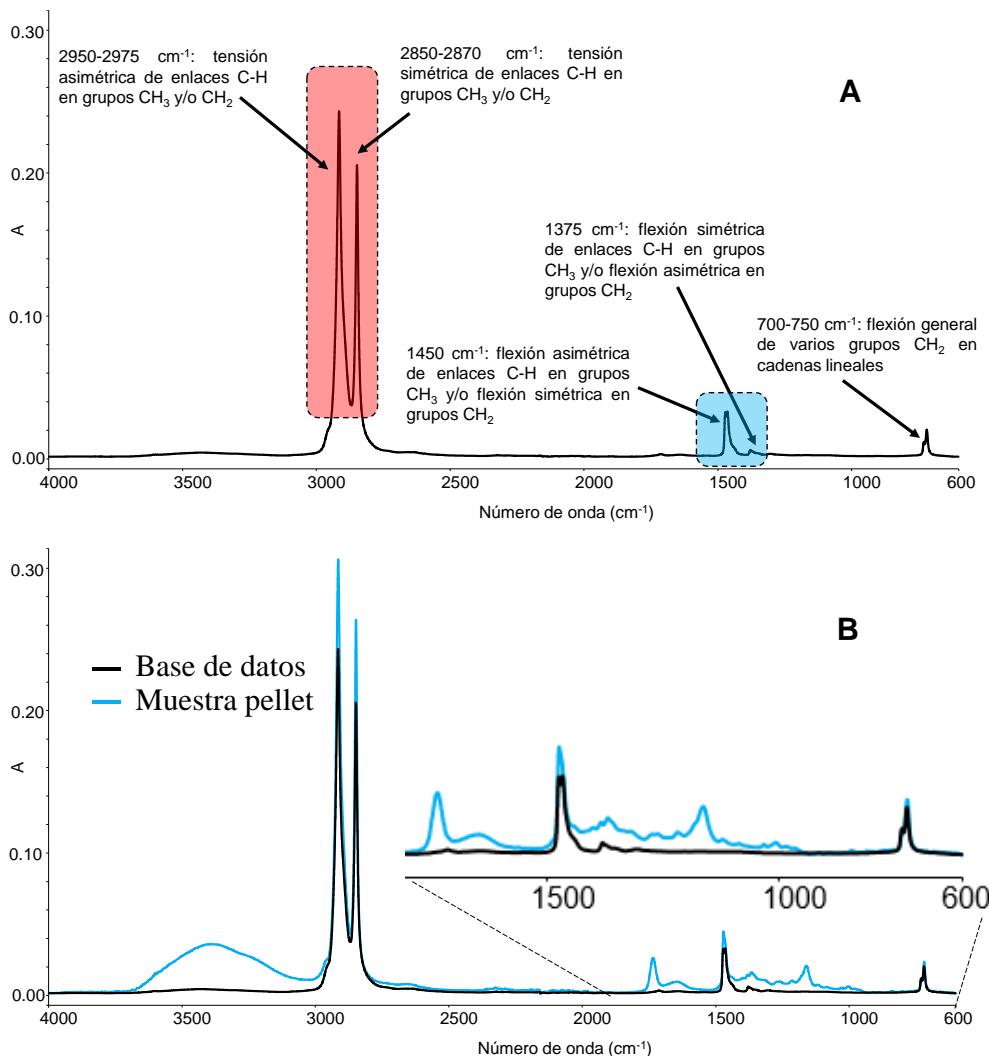


Figura 2: Interpretación del espectro infrarrojo del pellet. A) estructura polimérica principal, B) superposición del espectro del pellet con el patrón de la base de datos (polietileno).

No obstante, es evidente que la superposición no es perfecta y, por tanto, en una segunda fase deben evaluarse las diferencias que se observan en un tramo del espectro (el cual se dibujó ampliado en la figura 2B). La información de que el polímero estaba acompañado de una cantidad relativamente elevada de aditivo (se estimaba en torno a un 10 % en peso) para evitar su degradación por la radiación solar, aporta la clave para interpretar esa zona.



Como todas las informaciones disponibles apuntaban hacia un aditivo frecuente, el Tinuvin 622, el estudio se centró en él. Se trata del *Poli(4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol-alt-1,4-ácido butanodioico)*, figura 3, cuya interpretación somera se indica en la figura 4).

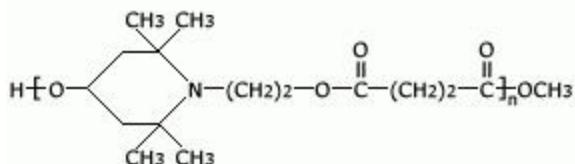


Figura 3. Estructura química del Tinuvin 622; CAS number 65447-77-0.

Una de las dificultades principales en la interpretación del espectro del Tinuvin 622 es la existencia de un número elevado de picos muy próximos y muy poco diferenciados. Eso suele ser indicativo de estructuras moleculares donde algunos grupos de carbono están tri- o tetra-sustituidos, lo cual sucede en esta molécula. De nuevo, el estudio de las bandas espectrales^{6,7} y su comparación con las bases de datos correspondientes confirman la presencia de este aditivo en el pellet bajo estudio.

En efecto, al superponer los espectros de la muestra y de una referencia de Tinuvin 622 se observa una coincidencia casi perfecta en cuanto a la posición de los picos espectrales. Debe destacarse aquí que la intensidad (altura) de los mismos es menor para la muestra ya que la concentración del aditivo es sólo del orden del 10 %, mientras que el espectro de referencia^{8,9} está medido sobre el aditivo puro.

⁶ R.T. Conley. *Espectroscopia infrarroja*. Edit Alhambra, 1979.

⁷ G. Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts. 3rd Edition*. John Wiley and Sons, 2001.

⁸ Nelya Kril. *Infrared Spectroscopy for Masterbatch Characterisation*. Thesis Master of Science Degree in Materials Engineering. Técnico Lisboa, Junio 2022.

⁹ Willey SpectraBase, John Wiley & Sons, Inc. Enero 2024.

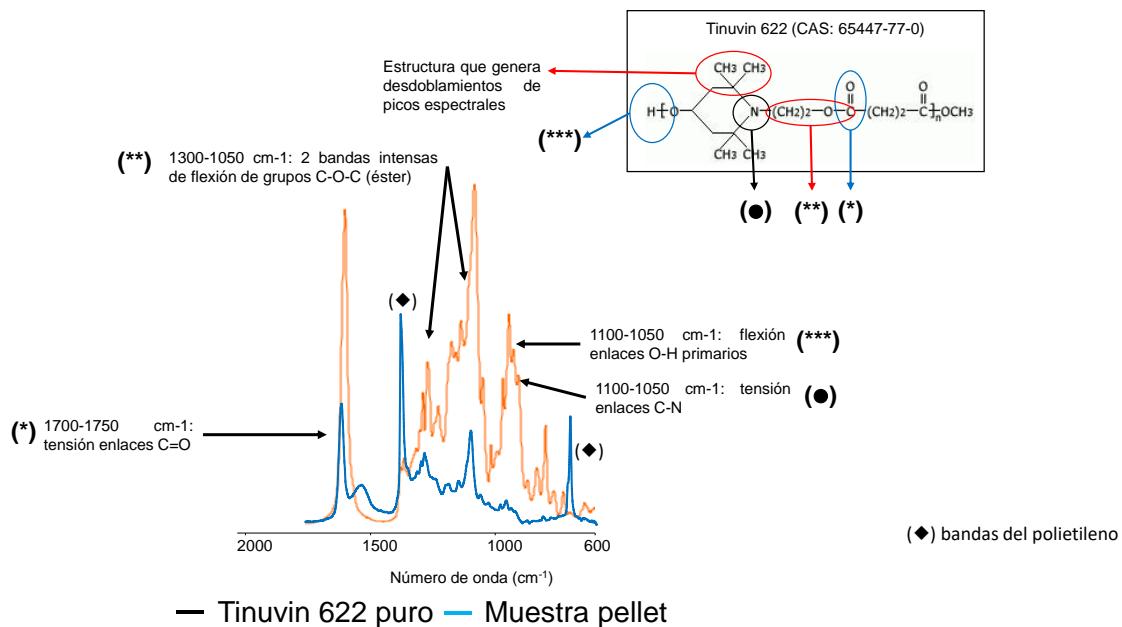


Figura 4: Interpretación química de la zona espectral característica del aditivo Tinuin 622. Se superpone el espectro para el aditivo puro con el espectro de la muestra.

Grupo de Química Analítica Aplicada
Instituto Universitario de Medio Ambiente
Universidade da Coruña
19 de enero de 2024