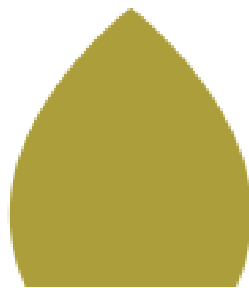




Technological Centre

Análisis de granza polimérica entregada por Consellería de Medioambiente de la Xunta de Galicia

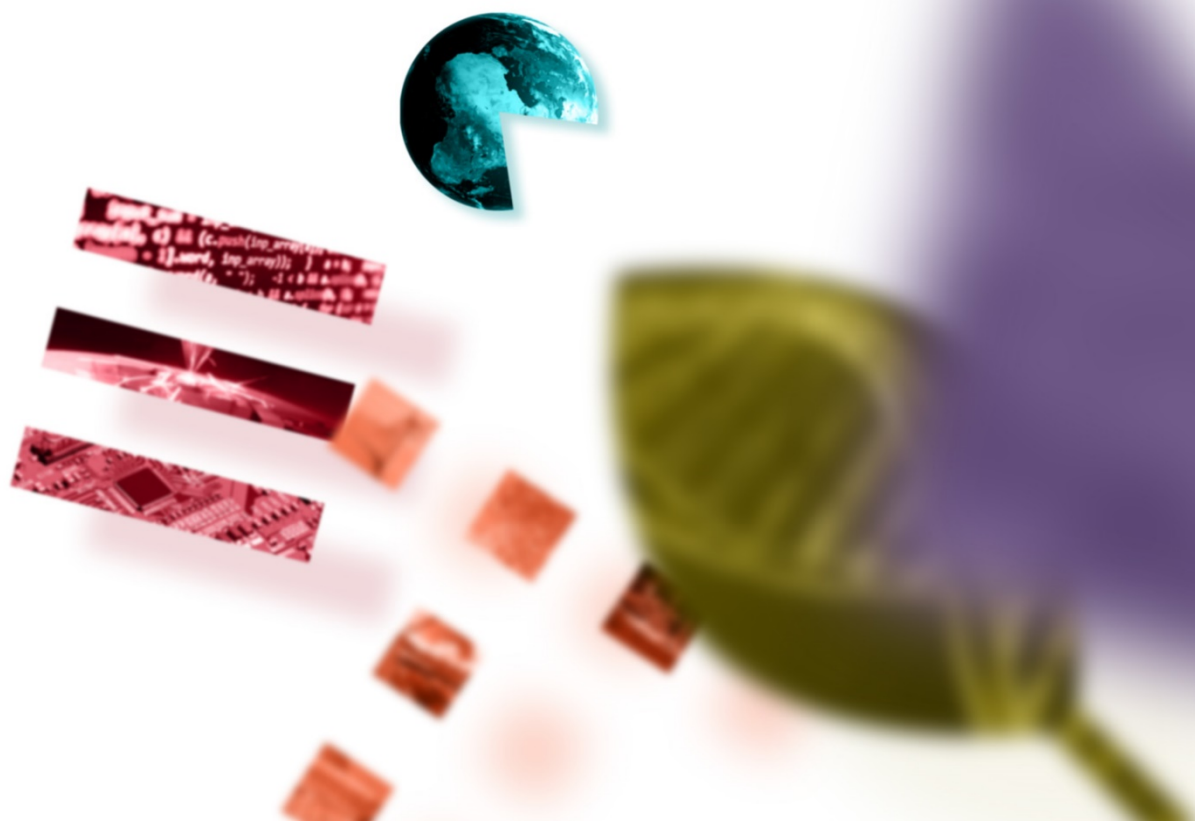
13/01/2024



CONFIDENCIAL

Contenido

1. Introducción.....	3
2. Actividades.....	5
2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	5
2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	8
2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).....	10
2.4. Determinación de aditivos poliméricos por extracción MAE+HPLC-UV/Vis, +FIA-MS y +espectrofotometría UV/Vis.....	12
2.5. Determinación de contenido en metales con digestiones ácidas de la muestra en microondas MAE+ICP-MS.	24
3. Conclusiones.....	26



1. Introducción

En este documento se recogen los resultados de los trabajos experimentales solicitados por la Consellería de Medio Ambiente de la Xunta de Galicia para la obtención de la composición de la granza polimérica presente en las costas gallegas y recibida el día 5/01/2024 en las instalaciones de CETIM.



Figura 1. Granza recibida

Dicho organismo, días posteriores, también proporcionó a CETIM 4 documentos relativos a fichas técnicas y de seguridad (en cumplimiento con la Regulación (EC) No. 1907/2006¹), así como certificados de cumplimiento con la Regulación Europea nº 10/2011² del fabricante del material. En dichos documentos se presenta información sobre la composición que posee el producto objetivo. En la Tabla 1 se presentan los componentes de la granza de polietileno aditivada (Masterbatch) que aparecen en los diferentes documentos entregados. Adicionalmente, se incluye una descripción de la estructura e información técnica de cada uno de ellos realizada por CETIM.

Con el fin de conocer de forma experimental la composición de la granza polimérica objetivo se han llevado a cabo las siguientes técnicas de caracterización:

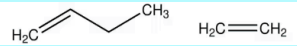
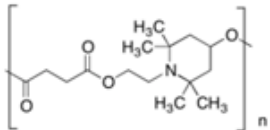
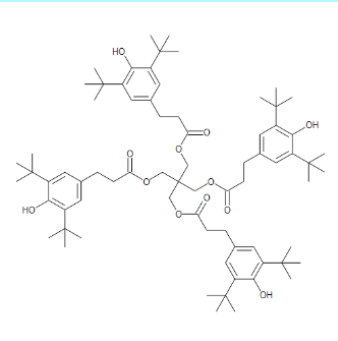
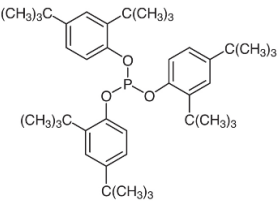
- Espectroscopía FTIR. Técnica utilizada para conocer el tipo de polímero y presencia de bandas características de aditivos.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Técnica utilizada para conocer el tipo de polímero, complementando al FTIR.
- Análisis termogravimétrico (TGA). Técnica utilizada para conocer el % de aditivación de la Masterbatch.
- Extracción MAE+HPLC-UV/Vis, +FIA-MS y +espectrofotometría UV/Vis. Técnicas utilizadas para conocer el tipo de aditivos y concentración de los mismos en la muestra de interés, realizadas en paralelo de forma complementaria para tener información contrastada.
- Digestiones ácidas de la muestra en microondas MAE+ICP-MS. Técnica utilizada para conocer la presencia de metales en la muestra.

Entre todos los resultados obtenidos en cada una de las técnicas, analizados de forma individual y complementaria, CETIM ha establecido unas conclusiones que se ponen de manifiesto al final del documento.

¹ Reglamento (CE) n o 1907/2006, 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH)

² Reglamento (UE) No 10/2011, 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (Texto pertinente a efectos del EEE)

Tabla 1. Información técnica de cada componente (presentado en las fichas técnicas, de seguridad y conformidad) de la granza polimérica encontrada en las costas gallegas (UV 9000)

Componentes del material / Nombre convencional y estructura	Nº CAS	[] (%)	Información técnica
Poly(ethylene-co-1-butene) / LLDPE 	25087-34-7	88-90	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un significativo número de ramificaciones cortas, hechas por copolimerización de etileno con poliolefinas más largas (buteno). Presenta propiedades superiores a las de un PE convencional de similar índice de fluencia y densidad: mayor rigidez, buena resistencia a bajas temperaturas, excepcional brillo y reducido alabeo. Usos: Artículos de bazar, juguetes, recipientes para alimento, base para Masterbatch. Permitido su uso para artículos/envases destinados a entrar en contacto con alimentos.
Poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine ethanol-alt-1,4-butanedioic acid) / Tinuvin 622 	65447-77-0	10-13	Estabilizador de luz de amina impedida (HALS, siglas en inglés) convencional para aplicaciones plásticas que requieren baja volatilidad y migración mínima, debido a su estructura oligomérica con alto peso molecular. Eficaz también como antioxidante y contribuye significativamente a la estabilidad térmica a largo plazo de poliolefinas. Permitido su uso para artículos/envases destinados a entrar en contacto con alimentos con límite de migración específica (LME=30 mg/Kg) ² .
Pentaerythritol Tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] / Irganox 1010 	6683-19-8	Max. 0,07	Antioxidante primario fenólico estéricamente impedido. Proporciona protección contra la degradación termooxidativa, alta resistencia a la extracción y baja volatilidad. Utilizado en polímeros y adhesivos. Permitido su uso para artículos/envases destinados a entrar en contacto con alimentos ² .
Phosphorous acid, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) ester / Irgafos 168 	31570-04-4	Max. 0,13	Es un estabilizador de procesamiento de fosfito hidrolíticamente estable. Como antioxidante secundario, reacciona durante el procesamiento con hidroperóxidos formados por la autooxidación de polímeros, evitando la degradación inducida durante el procesado y extendiendo el rendimiento de los antioxidantes primarios (actúan durante el tiempo de vida/uso del polímero). Permitido su uso para artículos/envases destinados a entrar en contacto con alimentos ² .

2. Actividades

2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Descripción del método utilizado

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usa energía del infrarrojo medio modulada para analizar una muestra. El equipo utiliza una fuente de luz infrarroja que atraviesa la muestra y llega a un detector, el cual mide con precisión la cantidad de luz absorbida por la muestra. La luz infrarroja se absorbe a frecuencias específicas directamente relacionadas con las energías de enlace vibratorio interatómico de la molécula. Cuando la energía de enlace vibratorio y la luz infrarroja media son equivalentes, el enlace puede absorber dicha energía. Esta absorción crea una huella espectral única que se utiliza para identificar la estructura molecular de la muestra.

Para la caracterización de la grana polimérica se realizó un ensayo cualitativo de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier mediante reflexión total atenuada (FTIR-ATR). Para la realización de este ensayo se empleó un espectrómetro Jasco FTIR-6X con ATR PRO ONE que recoge espectros a una resolución de 4 cm^{-1} , en modo absorbancia, en un rango de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

Resultados y discusión

Espectro FTIR de muestras comerciales de polietileno de alta (HDPE) y de baja densidad (LLDPE)

Se realizaron espectros FTIR de muestras de polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE) de muestras comerciales.

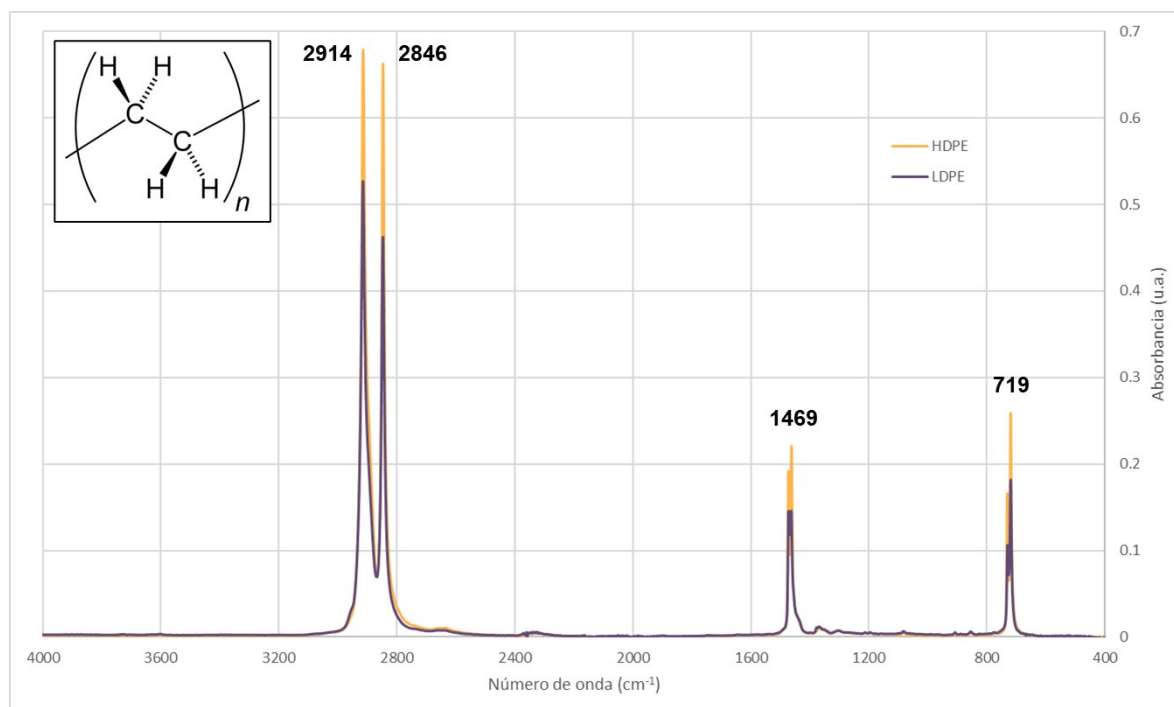


Figura 2. Espectro FTIR del polietileno comercial de baja densidad

En los espectros FTIR de los productos comerciales se observaron las bandas típicas asociadas a una muestra de polietileno:

- A 719 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad que se corresponde con la flexión del grupo CH_2 , concretamente con el movimiento de balanceo en el plano del grupo H-C-H.

- A 1469 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad asociada con el estiramiento de los enlaces C-C.
- A 2846 cm^{-1} se observa una banda intensa que corresponde con el estiramiento simétrico de los enlaces C-H del grupo CH_2 .
- A 2914 cm^{-1} se observa una banda intensa asociada con el estiramiento asimétrico de la tensión C-H del grupo CH_2 .

Adicionalmente se observó una banda muy poco intensa a 1367 cm^{-1} que podría corresponder con vibraciones del grupo CH_3 . Esta banda es de especial utilidad a la hora de determinar si el espectro corresponde con un polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), ya que esta banda solo aparece en polietileno de baja densidad en donde existe una mayor cantidad de grupos CH_3 . En este caso, la banda no es lo suficientemente intensa en ninguno de los dos espectros para tomarla en consideración a la hora de discernir entre HDPE y LDPE.

A continuación, se recoge el espectro FTIR de la granza recibida:

Espectro FTIR de la granza recibida

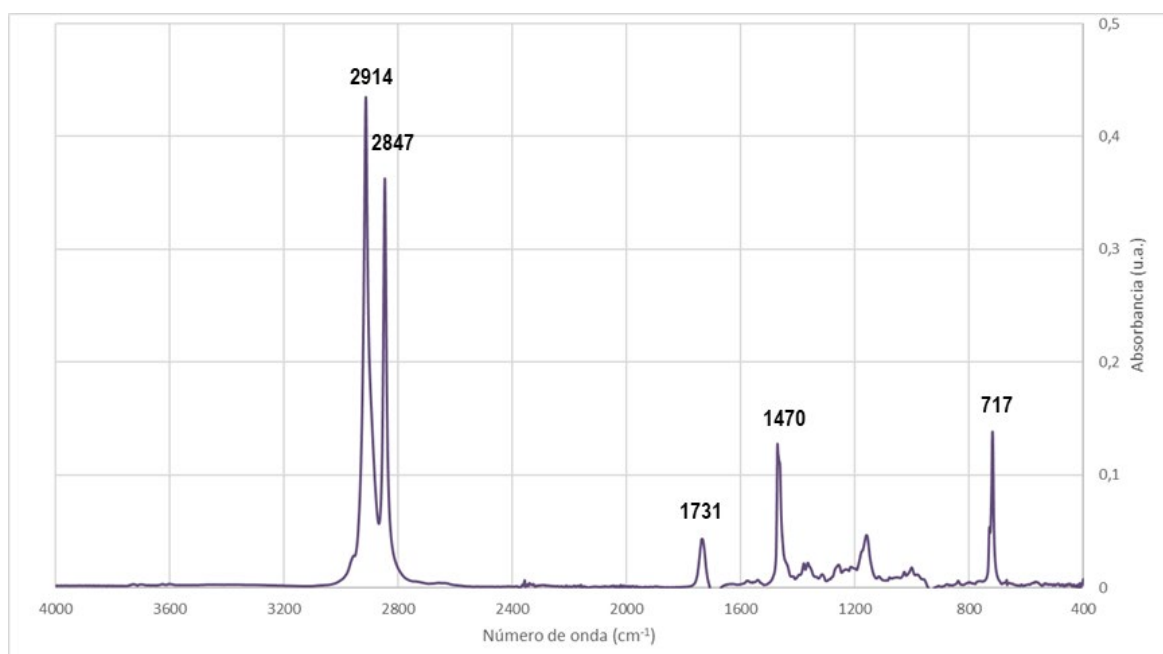


Figura 3. Espectro FTIR de la granza recibida

En el espectro FTIR de la muestra se observaron las bandas típicas que concuerdan con los espectros FTIR de polietileno:

- A 717 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad que podría corresponder con la flexión del grupo CH_2 , concretamente con el movimiento de balanceo en el plano del grupo H-C-H.
- A 1470 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad que podría corresponder con el estiramiento de los enlaces C-C.
- A 2847 cm^{-1} se observa una banda intensa que podría corresponder con el estiramiento simétrico de los enlaces C-H del grupo CH_2 .
- A 2914 cm^{-1} se observa una banda intensa que podría corresponder con el estiramiento asimétrico de la tensión C-H del grupo CH_2 .

Se concluye que el tipo de polímero relativo a la muestra objetivo es polietileno.

Adicionalmente entre la banda a 717 cm^{-1} y la banda a 1470 cm^{-1} se observa un **conjunto de bandas** que indican la presencia de aditivos. A 1731 cm^{-1} también se observa una banda de baja intensidad que también podría indicar esta hipótesis. A través de una comparación con espectros de aditivos encontrados en la bibliografía³, todas estas bandas que no pertenecen a polietileno, parecen presentar un perfil similar al que presentan algunos aditivos estabilizantes a la luz ultravioleta, en concreto, al que presentan algunos estabilizantes a la radiación ultravioleta conocidos como HALS (*hindered amines light stabilizers*).

A continuación, se muestra el espectro FTIR del aditivo comercial estabilizante a la radiación ultravioleta Tinuvin 622 (indicado por el fabricante en su composición), un HALS que presenta un perfil FTIR que coincide con la banda 1731 cm^{-1} y franja de bandas comprendidas entre 717 y 1470 cm^{-1} , no identificadas.

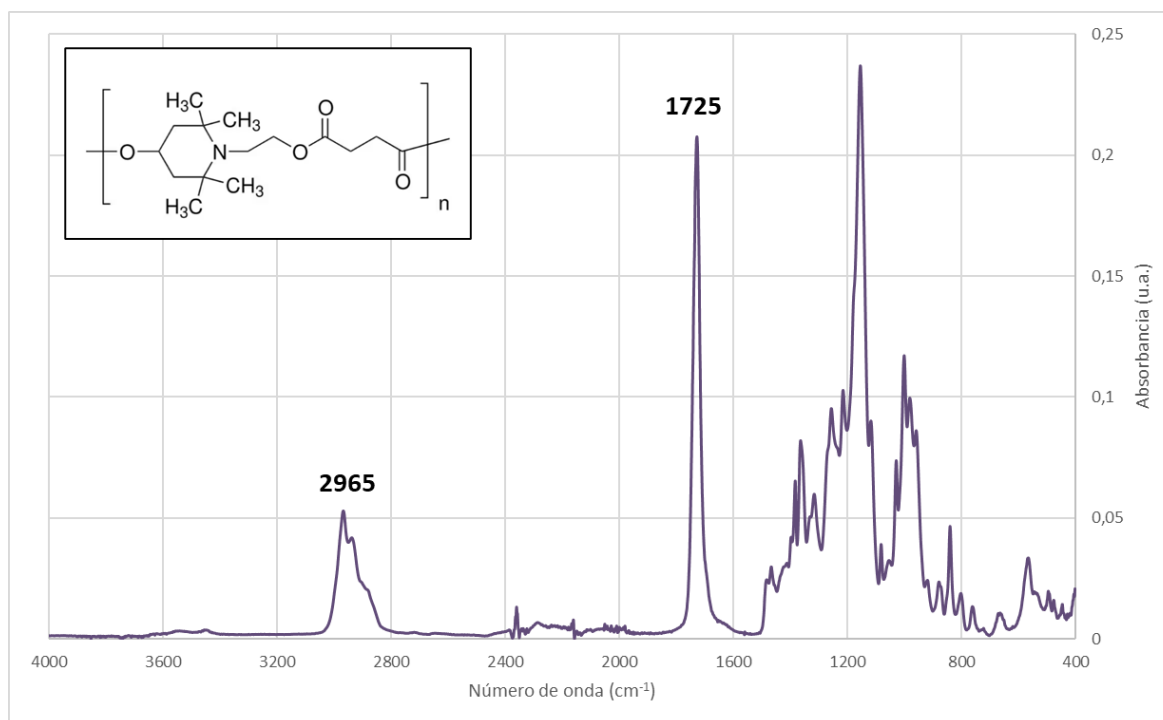


Figura 4. Espectro FTIR de un estabilizante a la radiación ultravioleta Tinuvin 622

En el espectro se observan bandas por debajo de 3000 cm^{-1} que podrían corresponder con tensiones C-H y una banda intensa a 1725 cm^{-1} que coincide con la tensión C=O. Por debajo de 1600 cm^{-1} hay un grupo de bandas que podrían estar asociadas con tensiones C-C, C-N y C-O.

A continuación, se muestran solapados los espectros FTIR de la muestra y del aditivo comercial Tinuvin 622 en donde se pueden observar las similitudes entre ambos espectros.

³ Kril, Nelya. Infrared Spectroscopy for Masterbatch Characterisation. Instituto Superior Técnico, Universidad de Lisboa.

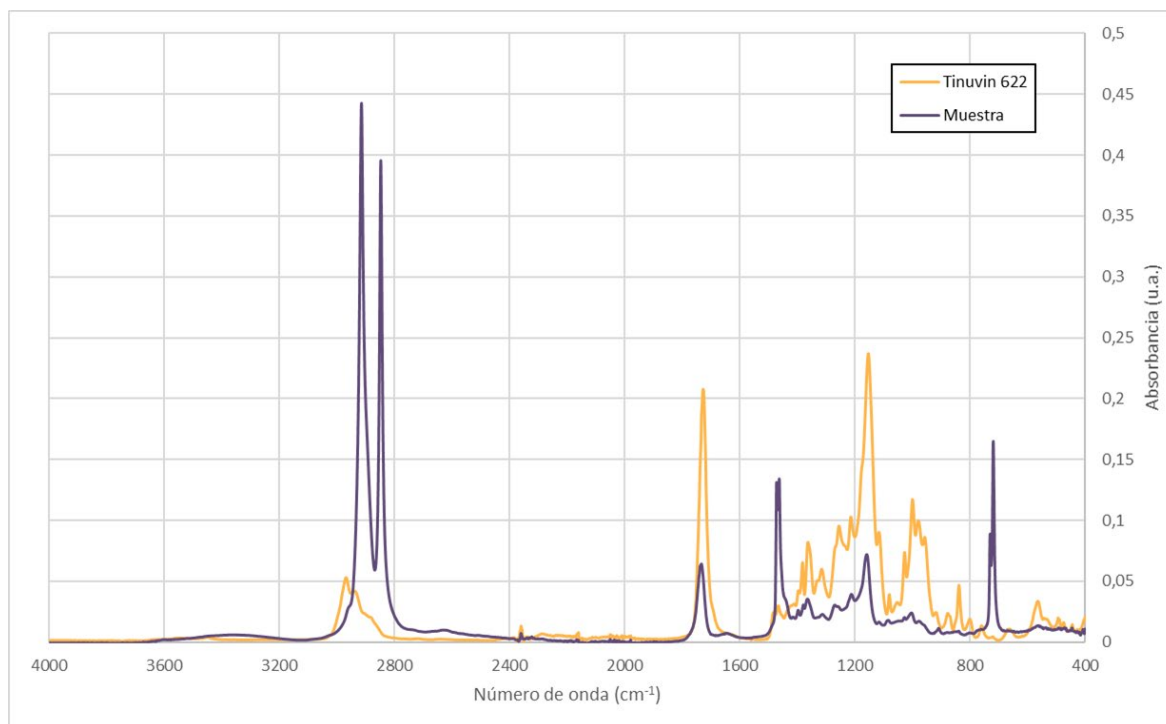


Figura 5. Espectro FTIR solapados: muestra (morado) y Tinuvin 622 (amarillo)

De los ensayos de FTIR, se concluye que hay indicios de que el aditivo mayoritario del PE puede tratarse del Tinuvin 622, debido a las similitudes de las bandas encontradas.

Para conocer con mayor precisión el tipo de polietileno (HDPE o LDPE) presente en la granza recibida se plantean ensayos de DSC.

2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Descripción del método utilizado

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termo analítica que mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura. La identificación de las temperaturas a las que ocurren estas transiciones y su entalpía permiten determinar el tipo de muestra y son una evidencia más a la hora de realizar su correcta identificación.

El equipo empleado para llevar a cabo la calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue un calorímetro diferencial de barrido de la casa comercial TA Instruments, modelo Q2000. El programa empleado en el análisis calorimétrico de la muestra fue el siguiente:

- Primer calentamiento: de -40°C a 250°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Isotherma 3 min.
- Enfriamiento: de 250°C a -40°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Isotherma 3 min.
- Segundo calentamiento: de -40°C a 250°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Atmósfera: flujo de nitrógeno de $60\text{ mL}/\text{min}$.

Resultados y discusión

A continuación, se muestra un gráfico en el que se representan los diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento a los que se somete la granza recibida, una muestra comercial de polietileno línea de baja densidad (LLDPE) y una muestra comercial de polietileno de alta densidad (HDPE).

DSC de polietileno de alta densidad (HDPE)

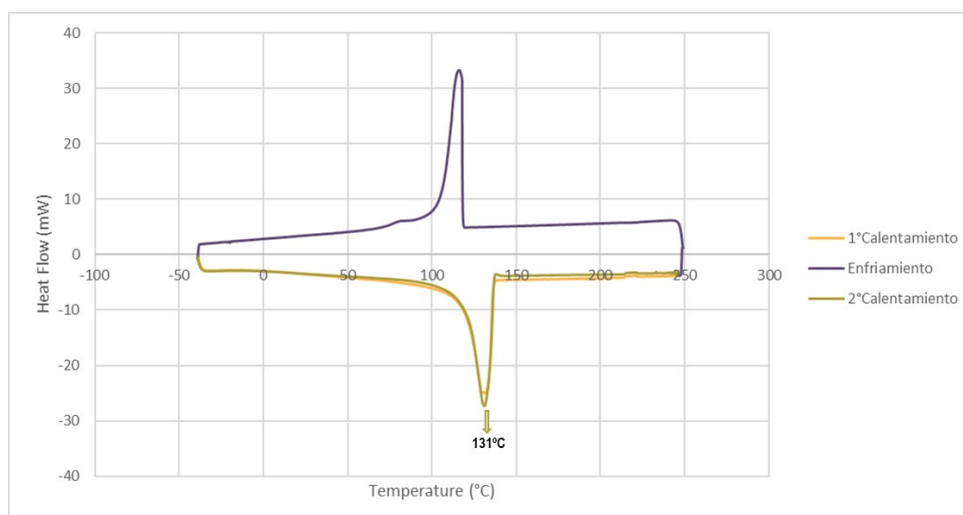


Figura 6. Curva de DSC de polietileno de alta densidad (HDPE)

Se realizó un primer ciclo de calentamiento que sirve para realizar un borrado de la historia térmica de la muestra. En el segundo ciclo de calentamiento de la muestra de polietileno de alta densidad (HDPE), se ve un pico exotérmico a 131°C que corresponde con la temperatura de fusión del polímero. En el ciclo de enfriamiento se observa un pico exotérmico de cristalización a 117°C.

DSC de polietileno lineal de baja densidad comercial (LLDPE)

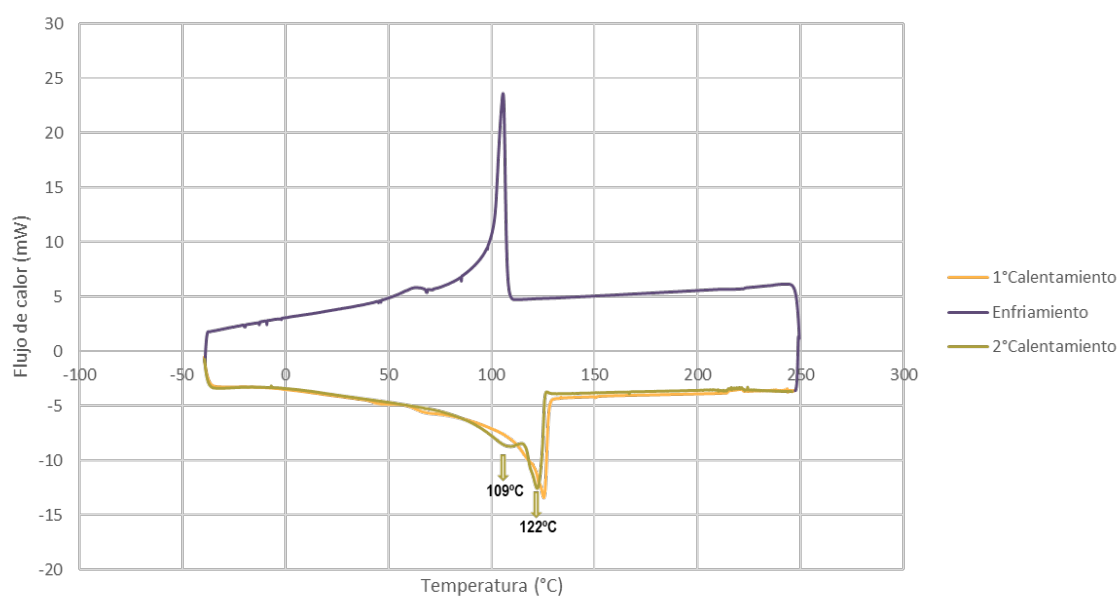


Figura 7 Curvas de DSC de polietileno lineal de baja densidad comercial (LLDPE)

En el segundo ciclo de calentamiento de la muestra de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comercial se observan dos picos endotérmicos a 109°C y 122°C que corresponden a las temperaturas de fusión. En el ciclo de enfriamiento se observan dos picos exotérmicos de cristalización a 65°C y 106°C.

DSC de la granza recibida

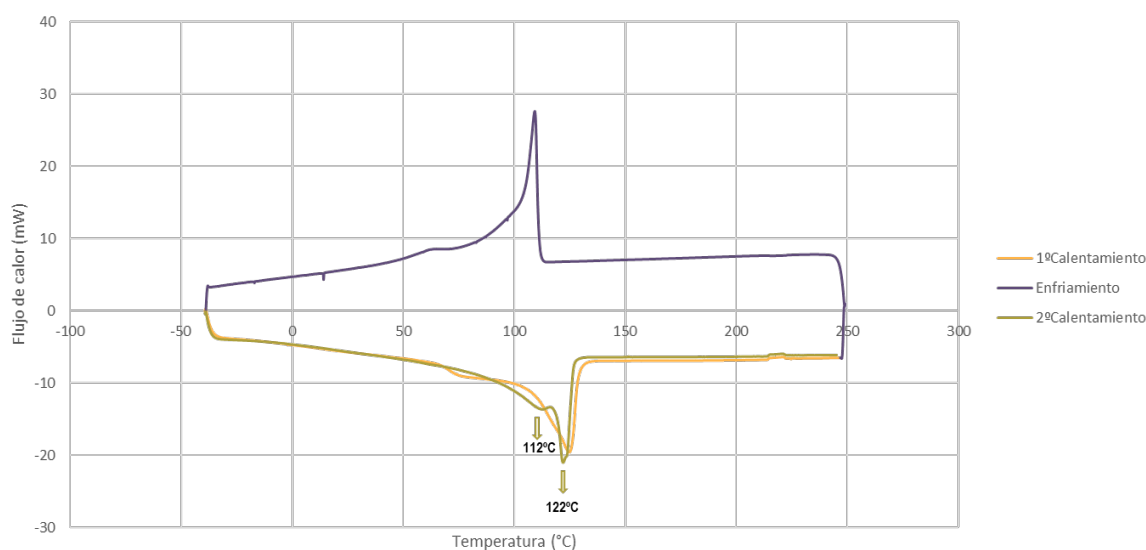


Figura 8 Curva de DSC de la granza recibida

En el segundo ciclo de calentamiento se pueden observar dos picos endotérmicos a 112°C y a 122°C, estos picos pueden asociarse con las temperaturas de fusión del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En el enfriamiento se ven dos picos exotérmicos de cristalización a 64°C y 109°C.

Las curvas de DSC de la muestra a analizar presenta mayores similitudes con la muestra de LLDPE comercial que con la de HDPE comercial.

El perfil de la curva de DSC son coincidentes con los presentados en bibliografía con un poli (etileno-co-1-buteno)⁴.

Por las técnicas de FTIR y DSC se concluye que el tipo de polietileno detectado corresponde al establecido por el fabricante (poli (etileno-co-1-buteno), y con evidencias notables de la presencia del aditivo Tinuvin 622 en la muestra (por espectro FTIR).

Adicionalmente se plantearon ensayos TGA, con el fin de poder determinar de forma aproximada el porcentaje de aditivación en la muestra.

2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Descripción del método utilizado

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) permite analizar cómo cambian las propiedades de un material (masa) en función de la temperatura y, por lo tanto, permite cuantificar las temperaturas de descomposición de los diferentes materiales, así como los residuos que quedan al final del proceso térmico en una atmósfera controlada.

⁴ Tesis doctoral. A. Grafiá. Desarrollo de películas con Propiedades Predeterminadas por Modificación superficial de poliolefinas. Bahía Blanca. Argentina.

Para llevar a cabo este análisis, se empleó un equipo de TGA modelo TA Instruments Q500 con un diseño de balance vertical, integrado con una purga horizontal de gas, lo que proporciona una mayor sensibilidad y resolución, así como una óptima interacción entre la muestra y la atmósfera.

El programa térmico empleado para ambas muestras es el siguiente:

- Temperatura de inicio: temperatura ambiente
- Temperatura final: 700°C
- Velocidad de calentamiento: 10°C/min
- Atmosfera: Flujo de nitrógeno en la balanza 40mL/min y en la muestra 60mL/min

A continuación, se muestran los TGA de la muestra comercial de LLDPE y de la granza recibida.

Resultados y discusión

TGA de la muestra comercial de LLDPE

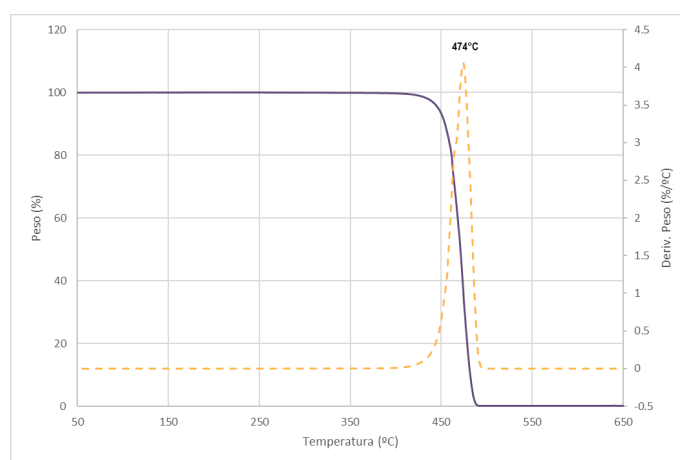


Figura 9 Termograma de la muestra comercial de LLDPE

En el termograma de la muestra comercial de LLDPE se observa una única caída del 100% de la muestra con una ratio máxima de temperatura de 474°C.

TGA de la granza recibida

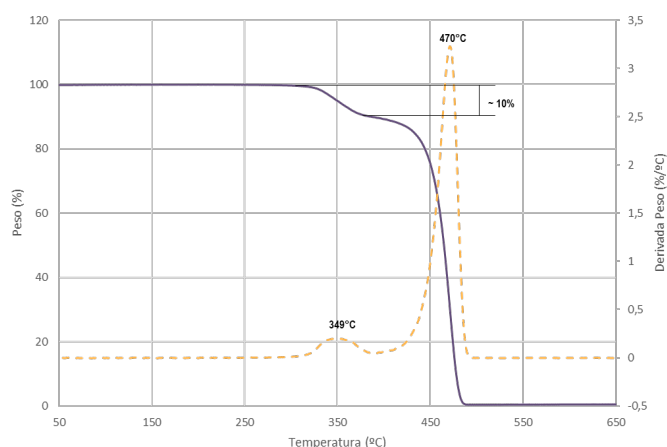


Figura 10 Termograma de la granza recibida

En el análisis termogravimétrico de esta muestra, se pueden observar dos caídas diferenciadas (línea morada). Existe una primera caída, con una pérdida de masa aproximada del 10% a una temperatura de

349°C, puede corresponder a la degradación de aditivos presentes en la muestra (cercano al perfil de TGA de la ficha técnica de Ciba del aditivo⁵). Una segunda caída, con una pérdida de masa aproximada del 90% cuya ratio máxima se sitúa a 470°C puede corresponder al LLDPE presente en la granza recibida.

Comparando las dos graficas se demuestra que la caída de mayor magnitud corresponde al LLDPE.

Con la técnica de TGA se concluye que el contenido en aditivos está en torno al 10 %.

Con el sumatorio de técnicas de DSC, FTIR y TGA se puede concluir que se trata del polietileno lineal de baja densidad con un 10 % aprox. de aditivo. A su vez, la técnica de FTIR perfila la presencia protagonista del Tinuvin 622 en la aditivación de la MasterBatch. Dichas conclusiones son coincidentes con lo establecido en las fichas técnicas del producto.

Con el fin de conocer con mayor exactitud y fiabilidad el contenido de aditivos (Aditivos presentados por el fabricante: Tabla 1) y/o la posible presencia de metales en la muestra objetivo, se llevaron a cabo ensayos adicionales analíticos de determinación de composición (extracción con orgánicos (para aditivos) con determinación por HPLC-UV/Vis, FIA-MS y espectrofotometría UV/Vis y digestión (para metales) por MAE con determinación por ICP-MS.

2.4. Determinación de aditivos poliméricos por extracción MAE+HPLC-UV/Vis, +FIA-MS y +espectrofotometría UV/Vis.

Descripción del método utilizado

La extracción asistida por microondas (MAE) se basa en la irradiación de ondas microondas causando el movimiento de las moléculas por migración de iones y rotación de dipolos que contribuyen a un incremento de la temperatura lo que facilita la difusión de compuestos desde la matriz al disolvente. La disolución del compendio de sustancias extraídas, se pueden determinar con métodos de separación cromatografía para la detección de cada analito extraído por separado y diferentes sistemas de detección. Los sistemas de detección planteados fueron detección UV/Vis y espectrometría de masas cuadrupolo-tiempo de vuelo (Q-TOF) en modo FIA-MS/MS (con mayor sensibilidad y alta especificidad en la detección vs UV/Vis, siendo muy útil para la elucidación de estructuras).

El equipo utilizado para hacer las extracciones de los aditivos poliméricos de la granza de interés fue un sistema microondas de laboratorio Millestone ETHOS 1 (Sorisdè, Italia) equipado con carrusel de 12 bombas.

Para la determinación cromatográfica de aditivos poliméricos (presente en la extracción con orgánicos) se ha utilizado dos cromatógrafos y un espectrofotómetro UV/Vis:

- HPLC-UV/Vis: HPLC Agilent 1260 Infinity II + Diode Array Detector
- LC/Q-TOF: cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 Infinity II acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo Agilent 6546 LC/Q-TOF
- Espectrofotómetro UV/Vis: espectrofotómetro JASCO V-750

Extracción MAE en diclorometano:

Se han llevado a cabo las extracciones por triplicado para la muestra, por duplicado para los blancos (LLDPE sin aditivos) y para el medio de disolución.

⁵ TINUVIN_622.doc (foilfeed.com)

Tabla 2. Nomenclatura de muestras extraídas

Muestra 1	Granza de interés
Muestra 2	Granza de interés
Muestra 3	Granza de interés
Muestra 4	Blanco LLDPE
Muestra 5	Blanco LLDPE
Muestra 6	Blanco disolvente
Muestra 7	Blanco disolvente

Condiciones de extracción: 1 g muestra + 20 mL de diclorometano; 15 minutos a 60 °C tras rampa de calentamiento de 2 min.

Tras la extracción de microondas, el disolvente se recogió sin filtración en un bote de vidrio. Se utilizó además una pequeña cantidad adicional de diclorometano para lavar la bomba de extracción, que se añade también al bote correspondiente. Dichos extractos se rotaevaporaron a 200 mbar y 30°C hasta última gota para nueva redisolución (proceso aplicado para cambiar el medio de disolución por incompatibilidad del diclorometano con las columnas cromatográficas seleccionadas).

El disolvente de redisolución se eligió en función de pruebas de solubilidad testándose diferentes solventes teniendo en cuenta fichas técnicas de aditivos y bibliografía, debido a los problemas de solubilidad reportados y encontrados del Tinuvin 622 con ACN y MeOH. Disolventes testados: ACN, MeOH, THF y tolueno. Los mejores resultados se obtuvieron con tolueno y THF, seleccionándose el THF por mejor compatibilidad con los sistemas cromatográficos escogidos. Por lo tanto, 10 mL de THF fue el volumen seleccionado para la redisolución. Dicha disolución fue diluida en ACN en algunos casos, dependiendo del método cromatográfico utilizado.

Para poder poner a punto los métodos cromatográficos se emplearon los tres compuestos comerciales de interés: Tinuvin 622, Irganox 1010 e Irgafos 168 (Specialty Chemicals (Basel, Switzerland)). A partir de los mismos, se han prepararon disoluciones madre de 1000 ppm en THF, y con éstas, disoluciones patrón a diferentes concentraciones de cada aditivo en ACN.

Para el método espectrofotométrico, las disoluciones patrón fueron realizadas en THF a partir de las disoluciones madre de 1000 ppm.

Para el caso de la determinación cromatográfica HPLC-UV/Vis y de la espectrofotométrica, se construyeron rectas de calibrado para poder cuantificar el contenido de los tres aditivos en muestra.

Métodos cromatográficos por HPLC-UV/Vis

Se optimizaron dos métodos cromatográficos:

- Determinación del Tinuvin 622
- Determinación del Irganox 1010 e Irgafos 168

Ambos fueron métodos cromatográficos con columnas C18 en fase reversa, con diferentes fases móviles y gradientes, basándose en bibliografía⁶.

⁶ R. Noguero-Cal. Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación del contenido y de la migración a saliva de aditivos de juguetes de plástico. Tesis Doctoral. 2010. Universidade de A Coruña

Métodos cromatográficos por FIA-MS

El análisis fue llevado a cabo mediante inyección directa acoplada a espectrometría de masas con fase orgánica + fase acuosa (90 % ACN-10 % ACN) y electrospray positivo, y en modo "TARGET MS-MS". Con full scan de cada patrón individual de cada aditivo se obtuvieron los espectros de masas y de los mismos se seleccionaron las masas más intensas, sacando en modo MS/MS cada uno de los patrones individuales y muestras de interés.

Método espectrofotométrico por UV/Vis

El análisis fue llevado a cabo en modo Scan con adquisición de señal entre 190 – 400 nm y procesamiento de señales a 237 nm, 270 nm y 277 nm (según el compuesto evaluado).

Resultados y discusión

MAE+HPLC-UV/Vis

La identificación de los compuestos objeto de estudio ha sido llevada a cabo en base a retención cromatográfica y espectro de absorción UV-Vis de pico. Se han empleado dos metodologías cromatográficas para la identificación y cuantificación separada de los diferentes compuestos en evaluación.

Tinuvín 622

A continuación, se muestran los cromatogramas y los resultados para los compuestos en estudio.

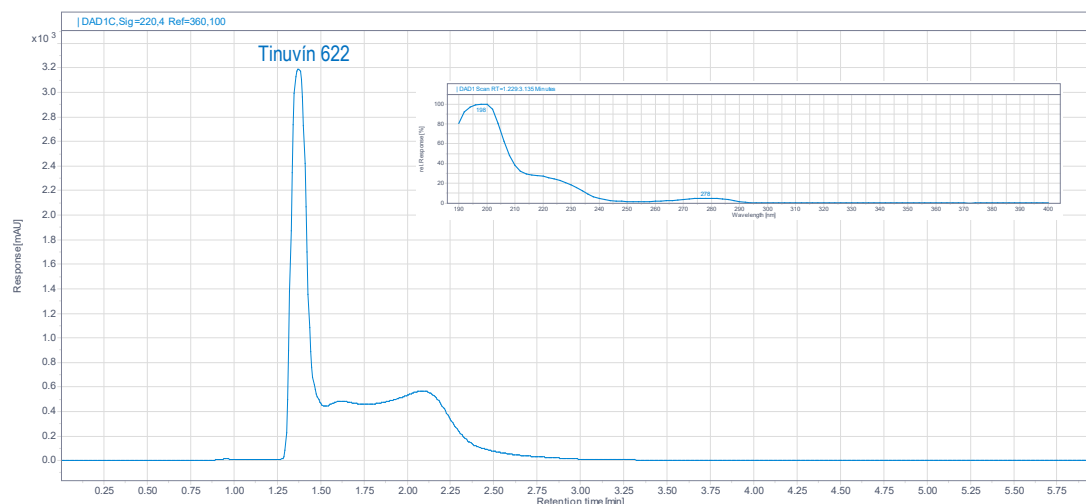


Figura 11. Cromatograma ejemplo para patrón de Tinuvín 622

El Tinuvín 622 es el único compuesto identificado mediante la presente metodología cromatográfica (Irganox 1010 e Irgafos 168 no muestran señal cromatográfica).

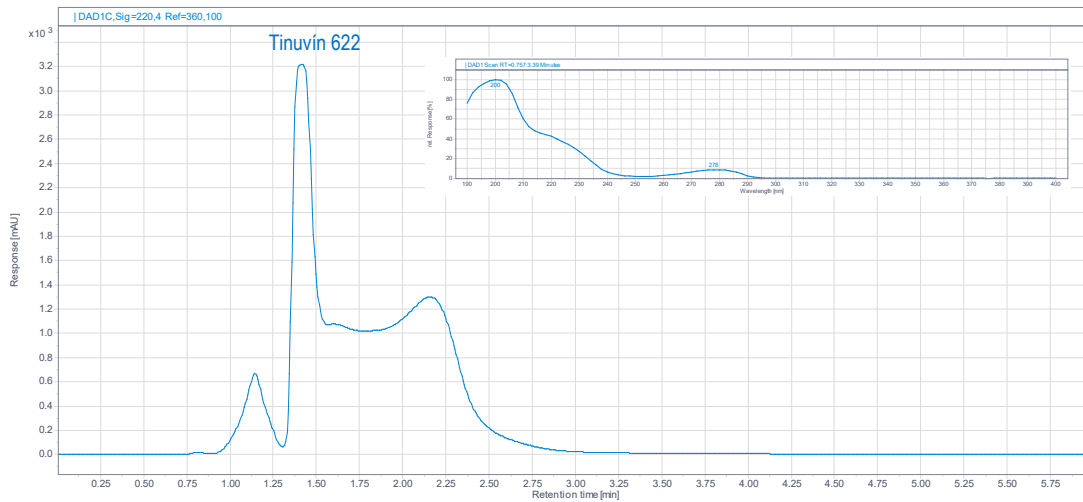


Figura 12. Cromatograma para muestra de granza en estudio. Identificación de Tinuvin 622

La cuantificación preliminar de la muestra de granza en estudio ha dado como resultado una concentración de **Tinuvin 622**, expresada en porcentaje, de **9,3 % ± 0,53 %**.

Irganox 1010 e Irgafos 168

A continuación, se muestran los cromatogramas y los resultados para los compuestos en estudio.

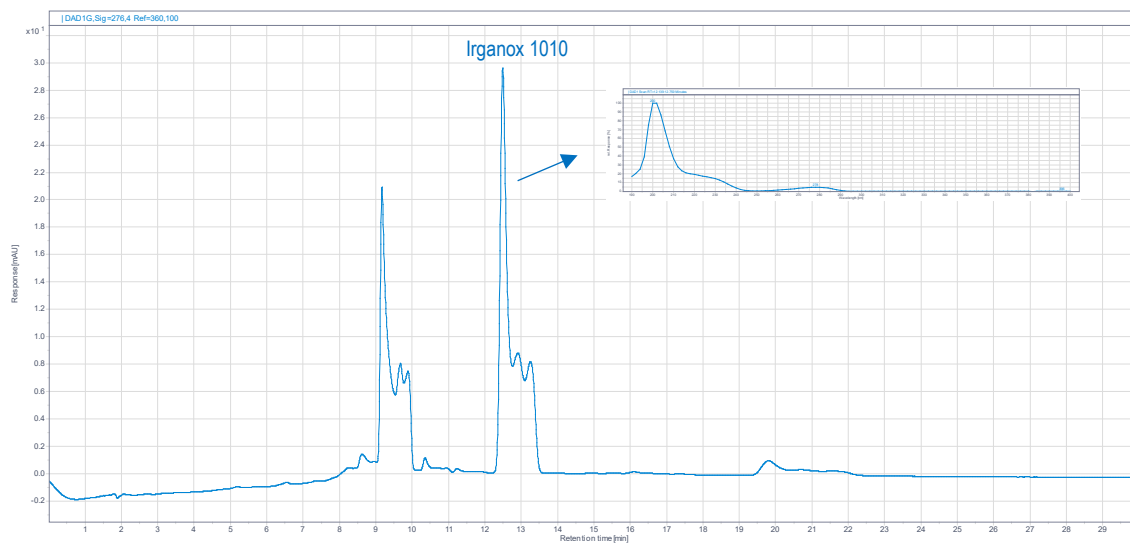


Figura 13. Cromatograma ejemplo para patrón de Irganox 1010

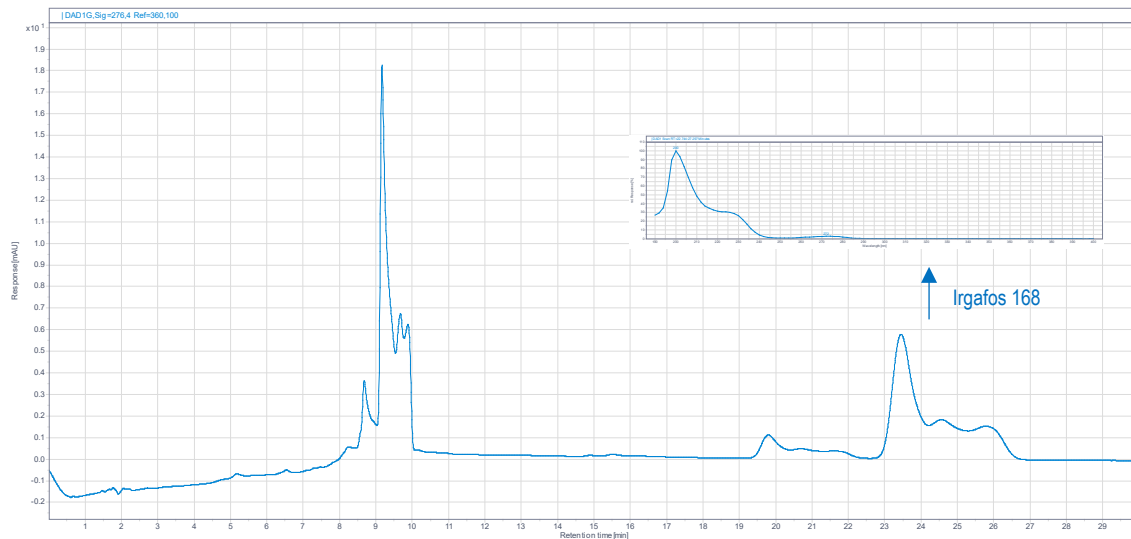


Figura 14. Cromatograma ejemplo para patrón de Irgafos 168

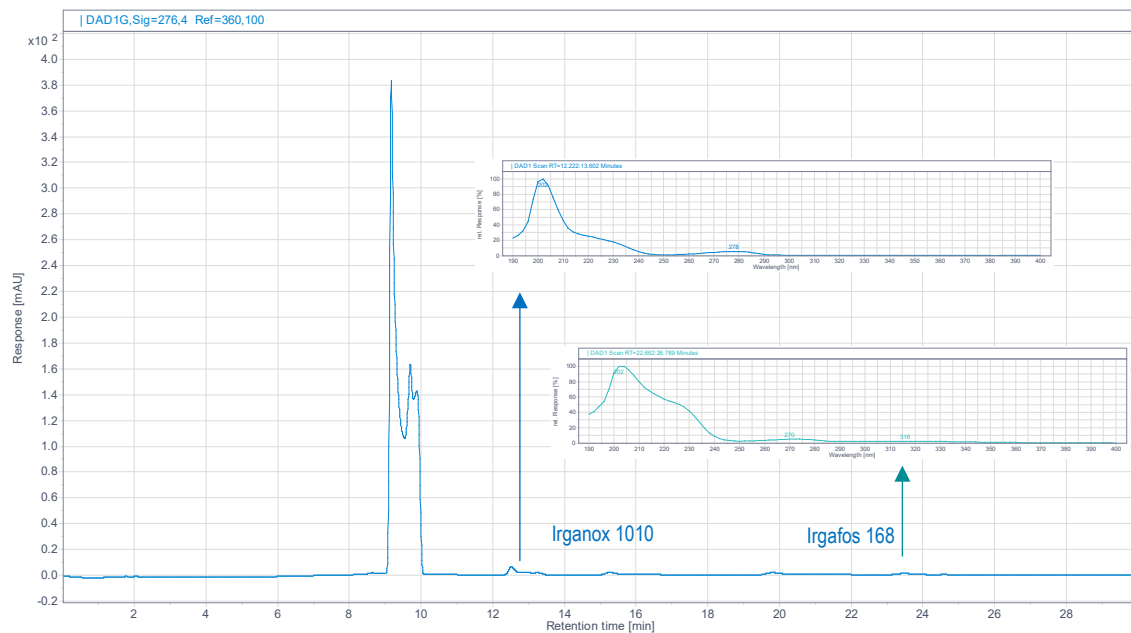


Figura 15. Cromatograma para muestra de granza en estudio. Identificación de Irganox 1010 e Irgafos 168

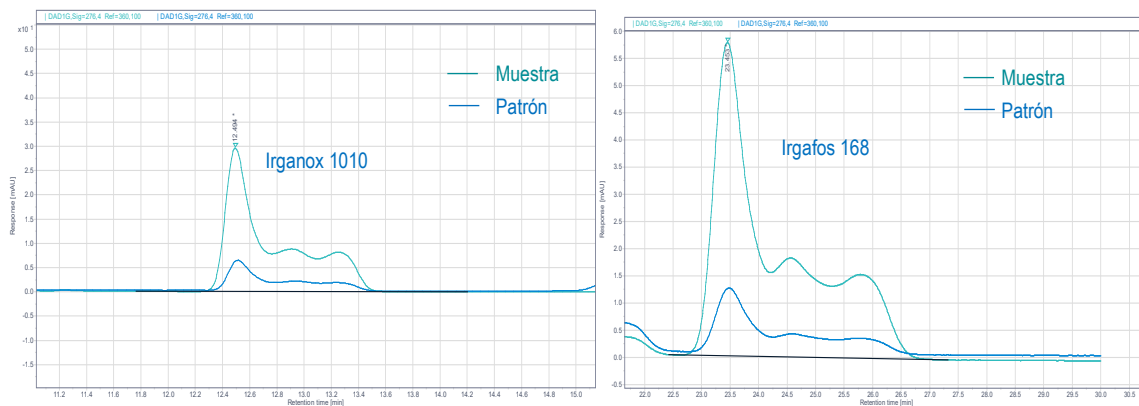


Figura 16. Cromatogramas ampliados para muestra de granza en estudio y comparativa con patrones. Identificación de Irganox 1010 (izquierda) e Irgafos 168 (derecha)

Bajo las condiciones de esta segunda metodología, el Tinuvin 622 no muestra respuesta cromatográfica.

La cuantificación preliminar de muestra de granza en estudio ha dado como resultado una concentración de **Irganox 1010 y de Irgafos 168**, expresada en porcentaje, de **0,01% ± 0,008%**.

Se está llevando a cabo la mejora de los métodos cromatográficos y eliminación de interferencias, con el fin de arrojar una cuantificación con menor incertidumbre.

MAE+FIA-MS

La identificación de los compuestos objeto de estudio se realizó por comparación de masa exacta, perfil isotópico y fragmentos MS/MS con los patrones correspondientes y las librerías AGILENT E_n_L_AM_PCDL y AGILENT E_n_L_Dyes_AM_PCDL.

Se establecieron tres categorías. Categoría 1: Score de correlación superior al 85 %; Categoría 2: Score de correlación entre el 75 % y el 85 %; Categoría 3: Score de correlación inferior al 75 %

Tabla 3. Categorías de score de correlación con las masas seleccionadas en full scan.

Muestra	Tinuvin 622	Irganox 1010	Irgafos 168
<u>1</u>	Categoría 1	Categoría 3	Categoría 2
<u>2</u>	Categoría 1	Categoría 3	Categoría 2
<u>3</u>	Categoría 1	Categoría 3	Categoría 2
<u>4</u>	Categoría 3	Categoría 3	Categoría 3
<u>5</u>	Categoría 3	Categoría 3	Categoría 3
<u>6</u>	Categoría 3	Categoría 3	Categoría 3
<u>7</u>	Categoría 3	Categoría 3	Categoría 3

En la tabla de categorías se puede observar que el compuesto que mayor score de correlación posee con la masa seleccionada es el **Tinuvin 622** en las extracciones derivadas de las muestras objeto de estudio, lo que da una clara señal de ser el **aditivo protagonista en la muestra**.

Los espectros de Irgafos 168 han sido calificados en categoría 2 porque, aunque presentan fragmentos similares, las intensidades relativas son distintas. Este hecho probablemente se debe a que se escogió como ión precursor el 663.4537 (mayoritario en las muestras), mientras que el patrón presentaba también como pico muy destacable el 647.4588. Una posible explicación sería que el compuesto del patrón sea Irgafos 168 ($C_{42}H_{63}O_3P$) y el de las muestras Irgafos 168 phosphate ($C_{42}H_{63}O_4P$).

A continuación, se muestran los espectros de los patrones y las masas escogidas.

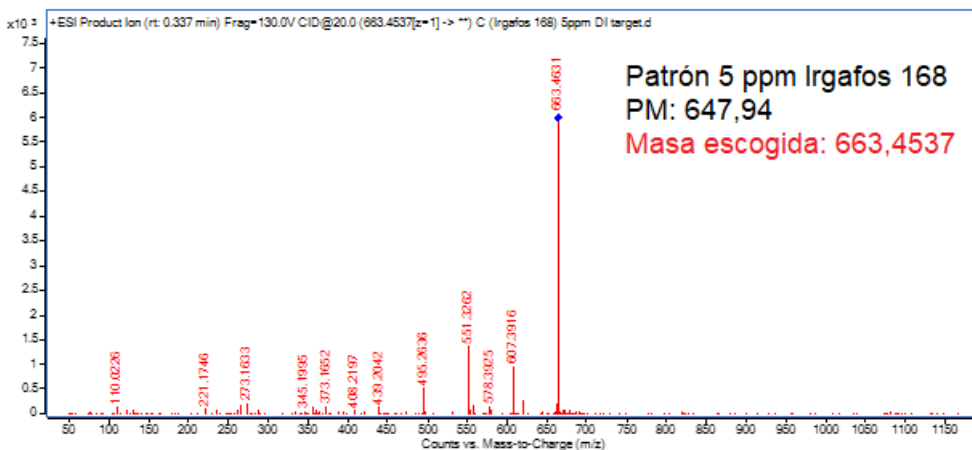
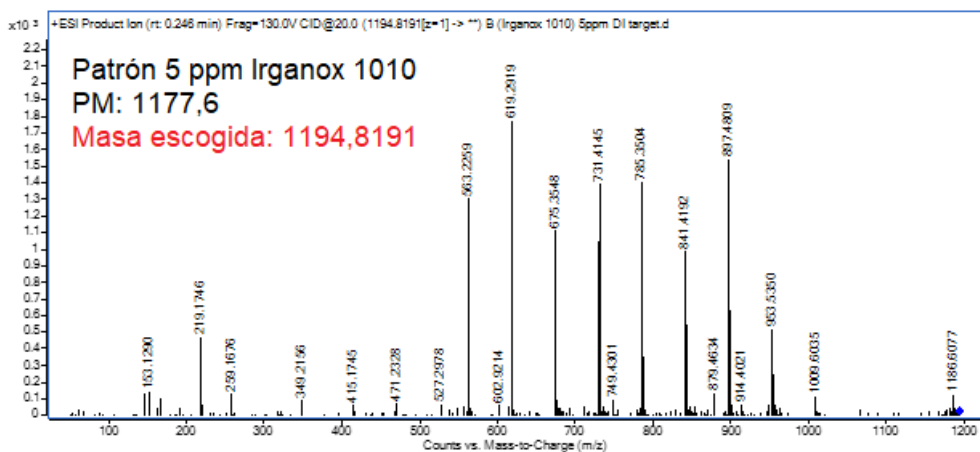
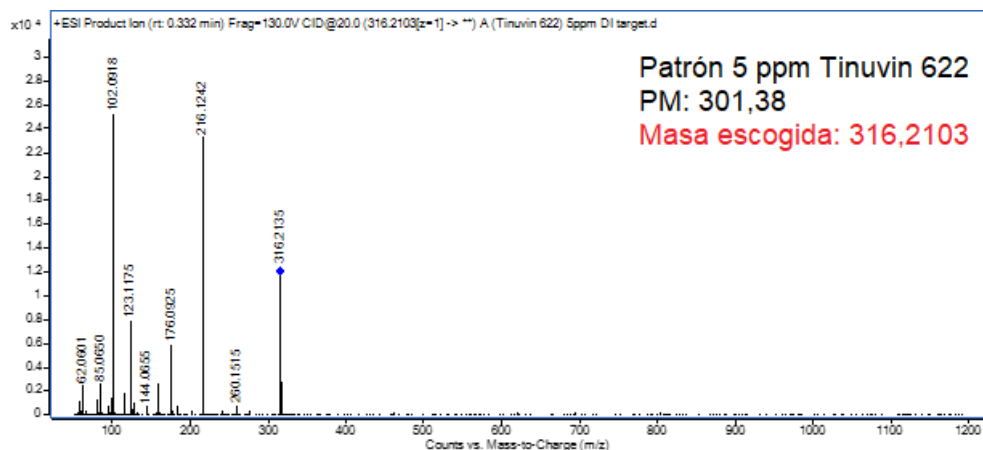


Figura 17. Masas escogidas para cada compuesto teniendo en cuenta los espectros obtenidos en las muestras y patrones

A continuación, se muestran como ejemplo en la imagen siguiente (Figura 12, Figura 13, Figura 14) la inyección de una de las réplicas de extracción para los tres aditivos de la muestra de interés, el blanco de LLDPE sin aditivos y el disolvente (Muestra 1, Muestra 4 y Muestra 6: ver Tabla 2) viéndose claramente por el área de pico la presencia **protagonista del Tinuvin 622 frente a los otros dos aditivos** (del orden de 10^5 de intensidad vs 10^3 de los otros dos aditivos), **y la baja presencia** (en el orden de los blancos de muestra y de disolvente) del **Irganox 1010 y del Irgafos 168**.

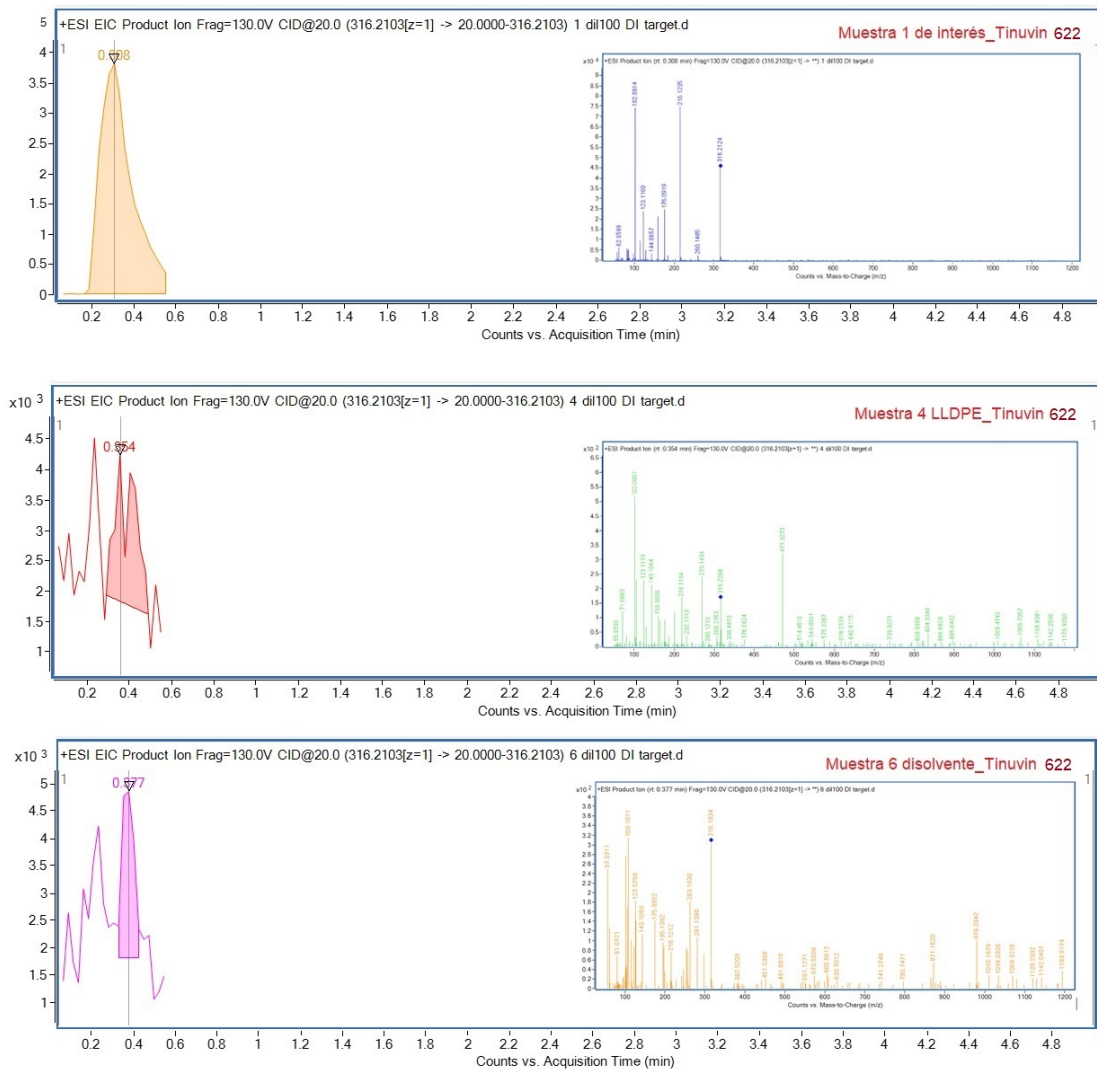
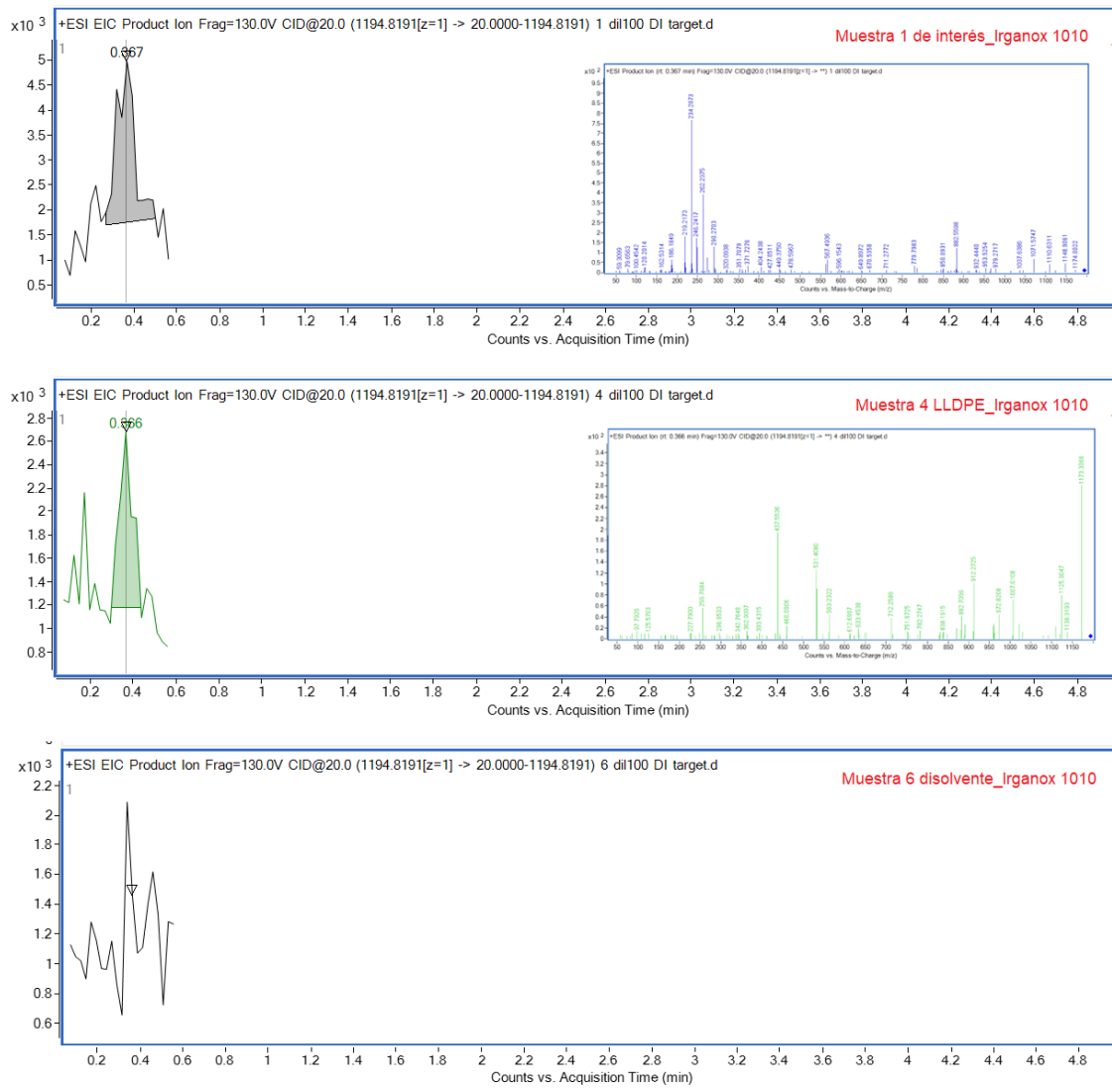


Figura 18. Inyección de muestra 1, 4 y 6 y extracción de masa elegida para el Tinuvin 622



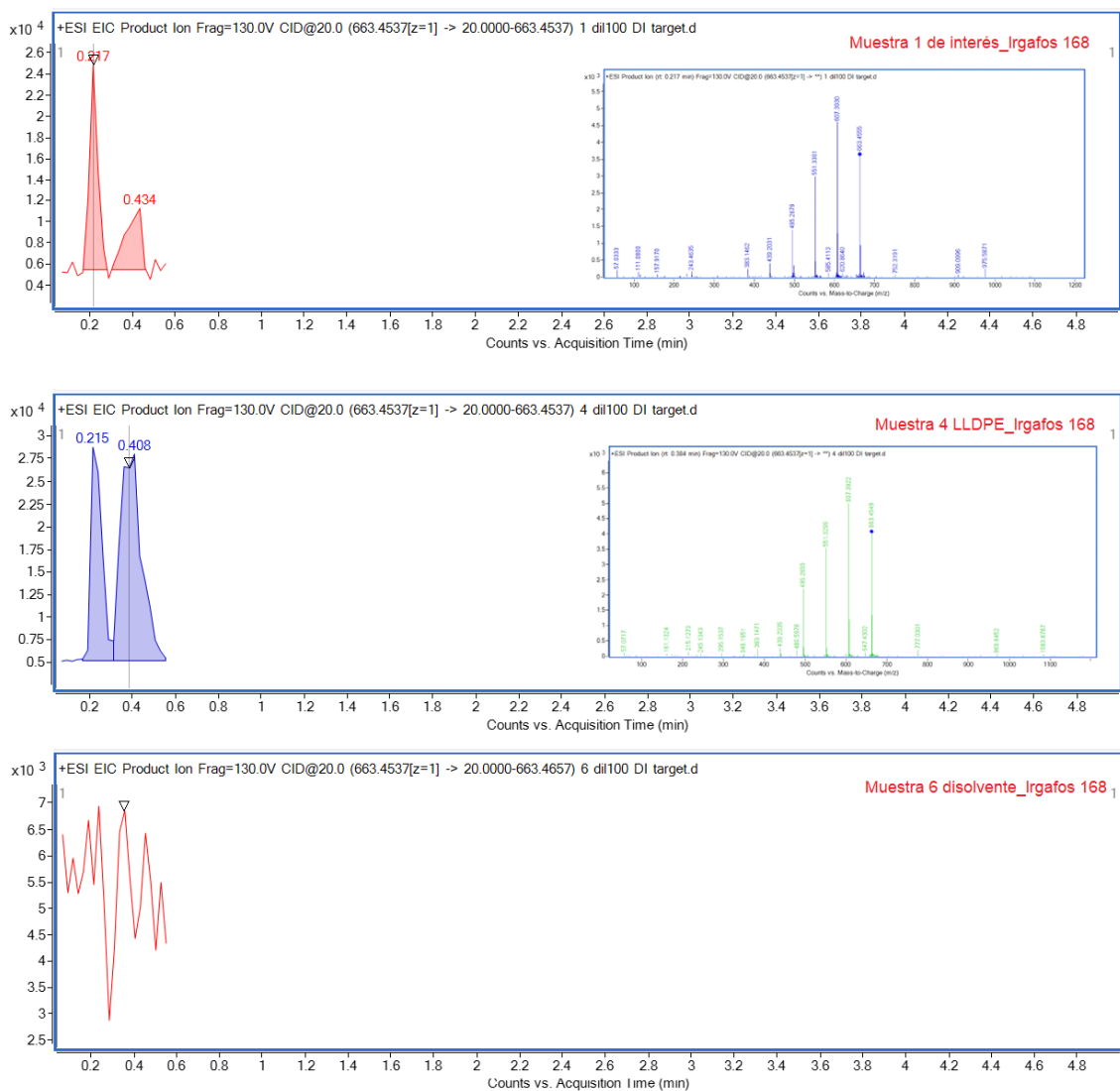


Figura 20. Inyección de muestra 1, 4 y 6 y extracción de masa elegida para el Irgafos 168.

Con el método MAE+FIA-MS/MS se ha observado la presencia protagonista del HALS estabilizante a la luz Tinuvin 622. Prácticamente no se han detectado los antioxidantes Irganox 1010 y del Irgafos 168 con esta metodología cualitativa.

Para poder llevar a cabo una identificación inequívoca de los compuestos por espectrometría MS/MS se está trabajando en metodologías de separación cromatográfica y un método de preparación de muestra con eliminación de impurezas. De esta manera se reducir las interferencias y conseguir la mejora en la exactitud de masa.

MAE+espectrofotometría UV/Vis

La identificación de los compuestos objeto de estudio se realizó en base a los espectros de absorción, en comparación con los correspondientes de los patrones individuales, para poseer mayor información. La muestra problema, fue comparada con la muestra de LLDPE comercial. A continuación, se muestran espectros de patrones y muestras en estudio:

- *Patrones de Tinuvin 622 a diferentes concentraciones*

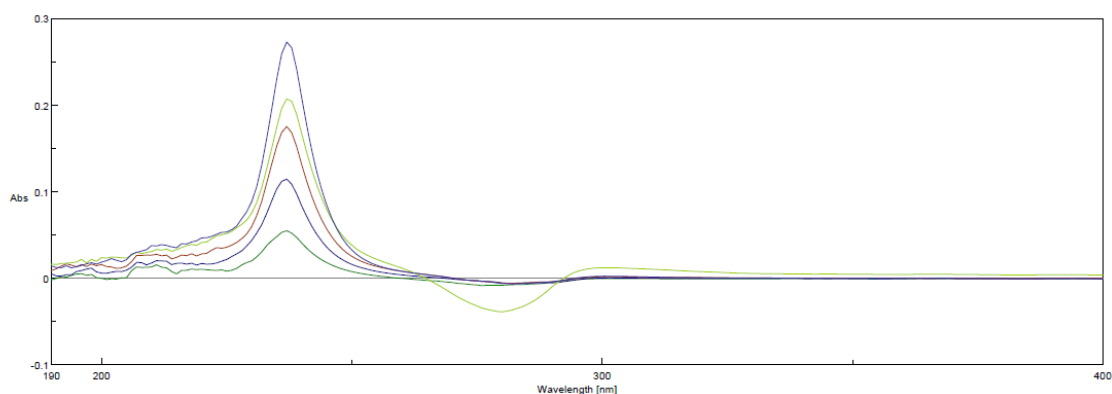


Figura 21. Espectro de patrón de Tinuvin 622 (diferentes concentraciones de patrón)

Tinuvin 622 presenta un pico principal de absorción con máximo centrado en 237 nm. El espectro por esta metodología no es completamente coincidente con el espectro obtenido por el método cromatográfico previo. Ello se asocia al cambio de solvente. Factores como pH, polaridad del solvente o moléculas vecinas y la orientación de los cromóforos vecinos son los responsables de dichos cambios⁷.

- *Patrones para Irganox 1010 e Irgafos 168*

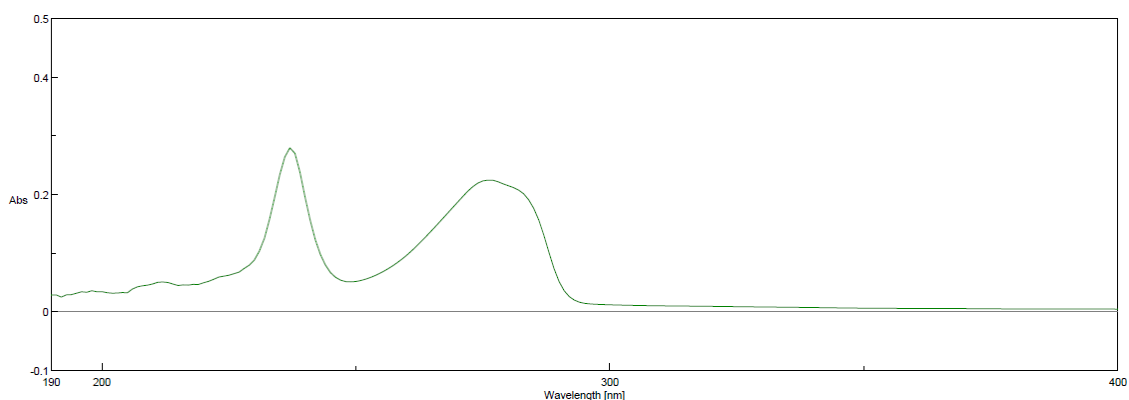


Figura 22. Espectro de patrón Irganox 1010

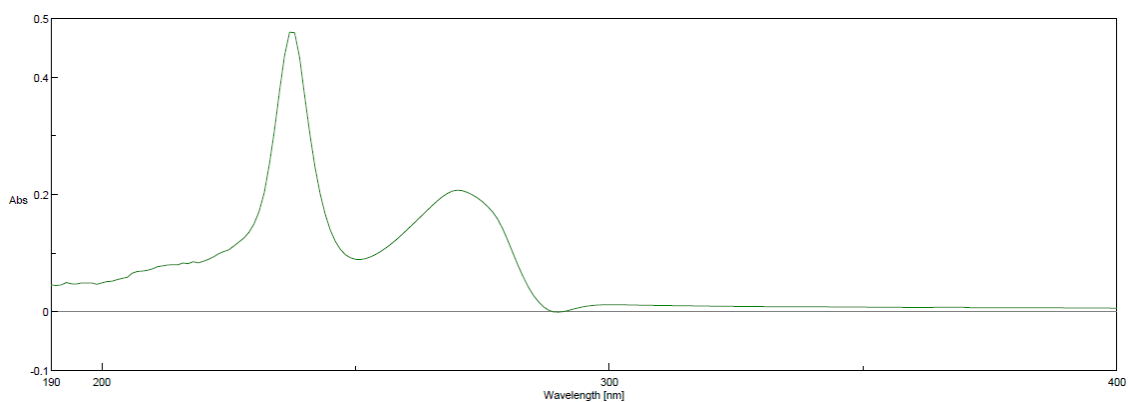


Figura 23. Espectros para patrón de Irgafos 168

⁷ N. Abril-Díaz, et al. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba.

Tanto el Irganox 1010 como el Irgafos 168 (dos compuestos esperados en baja concentración, en base a la ficha técnica del fabricante), presentan dos bandas de absorción, centradas en 237 nm (para ambos compuestos), 277 nm (Irganox 1010) y 270 nm (Irgafos 168).

- *Muestra en estudio y blanco correspondiente*

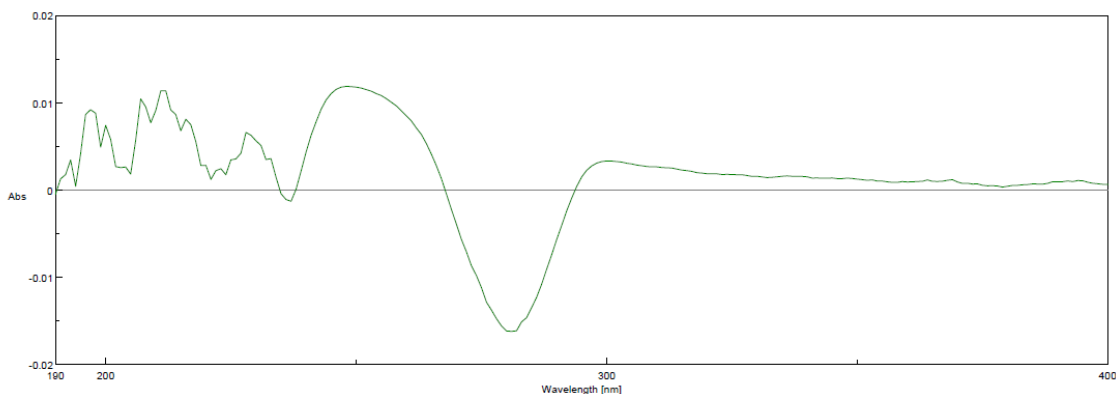


Figura 24. Espectro de la muestra de LLDPE comercial

El LLDPE comercial no muestra ninguna banda que pueda ser asignada a compuestos en estudio.

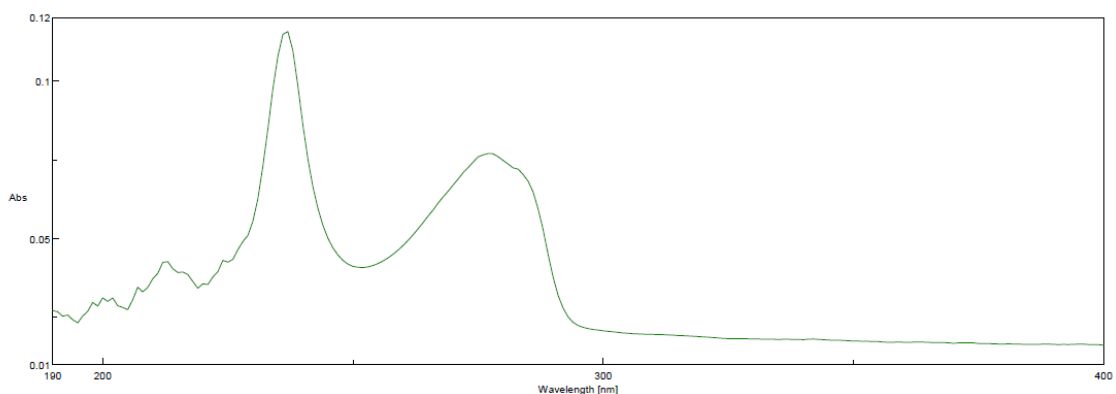


Figura 25. Espectro de muestra de polímero en estudio

La muestra de interés presenta bandas correspondientes a los compuestos en evaluación.

Semi cuantificación de muestra de interés

Para un cálculo estimativo de la concentración de **Irganox 1010 y/o Irgafos 168** se ha empleado el pico de absorción centrado en 277 nm, resultando en una concentración estimativa promedio en sumatorio y expresada como porcentaje de **0,90 ± 0,04%**. Sin embargo, la identificación y cuantificación separada **no puede ser llevada a cabo** mediante el presente método, así como tampoco se puede descartar que no **haya posibles compuestos interferentes** y, por lo tanto, que el valor de concentración difiera del aquí expresado. Este valor debe ser, por lo tanto, considerado únicamente a efectos estimativos y para el recálculo de la concentración de Tinuvin 622.

La cuantificación de la muestra de Tinuvin 622 ha sido llevada a cabo empleando el pico de absorción centrado en 237 nm. La concentración obtenida ha sido corregida en base a la anterior concentración estimada de Irganox 1010 y/o Irgafos 168. La concentración de Tinuvin 622 resultante, expresada en porcentaje en masa, ha sido de **10,4 ± 0,095%**, lo que apoya al dato de % obtenido por HPLC-UV/Vis de **9,3 ± 0,53%**.

Cabe señalar que los resultados **se consideran estimativos**, dado que se desconoce la posible existencia de otros compuestos interferentes con los picos de absorción a las mismas longitudes de onda. Ello debería ser confirmado mediante otras metodologías. La espectroscopía ha sido llevada a cabo, por lo tanto, como metodología de apoyo para las otras técnicas en estudio, ya que no se considera adecuada para una cuantificación fiable. Es por ello, que los valores de concentración que se tendrán en cuenta en las conclusiones del presente trabajos, serán los obtenidos por HPLC-UV/Vis.

De las tres técnicas aplicadas, MAE+HPLC-UV/Vis, +FIA-MS y +espectrofotometría UV/Vis, para conocer el contenido en muestra de los aditivos Tinuvin 622, Irganox 1010 e Irgafos 168, se concluye que los tres aditivos están presentes en muestras en unas concentraciones estimativas del 10 % para el Tinuvin 622 y menores al 0,1 % para el Irganox 1010 e Irgafos 168.

2.5. Determinación de contenido en metales con digestiones ácidas de la muestra en microondas MAE+ICP-MS.

Descripción del método

Con el fin de llevar a cabo una cuantificación de los metales en la granza plástica objetivo, se ha llevado a cabo digestiones ácidas de la muestra objetivo en MAE (técnica anteriormente descrita, pero con disolventes ácidos a condiciones más agresivas) con determinación por ICP-MS, plasma de acoplamiento inductivo para determinación de elementos analizando su abundancia en la muestra y proporcionando medidas rápidas, exactas y precisas (Sector Magnético ELEMENT2 de Thermo Finnigan).

La presente técnica se ha desarrollado para conocer las similitudes experimentales de la información establecida por el fabricante en el documento de conformidad con el Reglamento 10/2011 y la presencia de otros metales comunes.

Digestión ácida en MAE+ICP-MS:

Se han realizado por duplicado para la muestra, por duplicado para los blancos (LLDPE sin aditivos), para los materiales de referencia (ERM EC 680) y para el medio de disolución.

El material de referencia utilizado para conocer el % de recuperación del método de digestión fue el ERM EC 680⁸, un Polietileno con concentración conocida de As, Br, Cd, Cr, Hg, Pb, S, Sb, Sn, Zn.

Condiciones de digestión: 0.1 g muestra + mezcla de disolventes 8 mL de HNO₃ 67% + 2 mL HCl 30%+ 2 mL H₂O₂ 30%. Extracción a 220 °C durante 15 minutos tras rampa de calentamiento. Tras la digestión de microondas, el disolvente se recogió sin filtración en un matraz de vidrio de 50 mL. Se enrasó con H₂O MilliQ.

⁸ <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/q/ERM-EC680/ERM-EC680m-POLYETHYLENE-low-level/ERM-EC680m>

Resultados y discusión

Tabla 4. Resultados obtenidos para la muestra de interés, blanco de LLDPE (sin aditivos), blanco de referencia y blanco de medio del medio de digestión por digestión ácida MAE+ICP-MS

Elemento	Blanco medio digestión	Muestra de interés	Blanco de LLDPE	Blanco de referencia ERM EC 680		
	Resultado PROMEDIO (mg/kg)	Resultado PROMEDIO (mg/kg)	Resultado (mg/kg)	Resultado (mg/kg)	VALOR DE REFERENCIA (mg/kg)	RECUPERACIÓN % (mg/kg)
Ba	<1.25	<1.25	<1.25	2.6 ±0.1		-
Co	<0.63	<0.63	<0.63	<0.63		-
Eu	<0.63	<0.63	<0.63	<0.63		-
Fe	7.7 ±0.2	<2.5	<2.5	<2.5		-
Gd	<0.63	<0.63	<0.63	<0.63		-
La	<0.63	<0.63	<0.63	<0.63		-
Li	<1.25	<1.25	<1.25	<1.25		-
Mg	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5		-
Mn	<6.3	<6.3	<6.3	<6.3		-
Sb	<6.3	<6.3	<6.3	7.7 ±0.1	9.6 ±0.7	80
Tb	<0.63	<0.63	<0.63	<0.63		-
Zn	<12.5	30 ±7	<12.5	185 ±3	194 ±12	95
Cd	<0.63	<0.63	<0.63	19.4 ±0.1	20.8 ±0.9	93
Cr	<6.3	<6.3	<6.3	8.6 ±0.2	9.6 ±0.5	90
Cu	<1.25	<1.25	<1.25	12.9 ±0.4		-
Pb	<1.25	<1.25	<1.25	10.7 ±0.1	11.3 ±0.4	95

*Los resultados de las muestras están corregidos con el blanco de digestión
 **Los límites de cuantificación (LQ) están referidos a un peso de muestra de 0.10 g y los resultados por encima del LQ al peso de muestra.

Tal y como se puede observar en la tabla de resultados, el método de extracción ha tenido unos % de recuperación superiores al 80 % en todos los casos de los elementos contenidos en la muestra (Blanco de referencia ERM EC 680), considerándose una metodología óptima.

En el certificado de cumplimiento con el Reglamento 10/2011 que presenta el fabricante, establece que no se detectó en la muestra contenido en la Masterbatch de los siguientes metales (Al, Ba, Co, Eu, Fe, Gd, La, Li, Mg, Mn, Sb, Tb y Zn).

Los resultados experimentales (Tabla 4) indican que en la muestra de interés el único metal cuantificado ha sido el Zinc en una concentración de 30 ± 7 mg/kg, teniendo un límite de migración específica marcado en el Reglamento 10/2011 de 25 mg/kg de simulante alimentario. El valor de 30 mg/kg cuantificado es un dato de concentración en Masterbatch, mientras que el de 25 mg/Kg es de migración, por lo tanto, no refieren al mismo parámetro.

Para conocer la migración de los diferentes metales contenidos en una muestra en simulantes específicos, habría que desarrollar ensayos de migración específica acelerada, y determinar el valor del metal en dicho simulante para conocer cumplimiento con reglamentos.

En cuanto al contenido en metales pesados, la Directiva 94/62/CE⁹ relativa a envases y residuos de envases establece que el contenido total, expresado como sumatorio, en plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente en los envases no debe superar los 100 ppm, y a su vez deriva a las disposiciones legales nacionales con el

⁹ <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1994-82289>

Real Decreto 1055/2022¹⁰ relativa también a envases y a residuos de envases. En dicho reglamento se establecen las mismas premisas de concentración. Actualmente, se está desarrollando el análisis de contenido en Hg. No obstante, la materia prima Masterbatch, es utilizada para aditivar formulaciones plásticas pero no es un producto final como los envases, por lo tanto, esta Directiva y el Real Decreto no le serían de aplicación.

Por lo tanto, **de los ensayos de las muestras de interés con digestiones ácidas MAE y determinación de metales por ICP-MS se concluye que el único metal cuantificado es el Zinc (30 ± 7 ppm), analizándose el contenido de Sb, Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Tb, Zn, La, Eu, Gd, Cd, Cr, Cu, Pb.**

3. Conclusiones

Con el sumatorio de técnicas de **DSC, FTIR y TGA** aplicadas a la muestra de interés, se puede concluir que la muestra objetivo corresponde a **polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un 10 % aprox. de aditivo**. A su vez, la técnica de FTIR perfila la presencia protagonista del **Tinuvin 622** en la aditivación de la MasterBatch.

De las tres técnicas aplicadas, **MAE+HPLC-UV/Vis, +FIA-MS y +espectrofotometría UV/Vis**, para conocer el contenido en muestra de los aditivos Tinuvin 622, Irganox 1010 e Irgafos 168, se concluye que los tres aditivos están presentes en muestras en unas **concentraciones estimativas del 10 % para el Tinuvin 622 y menores al 0,1 % para el Irganox 1010 e Irgafos 168**.

Ambas conclusiones son coincidentes con lo establecido en las fichas técnicas del producto.

De los ensayos de las muestras de interés con digestiones ácidas MAE y determinación de metales por ICP-MS, se concluye que **el único metal cuantificado es el Zinc (30 mg/kg), analizándose el contenido de Sb, Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Tb, Zn, La, Eu, Gd, Cd, Cr, Cu, Pb**. El fabricante establece en su documento de cumplimiento con el reglamento 10/2011, que no ha detectado dicho metal en la Masterbatch.

Los trabajos realizados por el equipo técnico de CETIM para conocer la composición de la granza polimérica han sido realizados con su propia infraestructura y en colaboración con diferentes unidades de la Universidad de A Coruña y Santiago: Laboratorio de Química del Centro de Investigación en Tecnoloxías Navais e Industriais (CITENI, UDC); Unidad de técnicas cromatográficas (UTC) y de espectrometría de plasma masas (UEPM) de los Servicios generales de investigación (SAI-UDC); Procesos de Separación Sostenible (EQUIFASE)-Dpto. Ingeniería Química (USC).

¹⁰ <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2022-22690>



CETIM Technological Centre

Parque Empresarial de Alvedro, calle H, 20.
15180 Culleredo, A Coruña, Spain

+34 881 105 624 | info@cetim.es | www.cetim.es