



INFORME CIENTÍFICO TÉCNICO

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE “*PELLETS*” RECOGIDOS EN LA PLAYA DE NEMIÑA EN MUXÍA (A CORUÑA)

A Coruña, a 10 de enero de 2024

1.- TOMA DE MUESTRA

La toma de muestra de los “*pellets*” (granza) de plástico se ha realizado por miembros del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA)-Grupo de investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP) en la tarde del 05/01/2024 en la playa de Nemiña en Muxía (figura 1).



Figura 1. Imagen de Google Maps con la localización de la playa de Nemiña y fotografías de los “pellets”.

2. METODOLOGÍA ANALÍTICA

La muestra no necesita tratamiento previo alguno y se realiza el análisis directo empleando las siguientes técnicas analíticas. En todos los casos se realizan medidas de, al menos, 10 unidades (pellets).

- Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (Py-GC/MS).
- Termodesorción acoplada a Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (TD-GC/MS).
- Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR).

3. RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados derivados de la caracterización química de los “pellets” analizados.

- a) Se realiza el análisis de la muestra mediante Py-GC/MS, obteniendo el pirograma correspondiente (figura 2). El espectro de masas resultante del pirograma de la muestra se compara con una librería de espectros de polímeros (F-Search v.3.6.3, Frontier Laboratories Ltd.). La identificación de POLIETILENO se establece con una correlación del 99 %.

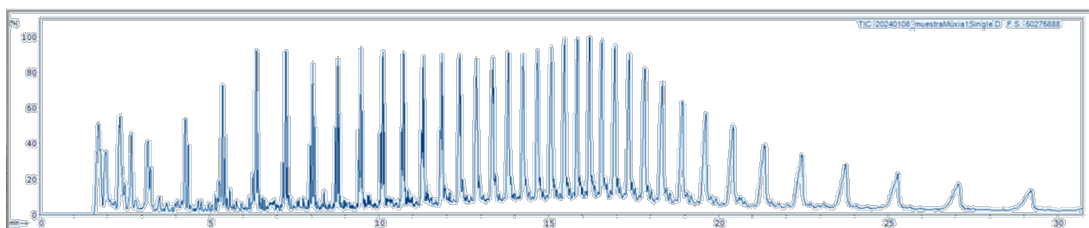


Figura 2. Pirograma (Py-GC/MS) de un pellet de la muestra (en el eje Y se representa la señal relativa (%) y en el eje X se presenta el tiempo (min)).

- b) Se realiza el análisis de la muestra mediante la técnica ATR-FTIR. En esta técnica se compara el espectro registrado con una librería comercial de espectros característicos de polímeros (Perkin-Elmer, v.10.6) y con una base de espectros de polímeros propia, creada por el grupo QANAP. La identificación como POLIETILENO se obtiene con una correlación del 95 % (figura 3).

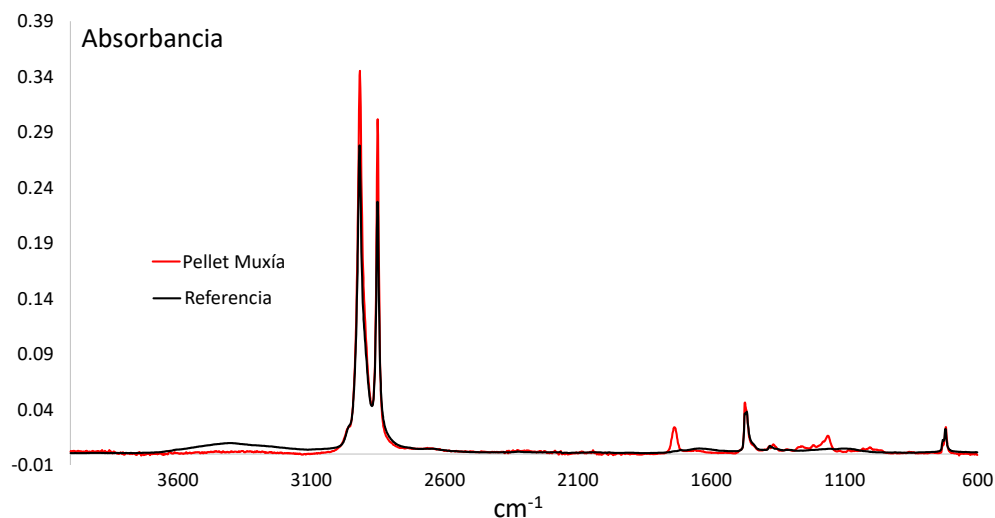


Figura 3. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de un pellet de Nemiña (Muxía). Se superpone el espectro de referencia de la librería comercial de espectros.

- c) Se realiza el análisis de la muestra mediante la técnica TD-GC/MS, para identificar los posibles aditivos químicos presentes en los pellets. Para la identificación se comparan cada uno de los espectros de masas de los picos cromatográficos detectados en la muestra con una librería de espectros de aditivos de plásticos (F-Search v.3.6.3, Frontier Laboratories Ltd., y la librería NIST 17). Para la identificación sólo se han considerado aquellos compuestos en los que se obtiene una correlación mayor al 85 % (figura 4).

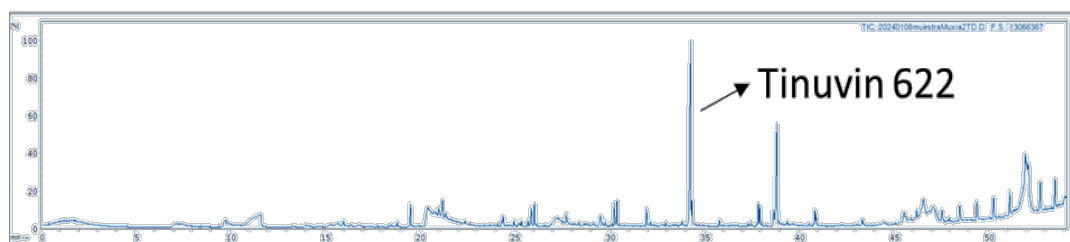


Figura 4. Cromatograma (TD-GC/MS) de pellets provenientes de la muestra de Nemiña (Muxía) (en el eje Y se representa la señal relativa (%) y en el eje X se presenta el tiempo (min)).

El aditivo encontrado en mayor proporción es el *Poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine ethanol-alt-1,4-butanedioic acid)*, denominado comercialmente como **Tinuvin 622** (BASF) (figura 5). Se emplea como fotoestabilizador de base amina (HALS, *Hindered Amine Light Stabilizers*) en la fabricación de plásticos. Su solubilidad en agua es baja (= 1,6 mg/L, a 20 °C), poco soluble.

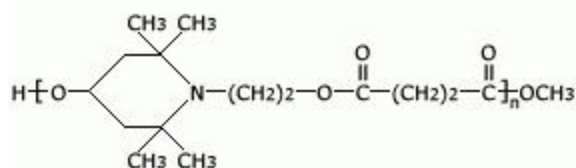


Figura 5. Estructura química del Tinuvin 622; CAS number 65447-77-0.

Dada que la concentración de este aditivo en la matriz polimérica principal (PE) es alta, se hizo un estudio mediante espectrometría infrarroja y se obtuvo una confirmación total de dicho aditivo principal.

Para ello se ha acudido a la interpretación química de las bandas espectrales observadas en la zona de la huella digital, en función de los grupos funcionales del monómero de Tinuvin 622. También se ha confirmado que dichas bandas coinciden con el espectro IR del producto original (Nelya Kril, 2022) ¹, figura 6.

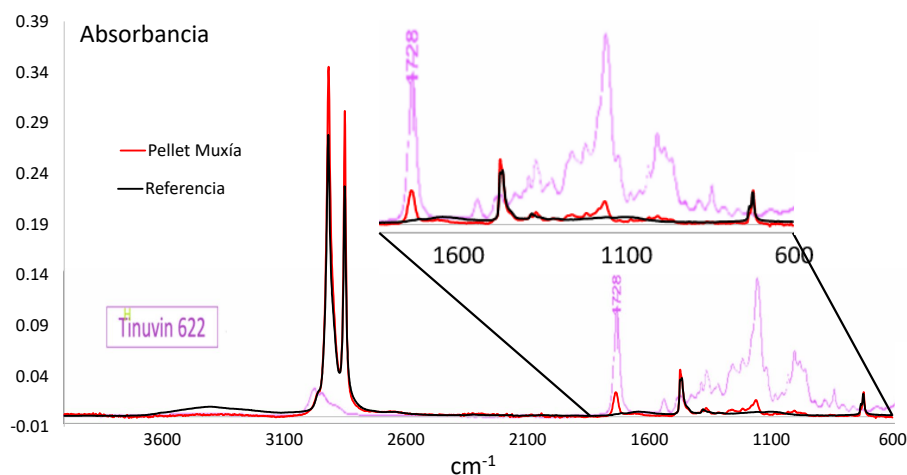


Figura 6. Superposición de los espectros del PE de referencia y de un pellet de la playa de Nemiña (Muxía) y del espectro de referencia del Tinuvin 622 ⁽¹⁾.

¹ Nelya Kril. *Infrared Spectroscopy for Masterbatch Characterisation*. Thesis Master of Science Degree in Materials Engineering. Técnico Lisboa, Junio 2022.

Se han identificado, en menor proporción, otros fotoestabilizadores de base amina (HALS):

- 2,2,6,6-Tetramethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine. Nombre comercial: Tinuvin 123 (BASF).
- 2,4-Di-tert-butylphenol. Nombre comercial: Tinuvin 120 (BASF), Sumisorb 400 (Sumitomo Chemical), Seesorb 712, Chemisorb 112 (Shipro Kasei Kaisha), UV-Check AM-340 (Valtris).
- Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate. Nombre comercial: Sanol LS 770 (Sankyo), ADK STAB LA-77, Mark LA-77 (Adeka), Tomisorb 77 (Mitsubishi Chemical), Tinuvin 770 (BASF).

Además, se han detectado otros compuestos empleados como aditivos químicos en la industria del plástico:

- 4-Methylbenzyl alcohol.
- Dimethyl succinate.
- Succinic acid anhydride.
- 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol.
- 2-Undecanone (y otras cetonas alifáticas).
- 4-tert-Octylphenol
- Calcium stearate.
- Methyl palmitate.
- Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate. Nombre comercial: Irganox 259 (BASF).
- Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 1-[2-[3-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]ethyl]-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl ester. Nombre comercial: Sanol LS 2626 (Sankyo).
- Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate. Nombre comercial: Irgafos 168(BASF), Sumilizer P-16(Sumitomo Chemical), ADK STAB AO-2112 (Adeka), JP-650 (Johoku Chemical), Alkanox 240 (Addivant).