



**Universidad**  
Zaragoza



Facultad de Ciencias  
**Universidad Zaragoza**

# TRABAJO FIN DE GRADO

DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO/NANO PLÁSTICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL

*DETECTION AND CHARACTERIZATION OF MICRO/NANO PLASTICS IN PERSONAL CARE PRODUCTS*

**AUTOR:**

CARLOS CELAYA NOGUERAS

**DIRECTOR:**

FRANCISCO LABORDA GARCIA

**DEPARTAMENTO:**

QUÍMICA ANALÍTICA

**FACULTAD:**

FACULTAD DE CIENCIAS/GRADO EN QUÍMICA

**CURSO:**

2019/2020

## DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICRO/NANO PLÁSTICOS EN PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL

El objetivo principal de este trabajo ha consistido en conseguir el aislamiento, detección y caracterización de partículas de plástico de tamaños pequeños, exactamente en la escala nano y micro, en productos de higiene personal, realizándose un estudio detallado acerca del rango de tamaños de las partículas, de su forma, color y composición.

Se ha utilizado la centrifugación para conseguir separar las partículas gracias a la diferencia de densidad entre éstas y el disolvente seleccionado, que fue el metanol. Tras llevar a cabo dicha centrifugación, las partículas separadas se analizaron mediante espectroscopía infrarroja para poder determinar su composición.

Por otro lado, se utilizó la filtración para fraccionar las partículas en función de su tamaño. De esta manera se han podido estudiar las partículas mayores de un micrómetro mediante microscopía óptica, y las partículas más pequeñas de un micrómetro mediante la técnica de dispersión de luz dinámica.

El trabajo desarrollado ha permitido obtener una metodología adecuada para poder detectar y caracterizar la gran parte de las partículas de plásticos que se encuentran en productos comerciales de higiene personal, confirmando la presencia tanto de micro como de nanoplásticos.

## DETECTION AND CHARACTERIZATION OF MICRO/NANO PLASTICS IN PERSONAL CARE PRODUCTS

The main objective of this work has consisted in the isolation, detection and characterization of plastic particles of small sizes, namely in the nano and micro range, in personal care products, making a detailed study about the range of particle size, shape, color and composition.

Centrifugation was used for the separation the particles due to the difference in densities between the particles and the selected solvent, that was methanol. After centrifugation, the isolated particles were analyzed by infrared spectroscopy to determine their composition.

On the other hand, filtration was used for fractionating the particles according to their size. By using this strategy, particles larger than one micrometer could be studied by optic microscopy, whereas particles of smaller than one micrometer were studied by dynamic light scattering.

The work carried out has allowed to obtain a suitable methodology for detection and characterization of most of the particles found in personal care products, confirming the occurrence of both micro and nanoplastics.

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	5
1.1. DEFINICIÓN .....	5
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS .....	5
1.3. PRESENCIA DE LOS PLÁSTICOS EN LA ACTUALIDAD .....	7
1.4. RIESGOS ASOCIADOS A LOS MICROPLÁSTICOS .....	7
1.5. MÉTODOS ANALÍTICOS: TRATAMIENTOS PREVIOS .....	8
1.6. MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN .....	8
2. OBJETIVOS .....	9
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	10
3.1. REACTIVOS, SUSPENSIONES Y PATRONES .....	10
3.2. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL .....	10
3.3. MUESTRAS .....	10
3.4. PROCEDIMIENTOS .....	11
3.4.1 PREPARACIÓN SUSPENSIONES .....	11
3.4.2 CENTRIFUGACIÓN .....	11
3.4.3 FILTRACIÓN .....	11
3.4.4 FT-IR .....	11
3.4.5 DLS .....	12
3.4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	12
4. RESULTADO Y DISCUSIÓN .....	12
4.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES .....	12
4.2. AISLAMIENTO DE MICROPARTÍCULAS DE PLÁSTICO MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN E IDENTIFICACIÓN MEDIANTE FT-IR .....	12
4.2.1. AISLAMIENTO POR CENTRIFUGACIÓN.....	12
4.2.2. IDENTIFICACIÓN DE MICROPLASTICOS MEDIANTE FT-IR .....	14
4.3. FRACCIONAMIENTO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO MEDIANTE MICROFILTRACIÓN .....	18
4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAYORES DE 1 $\mu\text{m}$ MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA .....	18
4.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS MENORES DE 1 $\mu\text{m}$ MEDIANTE DLS .....	23
4.4. RESUMEN DE RESULTADOS .....	28
5. CONCLUSIONES .....	28
6. BIBLIOGRAFÍA .....	28
ANEXO .....	31

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. DEFINICIÓN

La contaminación debida a los plásticos es un tema de preocupación ambiental que se ha discutido intensamente tanto en la literatura científica como en los medios públicos. Tomando con especial énfasis el continuo aumento en la producción de plásticos que se está convirtiendo en una creciente problemática para el medio ambiente.

Debido a que cada vez se obtienen una cantidad mayor de residuos plásticos, cifra que aumenta anualmente desde 1,5 a 2,5% de las 335 Mton alcanzadas en 2016. Este problema se ve acrecentado todavía más debido a que el tiempo de vida útil de la mayoría de los plásticos que se utilizan en la actualidad cada vez es menor [1].

Poco a poco la sociedad se está haciendo eco de la magnitud del problema y se están buscando soluciones eficientes para reducir la generación de estos residuos plásticos, buscando una alternativa más ecológica, además de estudiar una manera para poder separarlos, minimizando su impacto ambiental [2].

Una de las principales limitaciones con las que se encuentran las investigaciones actuales acerca de la contaminación por plásticos es la falta de armonización en la comunidad científica, tanto en la manera de clasificar los diferentes tipos de plástico (según tamaño, origen...) como en la manera de determinar las mejores metodologías existentes para su separación en los distintos ecosistemas contaminados. Sin embargo, esto se está mejorando ya que los científicos han desarrollado definiciones formales para garantizar la armonización de las distintas investigaciones sobre la contaminación debida a los plásticos [2].

Dentro del tema de la contaminación debida a los plásticos, este trabajo se va a centrar en las partículas de tamaño más pequeño, en especial en los micro y nanoplásticos. Determinando su posible problemática y aplicando métodos para poder detectarlos y caracterizarlos.

## 1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

Con respecto a las posteriores consecuencias que conllevan los plásticos para los organismos expuestos a ellos, es esencial una distinción clara entre los diferentes tipos de plásticos que existen. Esta diferenciación no solo señala las diferencias entre macro y microplásticos, sino que también es la clave para diferenciar los diferentes efectos que causan dependiendo de su tamaño, forma y composición química [3].

Según la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), los microplásticos se definen como partículas o fibras de polímeros sintéticos con un diámetro comprendido entre 1 y 5000  $\mu\text{m}$ , aunque, este límite inferior se vió extendido hasta los 100 nm, produciendo una disyuntiva sobre la diferenciación con los nanoplásticos, ya que se puede encontrar artículos en los que el límite superior para nanoplásticos es de 1000 nm y otros de 100 nm [3]. Sin embargo, en la actualidad se ha llevado un consenso en el mundo científico para usar la siguiente terminología [4]:

- Dentro de la escala nanométrica, a todos aquellos que estén comprendidos entre 1 y 1000 nanómetros, pudiéndose dividir a la vez en **nanoplásticos** (1 a 100 nm) y plásticos **submicrónicos** (100 a 1000 nm).
- **Microplásticos**, comprendidos entre 1 y 1000 micrómetros.
- **Mesoplásticos**, entre 1 y 10 milímetros.
- **Macropásticos**, a los comprendidos entre 1 cm y adelante.

Es importante resaltar la definición de los microplásticos, ya que van a ser el centro de nuestro estudio, siendo pequeñas partículas sintetizadas a partir de derivados del petróleo. La resistencia

química y física de los plásticos hacen que sea bastante difícil su eliminación suponiendo un grave problema para la mayoría de los ecosistemas [1], ya que tardan mucho tiempo en ser degradados, siendo sus principales orígenes debidos a la actividad industrial y al consumo doméstico, estando presente en detergentes, dentífricos, productos exfoliantes y tejidos sintéticos.

Otra forma para poder clasificar los microplásticos se fundamenta en cual sea su origen, para ello se podrá diferenciar los plásticos primarios y secundarios, que se explicarán a continuación. A grandes rasgos, los primarios se referirán a los microplásticos que se fabrican como tales, mientras que los secundarios se refieren a los que son fragmentados ya sea por acción del medioambiente o por el desgaste de elementos plásticos [4]. Aunque cuando nos trasladamos a la realidad no resulta así de fácil esta clasificación ya que no es tan sencillo distinguir si los plásticos provienen de un origen primario o secundario.

Los microplásticos primarios consisten en partículas de plásticos de diversas formas (microesferas, microfibras...) y tamaños, que normalmente son añadidos a productos cosméticos y de cuidado personal, como champuses y exfoliantes [5]. Los productos para el cuidado personal y los cosméticos que contienen microesferas de plásticos fueron recientemente prohibidos en los Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea; sin embargo, todavía se usan ampliamente en otros países, y su impacto se puede alargar en varias generaciones futuras [5].

Los microplásticos secundarios se obtienen a partir de los primarios y se pueden fragmentar mediante dos vías. La primera es la vía física, donde los microplásticos se forman a partir de la fragmentación de plásticos más grandes. Esta fragmentación se produce cuando los residuos plásticos, como polietileno o poliestireno, se exponen a la luz solar, dicha degradación comienza con una fotooxidación que comienza a nivel molecular con la rotura homolítica fotoinducida de enlaces C-H, normalmente se rompe el enlace en un carbono terciario [1]. En presencia de oxígeno, los nuevos radicales libres que se forman en la ruptura homolítica son radicales peroxi, que se convierten mediante una deshidrogenación en hidroperóxidos, inestables tanto térmicamente y fotoquímicamente. Posteriormente, se produce una cascada de reacciones que producen finalmente la rotura de la cadena del polímero, en partículas de menor tamaño [1]. La velocidad de estos procesos de degradación está influenciada por la estructura química del material polimérico y las condiciones ambientales a las que está expuesto. Se ha demostrado que la degradación es mucho más rápida en la costa frente al interior del mar debido a que en la costa existe unas temperaturas más altas y una exposición más severa a la luz [1]. Estos microplásticos, que se forman a partir de la radiación ultravioleta, tras la degradación siguen teniendo las mismas características que el material del que provienen [5].

El otro tipo de mecanismo mediante el cual se forman microplásticos secundarios, proviene de la degradación por una reacción química, estos a diferencia de los anteriores no mantienen las características de sus plásticos precursores, por lo que tienen una química mucho más versátil, debido a la variedad de plásticos que se pueden encontrar en los distintos ecosistemas que puede interactuar entre ellos [5].

La degradación de los microplásticos a través de procesos físicos, químicos y biológicos puede conducir a la formación de nanoplasticos (partículas <100 nm), lo que exacerba los peligros ambientales asociados. Además, el pequeño tamaño de los nanoplasticos representa un riesgo potencialmente mayor ya que es comparable al de las membranas celulares y otros componentes celulares. Las características hidrofóbicas de éstos, combinadas con su tamaño antes mencionado hacen que puedan penetrar dentro de las células, ya sea por los poros o por la ruptura de las paredes celulares, lo que puede llevar a la citotoxicidad [5].

Entre todos los tipos de plástico que se han encontrado, los más abundantes son el polietileno (PE) y el poliestireno (PS), seguidos de tereftalato de polietileno (PET) polimetilmetacrilato

(PMMA) y poliéster (PES). En cuanto a las formas encontradas, hasta el 74% de partículas analizadas eran esféricas, además de encontrar partículas irregulares y fibras [3].

### 1.3. PRESENCIA DE LOS PLÁSTICOS EN LA ACTUALIDAD.

Se han encontrado microplásticos en ecosistemas acuáticos (marinos y de agua dulce), desde las zonas más profundas a las superficiales, desde el Ártico a las montañas, también se han descubierto en sedimentos de casi todos los sistemas terrestres [3]. Lo que explica a grandes rasgos la magnitud de este problema.

Esta presencia en casi todos los ecosistemas se explica gracias a que la distribución de estos plásticos está fuertemente influida por factores meteorológicos, temporales y geográficos que pueden comprometer enormemente la reproducibilidad de los diferentes estudios [7].

En cuanto a los ecosistemas marinos los factores más importantes son los patrones de circulación oceánica, las corrientes marinas y la deriva de los micro/nanoplásticos que son los principales impulsores en la distribución de plásticos en los diferentes ecosistemas marinos. También se ha comprobado la transferencia de contaminación plástica desde ecosistemas marítimos a terrestres y viceversa, debido principalmente a los siguientes factores: la vida silvestre migratoria, los ríos, las aguas superficiales... Todo esto explica las amplias escalas espaciotemporales en las que aparecen los micro/nanoplásticos [2].

El aspecto que más preocupa a los investigadores es la exposición humana a esta contaminación plástica, que puede ocurrir a través del aire, del agua potable e incluso por la ingestión de alimentos contaminados, como mariscos [2].

Siguiendo con los ecosistemas acuáticos, gracias a distintos estudios se han encontrado concentraciones de microplásticos con diámetro menor a 20  $\mu\text{m}$ , alrededor de  $10^5$  partículas/ $\text{m}^3$  detectados en el canal urbano de Ámsterdam, y de  $10^4$ - $10^5$  en un río de China [3]. Estas cifras explican la magnitud de este problema. También se llevó a cabo un estudio a lo largo del río Elba en Alemania, donde se caracterizaron microplásticos de hasta 4  $\mu\text{m}$  se analizaron gracias a la espectroscopía microRaman. Además, se pudo conseguir cuantificar el número total de partículas orgánicas e inorgánicas, obteniendo una concentración del orden de  $10^{11}$  partículas/ $\text{m}^3$ , la concentración de micropartículas plásticas oscilaba entre  $10^5$  y  $10^6$  partículas/ $\text{m}^3$  (dentro de estas partículas casi el 90% de ellas su diámetro era menor de 20  $\mu\text{m}$ ) siendo una cantidad casi despreciable dentro de toda la cantidad de micropartículas existentes en el filtro [3].

### 1.4. RIESGOS ASOCIADOS A LOS MICROPLÁSTICOS

Ahora nos centraremos en los riesgos asociados a estos materiales. En cuanto a los macropelásticos, antes expuestos, su principal peligrosidad viene determinada en general por la posible obstrucción gastrointestinal tras su ingestión, principalmente se observa en pájaros, mamíferos y peces, que los puede llevar a la muerte por asfixia [6]. Se puede extrapolar este comportamiento en seres vivos con tamaños de plásticos más pequeños, como los microplásticos. En varios experimentos se ha demostrado que diferentes organismos planctónicos, bivalvos, equinodermos, corales y decápodos absorben microplásticos durante la alimentación. Esta ingestión de microplásticos plantea varias preocupaciones, como que estas son capaces de evocar una respuesta biológica a través de mecanismos físicos y químicos [8].

En primer lugar, se han demostrado daños físicos en pequeños organismos como abrasiones internas y obstrucciones. También se ha demostrado que estas partículas de microplásticos causan daños que conducen a la necrosis celular, inflamación y laceraciones en el tracto gastrointestinal [8]. Cuando los plásticos son de un tamaño suficientemente pequeño para poder formar parte de los tejidos se denomina fenómeno de translocación [5]. También muchos científicos denominan

el término captación cuando los microplásticos se quedan adheridos a las branquias u otros tejidos blandos como el epitelio intestinal [5]. Los términos captación y translocación solo se utilizan cuando las partículas de plástico han penetrado en células o tejidos más allá de la superficie epitelial. Diferentes estudios han determinado que existe la presencia de esta translocación de partículas plásticas en diferentes especies animales (moluscos, crustáceos...) [5].

Estos estudios han causado una gran preocupación con respecto a la seguridad alimentaria humana, debido al consumo de estos moluscos. Aunque aun no se ha conseguido determinar si estas partículas microplásticas viajan por la cadena alimentaria y terminan en los seres humanos, y si estos causan un efecto adverso en su salud [8].

#### 1.5. MÉTODOS ANALÍTICOS: TRATAMIENTOS PREVIOS

Para que los microplásticos puedan ser caracterizados y cuantificados, deben ser separados de las respectivas matrices en las diferentes muestras, ya sean líquidas o sólidas (suelos, sedimentos, tejidos biológicos).

Las principales técnicas que se han estudiado hasta el momento para poder separar y estudiar estos microplásticos de las muestras son la filtración y la separación por densidades [7].

La filtración es ampliamente la técnica más usada para la separación de microplásticos en muestras acuosas, mientras que la separación por densidades se utiliza mayoritariamente cuando se desea aislar las partículas en muestras sólidas (sedimentos, suelos...).

Sobre las filtraciones, se pueden encontrar una amplia gama de tamaños de poros, que determinará las partículas más pequeñas que se pueden separar, el principal inconveniente de esta técnica se trata de que los poros se pueden obstruir fácilmente, ya sea por materia orgánica o por minerales, para impedir esto se pueden hacer filtraciones secuencias con membranas de distintos tamaños de poros [7].

En cuanto a la separación por densidades se aplica a suelos y sedimentos, y consiste en jugar con la densidad del plástico y de la disolución, preparando suspensiones de muestra de suelo o sedimento con disoluciones saturadas de sales y recogiendo el sobrenadante, donde se encontrarán los microplásticos, para su posterior filtración. Las disoluciones saturadas de cloruro de sodio son una de las disoluciones más usadas para la separación por densidades, debido a que el NaCl tiene un bajo precio y su impacto medioambiental es mínimo. Estas disoluciones se suelen usar para separar plásticos de baja densidad, como el polietileno. Otras disoluciones que se utilizan son de sales como el NaI y el ZnBr<sub>2</sub> presentan rendimientos aun mayores que el NaCl para polímeros más densos además de sólo necesitar un lavado del sedimento (frente a los tres que se necesita con NaCl), pero tienen el inconveniente de que el NaI reacciona con diferentes filtros como los de celulosa, mientras que el ZnBr<sub>2</sub> es potencialmente peligroso para el medioambiente. Para llevar a cabo este tipo de separaciones habrá que tener en cuenta muchos factores, como las diferentes densidades según el tipo de polímero, la concentración de aditivos... Los plásticos más fáciles de determinar con esta técnica consisten en el PE y PS [7].

También existen otros métodos menos habituales, como el que utiliza Felsing et al [7], separando microplásticos con un separador de campana electroestática, consiguiendo aislar las partículas de interés.

#### 1.6. MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZACIÓN

Tras conseguir separar estas partículas, se debe comprobar que se tratan de microplásticos, y para ello, la forma más utilizada es estudiando los espectros de las muestras obtenidos mediante

espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia Raman. Ambas espectroscopías vibracionales son métodos no destructivos y muy precisos [7].

La técnica de FT-IR depende de la estructura de los compuestos a analizar ya que recoge las vibraciones características de los diferentes grupos de átomos, generalmente esta técnica se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos.

La radiación infrarroja alcanza la muestra, siendo parte de esta radiación absorbida por la muestra. La señal resultante, tras pasar por el detector, consiste en un espectro que representa la “huella” molecular de la muestra [10].

Se han utilizado diversas técnicas de FT-IR en la caracterización de los microplásticos, como la reflexión total atenuada (ATR-FTIR) que mejora la información acerca de los microplásticos irregulares y como la micro-FTIR que produce un mapa de alta resolución de las muestras (por debajo de 20 micras) [7].

Mientras que el Raman proporciona un espectro basado en la polarización de los enlaces químicos permite de caracterización de microplásticos mayores de 1 micra y menores de 20, pero se encuentra limitada por la duración de la medición y una posible interferencia por fluorescencia, que depende de las características del material como de su color y su degradación [7].

Otra técnica usada para la caracterización de microplásticos consiste en la cromatografía de gases-espectrometría de masas con pirólisis (pyroGC-MS), gracias a el análisis de los productos tras una degradación térmica. De esta manera, los microplásticos se descomponen térmicamente en condiciones inertes y el gas formado se atrapa y separa en una columna cromatográfica, detectándose los distintos compuestos mediante espectrometría de masas. Este método puede proporcionar la caracterización química de un solo microplástico o de una mezcla de estos, pero se trata de un método destructivo y no proporciona información acerca del número, tamaño o forma [7].

Las principales desventajas de estos nuevos métodos residen en la especialidad de los instrumentos, en el largo tiempo que conllevar analizar cada muestra, la incapacidad de caracterizar según qué tipo de polímeros y la rapidez con la que se saturan los equipos de medida. Los resultados normalmente se expresan como concentración en número de partículas de microplástico (por ejemplo,  $L^{-1}$ , en agua), normalmente también se detalla los diferentes tamaños, colores y formas que presentan dichas partículas [7].

## 2. OBJETIVOS

El objetivo genérico de este trabajo es la detección y caracterización de partículas de plásticos en productos de higiene personal, con especial interés en establecer los rangos de tamaños de las partículas presentes y poder confirmar la presencia de micro y nanoplásticos.

El objetivo genérico del trabajo se desglosa en dos objetivos concretos:

1. Separación y aislamiento de partículas en las muestras objeto de estudio.
2. Caracterización de las partículas separadas mediante la determinación de sus tamaños y su composición.

Para cubrir el objetivo 1 se va a hacer uso de técnicas de filtración y centrifugación, mientras que el objetivo 2 se va a basar en el uso de técnicas de microscopía óptica y dispersión dinámica de luz (DLS) para la determinación de tamaños y de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier para identificación del tipo de polímero.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. REACTIVOS, SUSPENSIONES Y PATRONES

#### 3.1.1. REACTIVOS

- Metanol, supragradient HPLC grade (Scharlau).
- Agua ultrapura (MilliQ system), filtrada con membrana de 0,02  $\mu\text{m}$ .

#### 3.1.3. PATRONES

- Un patrón de poliestireno de 0.1 micra en base acuosa.
- Un patrón de poliestireno de 1 micra en base acuosa.

### 3.2. INSTRUMENTACIÓN Y MATERIAL

#### 3.2.1. INSTRUMENTACIÓN

- DLS Zetasizer Nano (Malvern).
- Centrifuga, Heraeus Multifuge X1R (Thermo Fisher).
- Balanza analítica (Mettler Toledo).
- Espectrómetro FT-IR con medida de reflectancia total atenuada (ATR) Spectrum 100 (Perkin Elmer)
- Microscopio óptico con objetivos de x5, x10, x20 y x100 aumentos (Zeiss), con una cámara acoplada (Axiocam).

#### 3.2.2. MATERIALES Y APARATOS

- Baño de ultrasonidos.
- Sonda de ultrasonidos.
- Vasos de precipitados.
- Botes de vidrio para almacenar muestras.
- Micropipeta de 1 ml.
- Material desechable: puntas de pipetas de 1 ml, pipetas pasteur.
- Matraces aforados de 100 ml.
- Filtros de policarbonato de 1 micra.
- Filtros de teflón de 1 micra.
- Soportes filtrantes de 25 Y 49 milímetros de diámetro.
- Bomba de vacío.
- Probeta.
- Cubeta de plástico.
- Varilla de vidrio.
- Tubos de vidrio para centrifuga.

#### 3.3. MUESTRAS

- Muestra I. Bálsamo capilar exfoliante Stylius, con partículas de PE.
- Muestra II. Gel de ducha exfoliante Laino, contiene partículas de PE.
- Muestra III. Gel exfoliante y purificante Bioderma contiene partículas de PE.
- Muestra IV. Gel desincrustante Noreva, contiene partículas de PE.
- Muestra V. Bálsamo capilar exfoliante Stylius, con partículas de origen natural.

- Muestra VI. Gel desincrustante y exfoliante HYFAC, contiene partículas de PE.

La composición y presentación de las muestras se recogen en el Anexo.

### 3.4. PROCEDIMIENTOS

#### 3.4.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

Suspensiones acuosas: Se prepararon suspensiones acuosas a dos concentraciones (20 y 100 mg L<sup>-1</sup>), para ello se pesaron 0.2 g y 1 g de producto, respectivamente, que se suspendieron en un volumen de 10 mL de agua ultra pura, llevándose a un volumen final de 100 mL con agua ultra pura.

Suspensiones metanólicas: Se prepararon suspensiones metanólicas de 100 mg L<sup>-1</sup>, para ello se pesaron 1 g de producto, que se suspendieron en un volumen de 10 mL de metanol, llevándose a un volumen final de 100 mL con metanol.

Para conseguir suspensiones homogéneas, las mezclas se sometieron a agitación manual, en baño de ultrasonido o con sonda de ultrasonidos según el caso. En primer lugar, se intentó disolver la muestra mediante la agitación con una varilla de vidrio, si se observaba que este procedimiento no era suficiente para obtener una suspensión homogénea, se introducía la disolución a un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Si seguía sin obtenerse una suspensión homogénea se introducía una sonda de ultrasonidos en la suspensión un máximo de 10 minutos.

Las suspensiones de patrones de micropartículas se prepararon por pesada de una gota de patrón, adición de 10 mL de agua ultra pura y agitación en baño de ultrasonidos.

Todas estas suspensiones eran guardadas en nevera (4°C) para que se mantuviesen estables.

#### 3.4.2. CENTRIFUGACIÓN

Para cada producto estudiado, se centrifugaron 10 ml de suspensión metanólica de 100 mg L<sup>-1</sup>, que habían sido sonicados previamente 1 minuto, a 5000 rpm durante 25 minutos a 25°C. A continuación, se eliminó el sobrenadante y se lavó el residuo sólido 2 veces con 1 mL de metanol. Finalmente, el residuo se secó a 65°C durante 24 horas para su posterior análisis mediante FT-IR.

#### 3.4.3 FILTRACIÓN

Para observar las partículas al microscopio óptico, se filtraron a vacío 10 ml de una suspensión acuosa de 20 mg L<sup>-1</sup> de muestra, que habían sido introducidos previamente en un baño de ultrasonidos durante 1 minuto, sobre un filtro de policarbonato de 1 µm de tamaño de poro. A continuación, el filtro se secó a 65°C durante 24 horas para su posterior observación.

Para el estudio de las partículas menores de una micra mediante DLS se filtraron a vacío 10 ml de una suspensión acuosa de 100 mg L<sup>-1</sup> de muestra, que habían sido previamente sonicados del mismo modo que en la situación anterior, sobre un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de 1 µm de tamaño de poro, recogiendo el filtrado para su posterior análisis mediante DLS.

#### 3.4.4. FT-IR

De los residuos sólidos obtenidos para cada muestra mediante centrifugación siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2. se colocó una pequeña cantidad en el área de observación del instrumento, aplicando la presión adecuada determinada por el software del aparato, mediante el accesorio ATR acoplado al FT-IR, con el que se mide la reflectancia total atenuada.

#### 3.4.5. DLS (Dynamic light scattering)

Para la medida en el DLS, se introdujo 1 ml del filtrado obtenido mediante el procedimiento descrito en 3.4.3, previamente sonicado durante 1 minuto, en una cubeta, evitando la formación de burbujas.

#### 3.4.6. Microscopía óptica

Los filtros secos se observaron en el microscopio con distintos aumentos para localizar las partículas, fotografiándose las partículas encontradas con la cámara digital incorporada y analizando las imágenes obtenidas mediante el software imageJ.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

Un aspecto clave que limita las dos técnicas utilizadas (microscopía óptica y DLS) es la concentración de las suspensiones utilizadas, ya que unas técnicas tienen una sensibilidad muy alta, y otras bastante baja. De esta manera se determina que la concentración que deben tener las suspensiones que serán filtradas, para poder observar en el microscopio el residuo que queda en el filtro no deberá ser muy alta, ya que, sino no podría observarse nítidamente las partículas, debido a que se aglomerarían. Mientras que la suspensión que se lleva al DLS debe estar bastante concentrada debido a que, si no es así, los resultados no serán para nada fiables, debido a que no habrá la suficiente concentración de partículas para ser determinadas.

Por estos motivos, finalmente se utilizaron suspensiones de 20 mg L<sup>-1</sup> para aislar la fracción mayor de 1µm mediante filtración y ser observada en el microscopio óptico y de 100 mg L<sup>-1</sup> para aislar la fracción menor de 1µm mediante filtración para su análisis por DLS.

Para aislar las partículas mediante centrifugación se seleccionó el metanol como disolvente, tal y como se explica en el apartado 4.2, preparándose suspensiones de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Todas las muestras estudiadas se disolvieron sin complicación, tanto en agua como en metanol, excepto la muestra VI. Esta muestra resultó ser insoluble en metanol, por lo que fue la única en la que no se pudieron aislar micropartículas mediante centrifugación para su caracterización mediante FT-IR. Cabe destacar que a la mayoría de las muestras les cuesta más disolverse en un disolvente acuoso que en metanol, y este problema se acrecienta al aumentar la concentración.

### 4.2 AISLAMIENTO DE MICROPARTÍCULAS DE PLÁSTICO MEDIANTE CENTRIFUGACIÓN E IDENTIFICACIÓN MEDIANTE FT-IR

El objetivo principal fue aislar una cantidad suficiente de partículas de plástico presentes en cada una de muestras estudiadas con el fin de poder identificar la naturaleza del polímero mediante FT-IR.

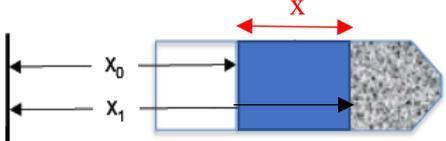
#### 4.2.1. AISLAMIENTO POR CENTRIFUGACIÓN

Para aislar partículas de plásticos, normalmente se utilizan medios con mayor densidad que las partículas, que flotarán tras ser sometidas a una centrifugación y podrán ser separadas. En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de utilizar un disolvente menos denso que estas partículas para que sedimenten en el fondo tras una centrifugación. Teniendo en cuenta que el PE tiene una densidad de 0,88–0,96 g cm<sup>-3</sup> es necesario utilizar un disolvente con una densidad menor que la

del agua para conseguir su separación mediante centrifugación. Se valoró el uso de metanol (densidad: 0,792 g cm<sup>-3</sup>) o de etanol (densidad: 0,789 g cm<sup>-3</sup>), eligiendo el metanol, ya que puede manejarse fácilmente al no formarse un azeótropo, como en el caso del etanol.

Para conocer las condiciones necesarias se usará la siguiente fórmula mediante la cual se conseguirá la separación de las partículas de interés en un tiempo razonable.

tiempo para que una partícula se mueva de la distancia radial  $x_0$  a  $x_1$

$$t = \frac{18 \eta}{d^2 (\rho_P - \rho_M) \omega^2} \ln \left( \frac{x_1}{x_0} \right)$$


Viscosidad medio	$\eta$	0,00105	g/cm s
Diámetro partícula	$d$	2,00E-5	cm
Densidad partícula	$\rho_P$	0,9	g/cm <sup>3</sup>
Densidad medio	$\rho_M$	0,792	g/cm <sup>3</sup>

rpm	5000
$X_0$ (cm)	9,5
$X_1$ (cm)	14

Figura 1. Fórmula y tablas para los cálculos de los parámetros de la centrifugación

Como se muestra en las tablas anteriores se usan las características del metanol y PE (partículas) y las características de los tubos de vidrios usados.

Se determina que la principal finalidad que se busca en la centrifugación consiste en separar una fracción significativa de las partículas. Se determina que usando la centrifuga al máximo de revoluciones permitidas para el rotor utilizado (5000 rpm) se consiguen sedimentar las partículas mayores de 200 nanómetros en un tiempo aceptable (25 minutos).

Tras conocer todas las condiciones necesarias, ya se está capacitado para llevar a cabo la separación. Consiguiendo obtener mediante los pasos comentados en el apartado de procedimientos anterior una cantidad suficiente de residuo para ser caracterizado.

Aunque se intentó determinar el contenido de partículas por gravimetría, no fue posible conseguir pesadas suficientemente estables, por lo que no se pudo cuantificar la masa de partículas que había en las muestras comerciales. Los residuos plásticos, una vez lavados y secos, se guardaron para su posterior análisis mediante FT-IR.

Como se ha comentado anteriormente la muestra VI era insoluble en metanol, por lo que no se pudo separar su residuo y por tanto no se pudieron caracterizar sus partículas.

A modo de ejemplo, en la figura 2 se pueden observar los residuos obtenidos para las muestras I y II, así como que las partículas presentan diferentes formas, tamaños y colores que más adelante se comentarán.

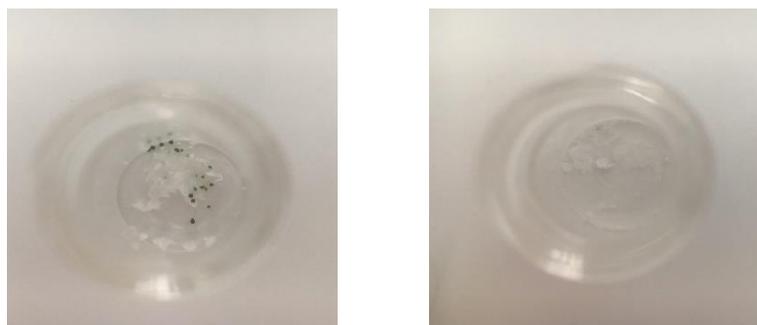


Figura 2. Residuo plástico de las muestras I y II.

#### 4.2.2. IDENTIFICACIÓN DE MICROPLÁSTICOS MEDIANTE FT-IR

En las figuras 3 a 6 se presentan los espectros FT-IR de las partículas aisladas de las muestras comerciales I, II, III y V, en las cuales se pueden observar las bandas más características del polietileno si se comparan con el espectro infrarrojo patrón de PE de la figura 7 [9].

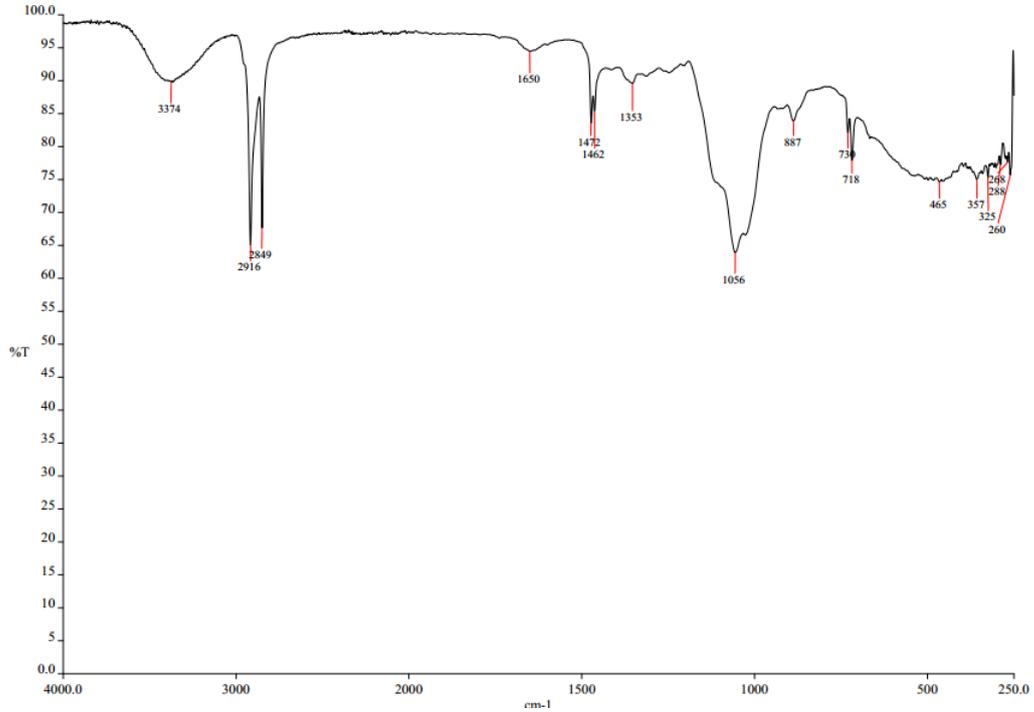


Figura 3. Espectro infrarrojo muestra I.

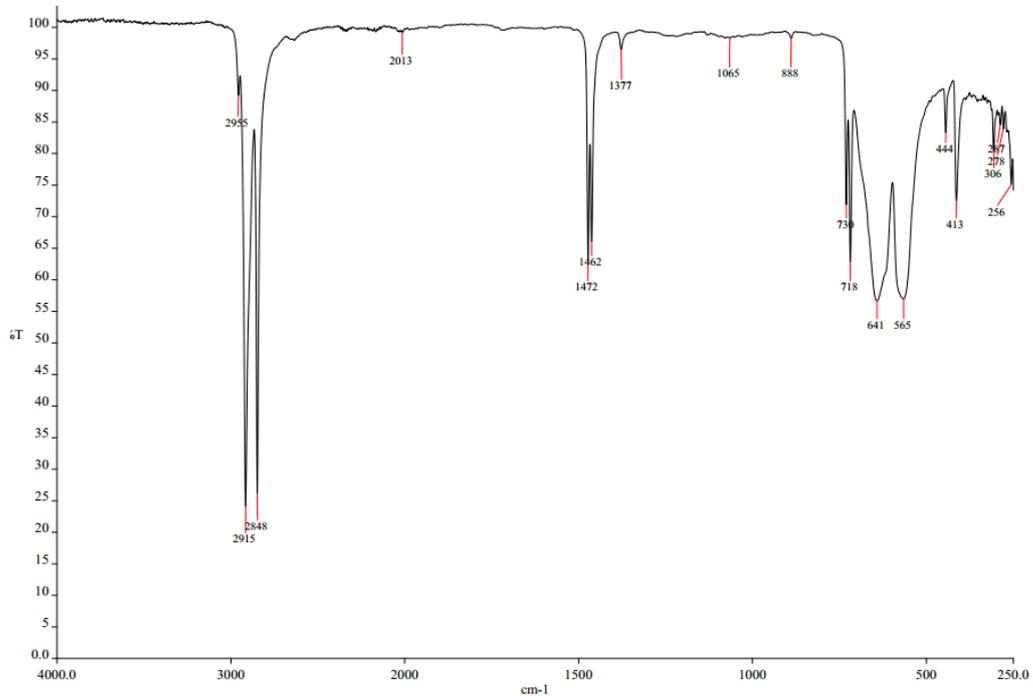


Figura 4. Espectro infrarrojo muestra II.

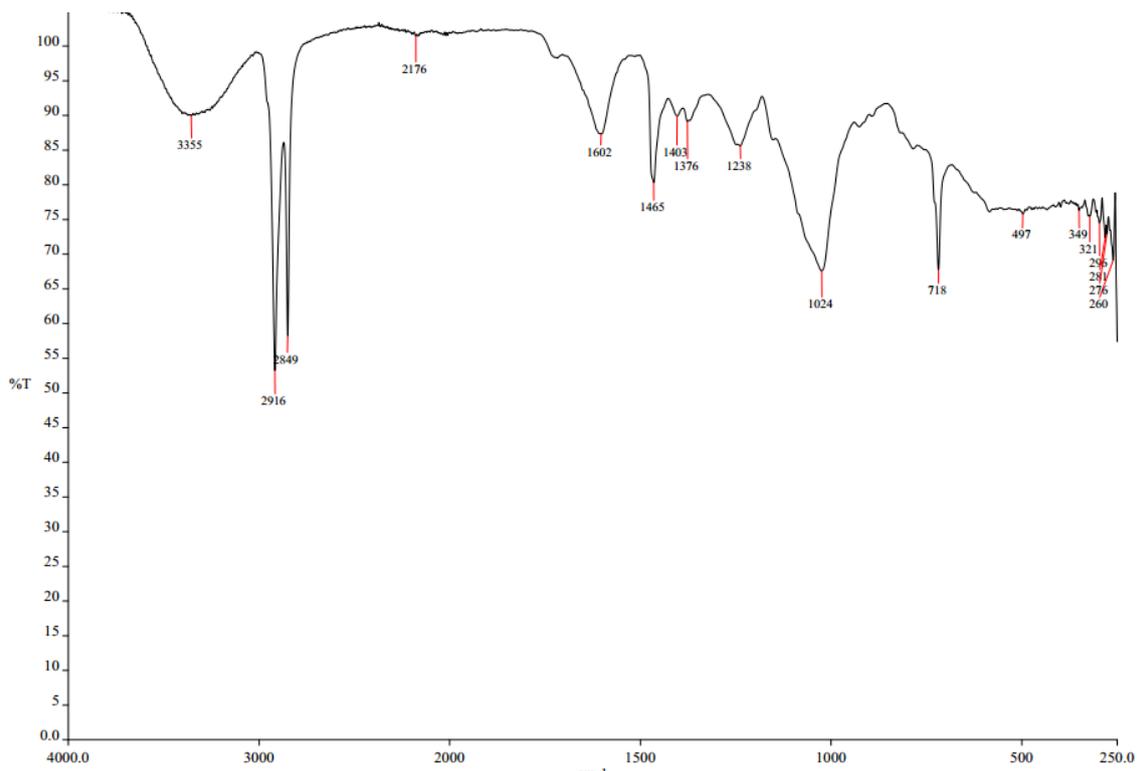


Figura 5. Espectro infrarrojo muestra III.

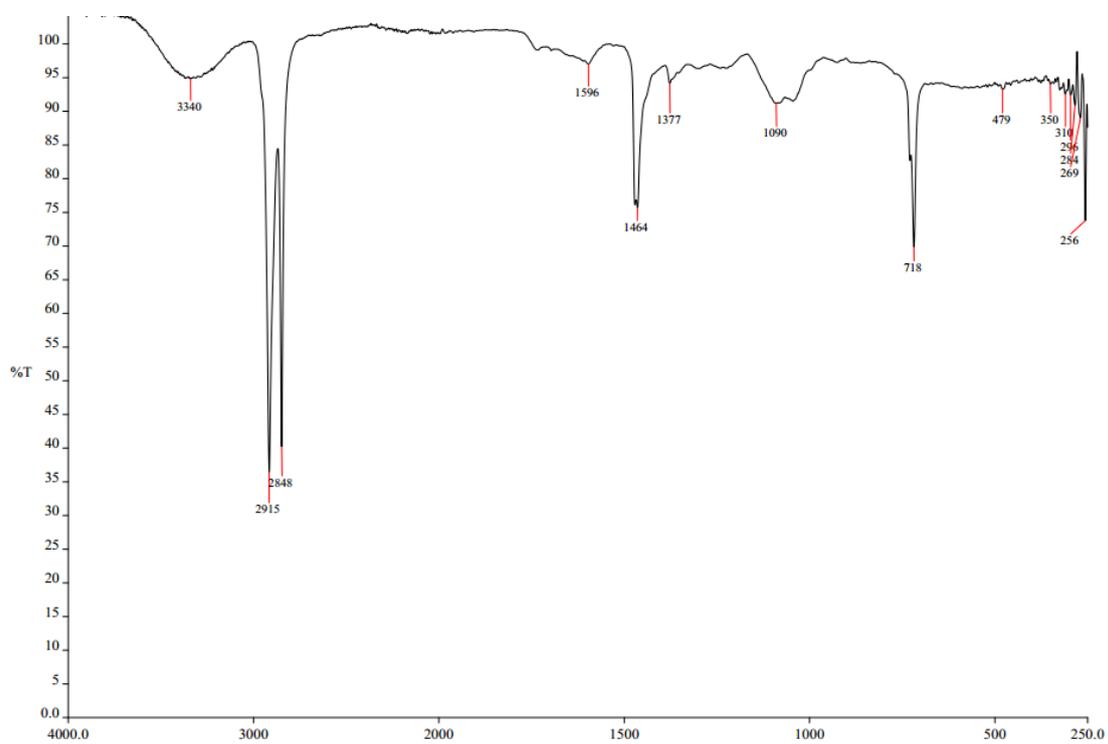


Figura 6. Espectro infrarrojo muestra IV.

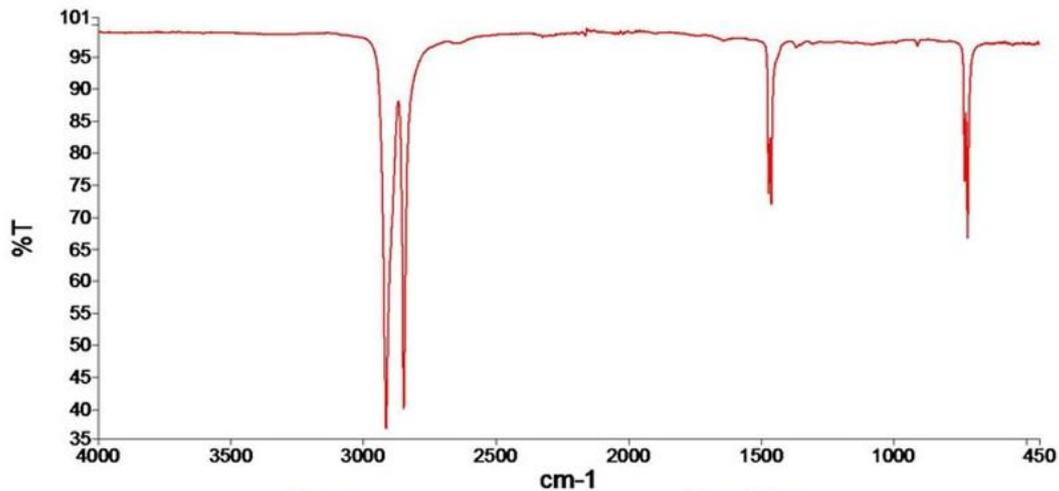


Figura 7. Espectro infrarrojo patrón de PE [9].

En primer lugar, se observa en casi todos espectros, excepto en el segundo, una banda ancha y no muy intensa sobre aproximadamente  $3350\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a los enlaces O-H de las moléculas de disolvente, en este caso metanol, o a la presencia de humedad.

Ahora ya se va a centrar en la comparación de las bandas características del polietileno, se aprecian dos bandas que aparecen en todos los espectros, sobre  $2850$  y  $2915\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas son bastante más intensas que las anteriores y corresponden a los enlaces  $\text{CH}_2$  simétricos y asimétricos, respectivamente.

Luego se localiza una/unas bandas entre  $1462$  y  $1472\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, que también aparecen en el patrón, esta es atribuida a la deformación de los enlaces por flexión. La última banda característica del polietileno que se observa en todas las muestras, es la que aparece en  $718\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la deformación oscilante de los enlaces.

También cabe destacar que el resto de las bandas que no aparecen en el espectro característico del polietileno, pueden ser distintos componentes que aparecen en los productos de higiene personal y que no se ha conseguido eliminar completamente.

Ya solo quedará estudiar el espectro de la muestra V, que según la composición del fabricante contiene celulosa microcristalina, cuya fórmula aparece en la figura 8. En esta figura 8, también se representa la fórmula química del polietileno. Obteniendo el espectro que se observa en la figura 9, que se comparará con un patrón de celulosa microcristalina (figura 10) [11].

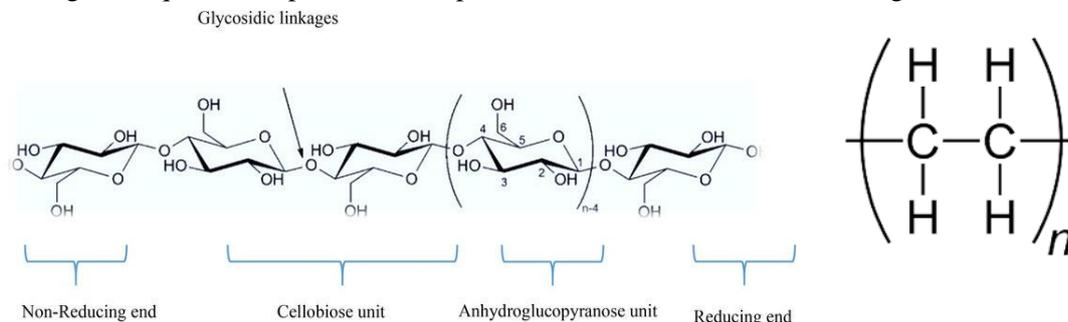


Figura 8. Fórmula química celulosa microcristalina (izq) y del polietileno (dcha).

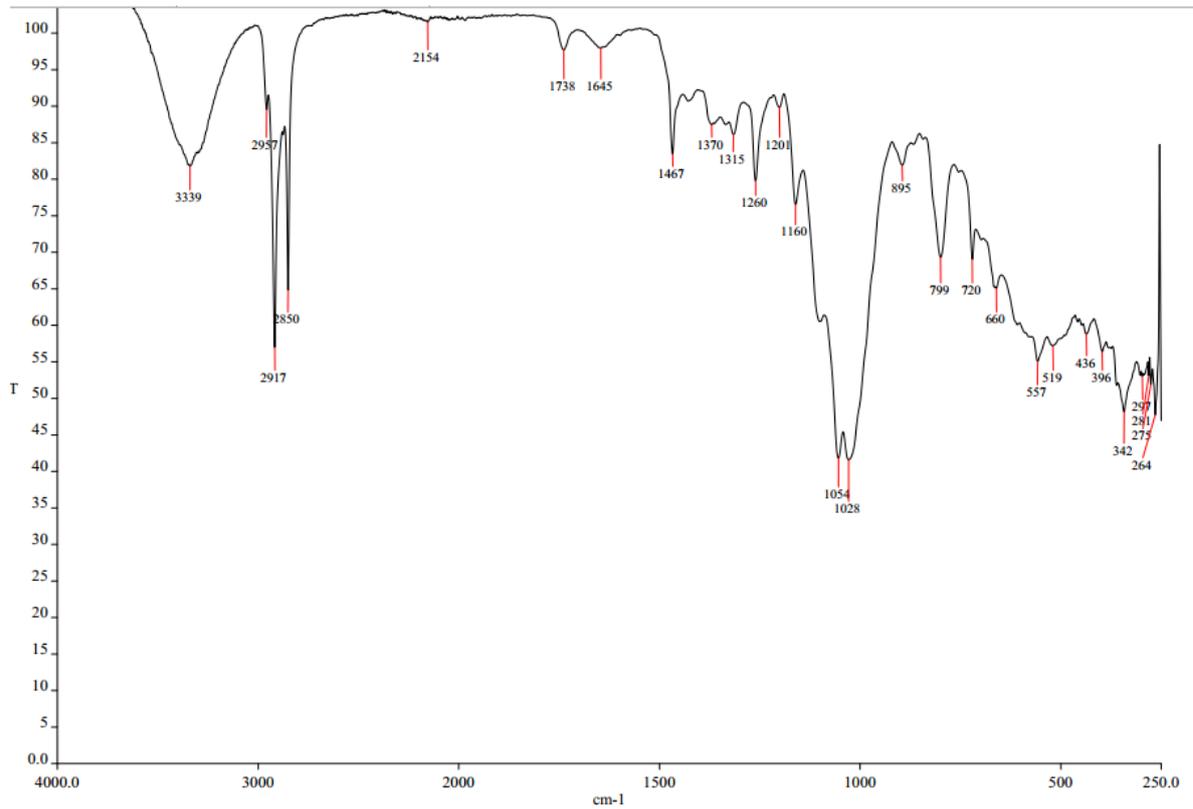


Figura 9. Espectro infrarrojo muestra V.

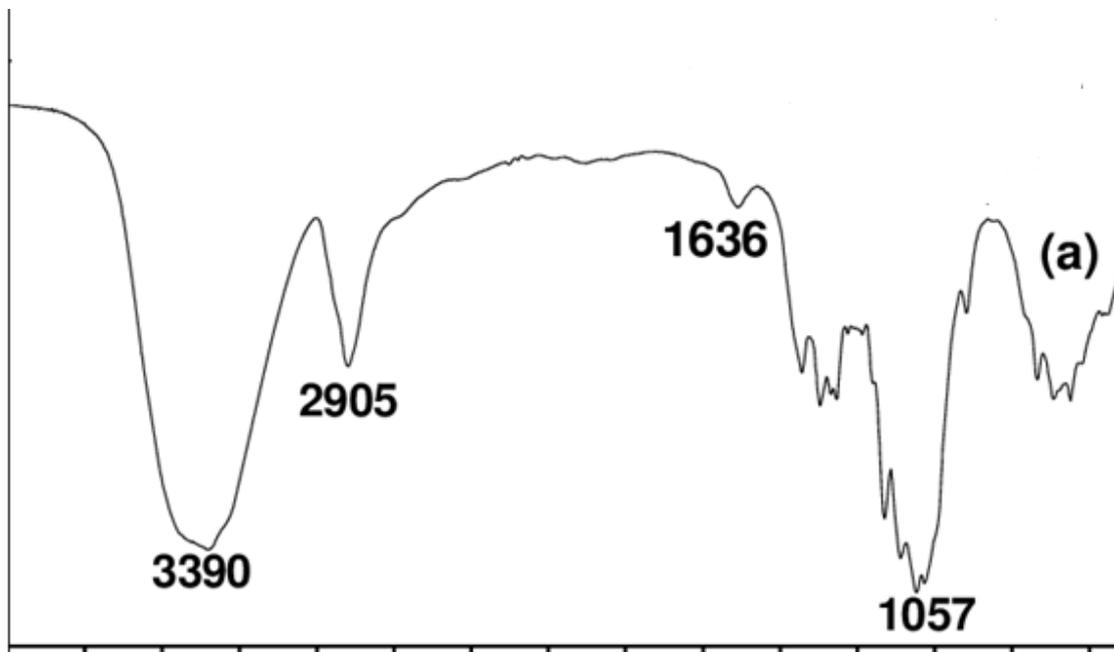


Figura 10. Espectro infrarrojo característico celulosa policristalina [11].

En ambas figuras se observa una banda ancha en aproximadamente  $3390\text{ cm}^{-1}$  y otra sobre aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de estiramiento y flexión de los

hidróxilos superficiales. Por otro lado, el pico que se observa también en las dos figuras en aproximadamente  $2905\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la vibración por estiramiento asimétrico del enlace C-H del anillo piranoide de la celulosa microcristalina. Y por último se observan en ambos espectros un pico en aproximadamente  $1050\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye al enlace C-O de la celulosa.

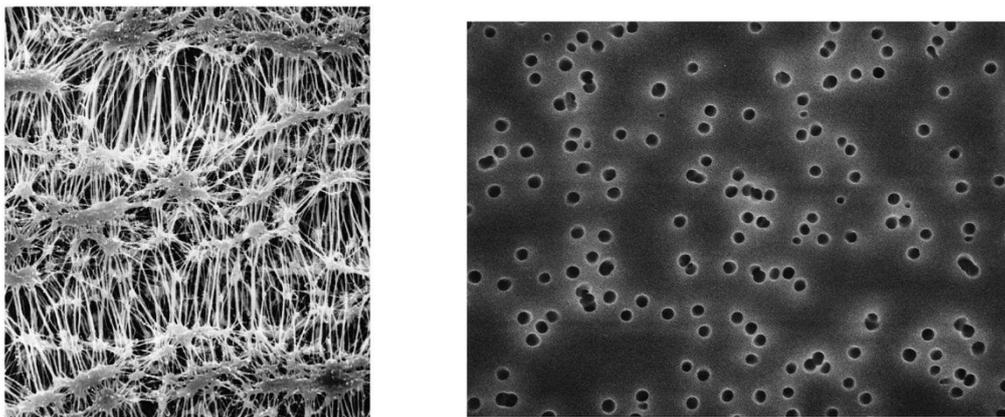
También se debe señalar, como en el caso de las muestras anteriores que otros picos que aparecen pueden ser debidos a otras sustancias que aparezcan en las muestras y que no fueron totalmente eliminadas mediante los lavados realizados.

Como conclusión, se confirma que las muestras I, II, III y IV contienen partículas de polietileno, y la muestra V de celulosa microcristalina.

#### 4.3. FRACCIONAMIENTO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO MEDIANTE MICROFILTRACIÓN

Como ya se ha comentado anteriormente, mediante filtraciones se quiere fraccionar las distintas partículas presentes en las muestras en función del tamaño. Mediante microscopía óptica resulta posible estudiar partículas de hasta  $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ , mientras que las partículas menores serán estudiadas mediante DLS. Tras comprobar que mediante filtraciones secuenciales con filtros de distinto tamaño de poro no se obtuvieron fraccionamientos adecuados, se optó por separar por un lado las partículas menores de  $1\text{ }\mu\text{m}$  y por otro las mayores de este tamaño.

Para llevar a cabo este trabajo, se contaban con filtros de tamaño de poro de  $1\text{ }\mu\text{m}$  tanto de policarbonato, como de PTFE. Estos tienen el aspecto que se muestran en la figura 11.



Figuras 11. Aspecto que presentan los filtros PTFE (izq.) y policarbonato (der.) al microscopio electrónico [12].

Para determinar qué filtración será la más adecuada para las dos técnicas a utilizar (microscopía óptica y DLS), se realizaron las experiencias pertinentes mediante las cuales se comprueba que el mejor material para microscopía, es decir, el mejor soporte, se trata del filtro de policarbonato. El PTFE no es adecuado para dicha finalidad, ya que al observarlo en el microscopio se ven las fibras de este y no se diferencia claramente de las partículas.

Por otro lado, se determina que el mejor material para actuar como medio de separación para aislar la fracción menor de  $1\text{ }\mu\text{m}$  es el PTFE, ya que, en el policarbonato, si las partículas pequeñas no encuentran un poro no lo atravesarán, por lo que una fracción importante de partículas menores de  $1\text{ }\mu\text{m}$  pueden quedar en el filtro.

##### 4.3.1. CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS MAYORES DE $1\text{ }\mu\text{m}$ MEDIANTE MICROSCOPÍA ÓPTICA

Como se ha comentado anteriormente, las partículas de tamaño mayor de 1 micrómetro se van a estudiar mediante el microscopio óptico.

Tras diferentes experiencias se ha determinado que la concentración de muestra más adecuada para una posterior observación en el microscopio es de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , ya que en una disolución más concentrada no se podían diferenciar las distintas partículas debido a que estaban muy agrupadas. También se ha determinado, como se ha comentado anteriormente, que el filtro más eficiente es el de policarbonato, el tamaño de poro que se utiliza es de 1 micra.

Tras llevar a cabo los pasos expuestos en el apartado de procedimientos. Se obtiene de cada muestra un filtro seco con las partículas sobre él. Antes de comenzar a observar partículas, es necesario familiarizarse con el software del programa del microscopio y con el propio microscopio.

Se coloca el filtro en el soporte del microscopio, se utilizará la lente de mayor aumento que permita unas imágenes nítidas de las partículas. Eligiendo siempre el enfoque de mayor aumento en el que se observen nítidamente y se puedan diferenciar las partículas.

Una vez obtenidas las fotos de las distintas partículas se deberán procesar mediante el software imageJ, intentando conseguir la mayor nitidez para poder medir correctamente las partículas.

Todo este proceso se realizó por duplicado. De esta manera se conoce la distribución que siguen las partículas de mayor tamaño (por encima de 1 micrómetro).

Se observan partículas muy diferentes tanto en tamaño, como en colores y formas. En las figuras 13 a 24 se presentan alguna de las imágenes más representativas que se han obtenido.



Figura 13. Partículas obtenidas en la muestra I con el objetivo de 20 aumentos (tamaños comprendidos entre 40 y 120 micrómetros)



Figura 14. Partículas obtenidas en la muestra I con el objetivo de 10 aumentos (tamaños comprendidos entre 80 y 160 micrómetros)

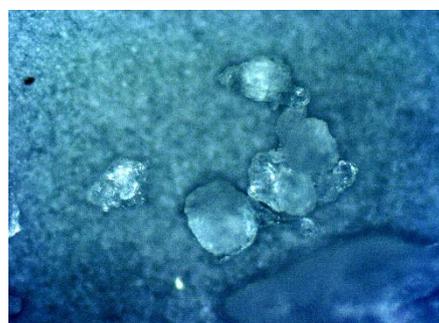


Figura 15. Partículas obtenidas en la muestra II con el objetivo de 10 aumentos (tamaños comprendidos entre 150 y 250 micrómetros)

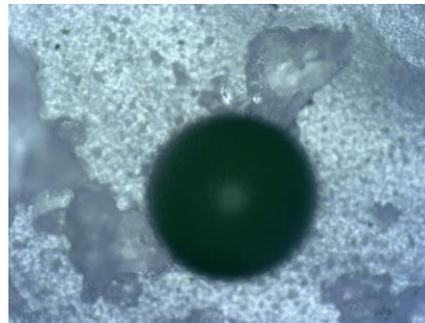


Figura 16. Partículas obtenidas en la muestra II con el objetivo de 5 aumentos (partícula de 730 micrómetros)

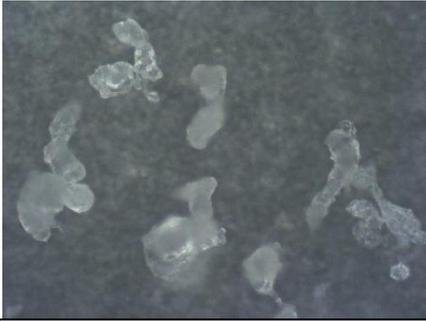


Figura 17. Partículas obtenidas en la muestra III con el objetivo de 20 aumentos (tamaños comprendidos entre 60 y 100 micrómetros)



Figura 18. Partículas obtenidas en la muestra III con el objetivo de 10 aumentos (tamaños comprendidos entre 100 y 160 micrómetros)

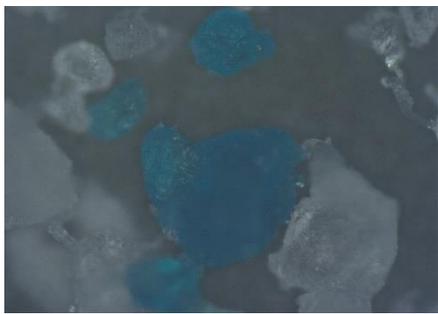


Figura 19. Partículas obtenidas en la muestra IV con el objetivo de 10 aumentos (partículas comprendidas entre 300 y 500 micrómetros)



Figura 20. Partículas obtenidas en la muestra IV con el objetivo de 10 aumentos (partículas comprendidas entre 150 y 300 micrómetros)

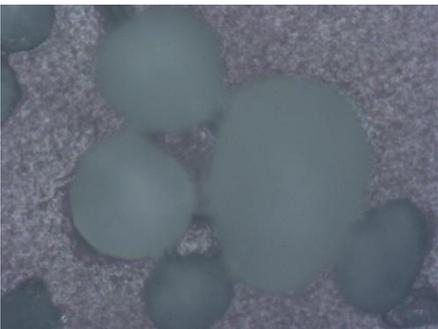


Figura 21. Partículas obtenidas en la muestra V con el objetivo de 10 aumentos (partículas comprendidas entre 300 y 400 micrómetros)

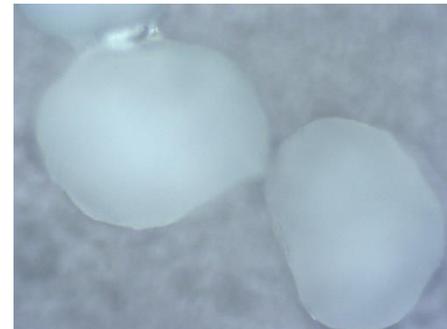


Figura 22. Partículas obtenidas en la muestra V con el objetivo de 20 aumentos (partículas de aproximadamente 200 micrómetros)

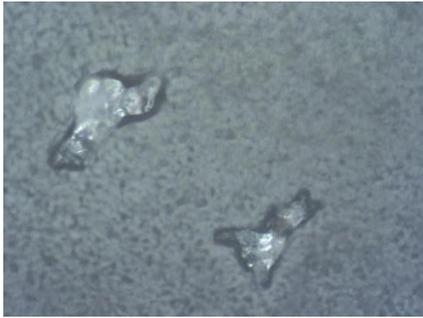


Figura 23. Partículas obtenidas en la muestra VI con el objetivo de 20 aumentos (partículas comprendidas entre 40 y 60 micrómetros)



Figura 24. Partículas obtenidas en la muestra VI con el objetivo de 10 aumentos (partículas comprendidas entre 180 micrómetros)

En las anteriores imágenes se observan partículas muy diferentes no sólo en tamaño, algunas son casi esféricas mientras que otras totalmente irregulares, también se encuentran algunas coloreadas, que aparecen en las muestras II y IV.

En las figuras 25 a 30 se presentan los diferentes histogramas obtenidos a partir de las medidas realizadas en las imágenes obtenidas por microscopía, correspondientes a las distribuciones de tamaños de partículas presentes en las muestras comerciales.

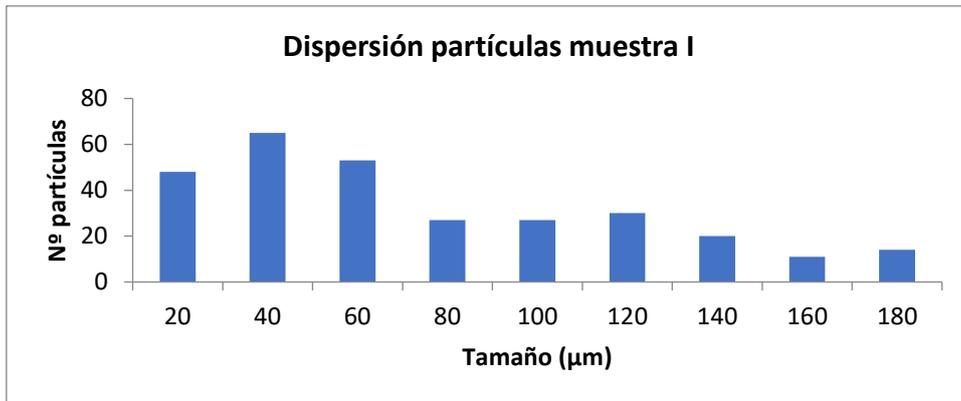


Figura 25. Dispersión partículas muestra I

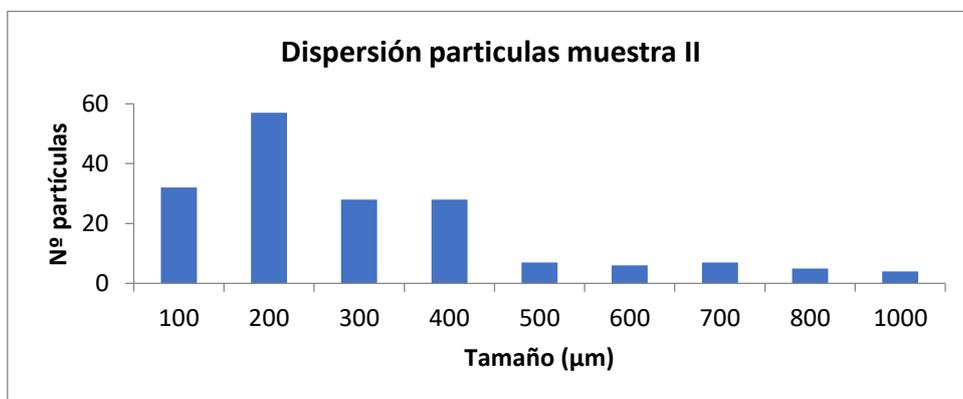


Figura 26. Dispersión muestra II

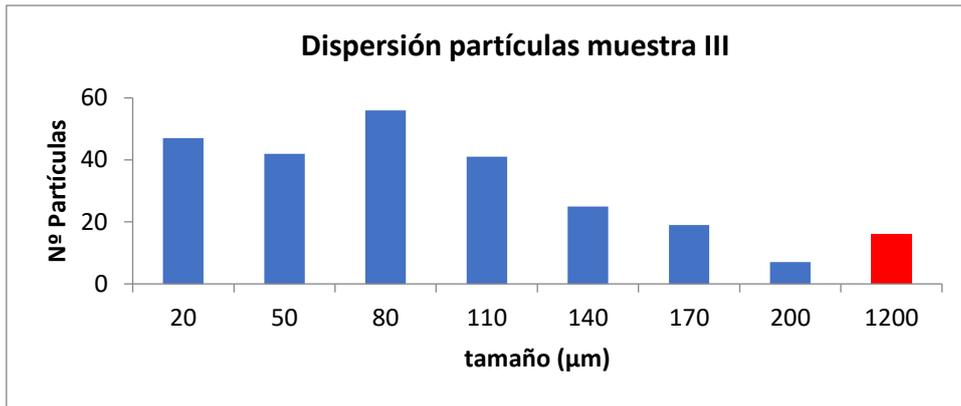


Figura 27. Dispersión muestra III

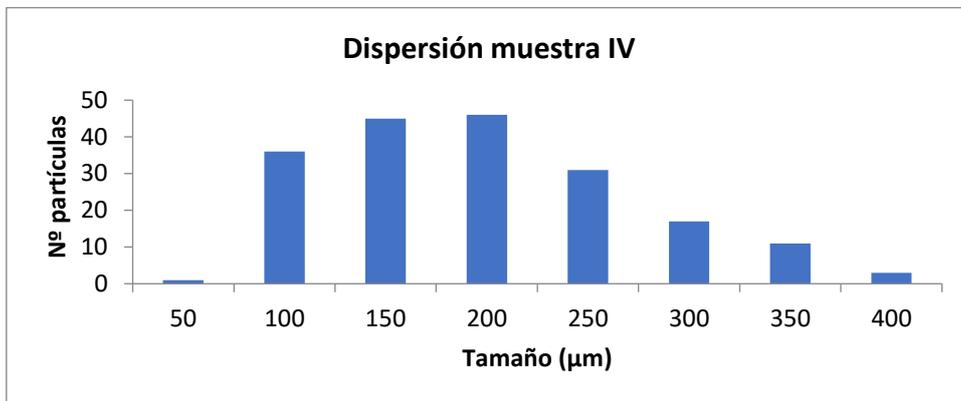


Figura 28. Dispersión muestra IV

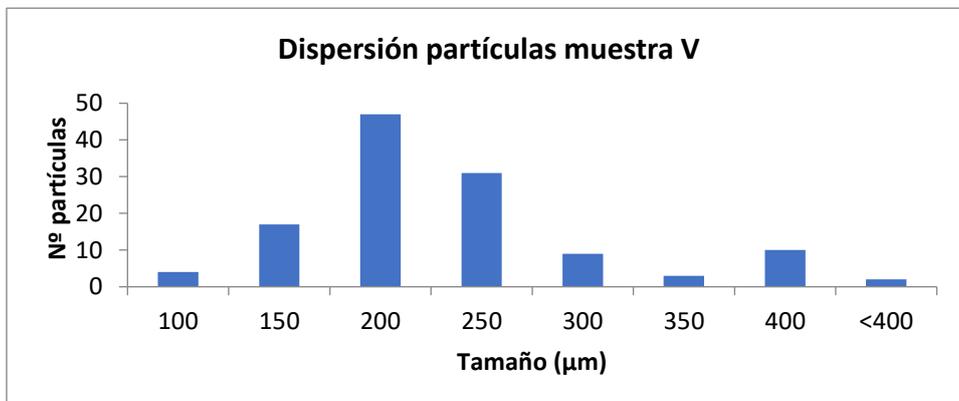


Figura 29. Dispersión muestra V

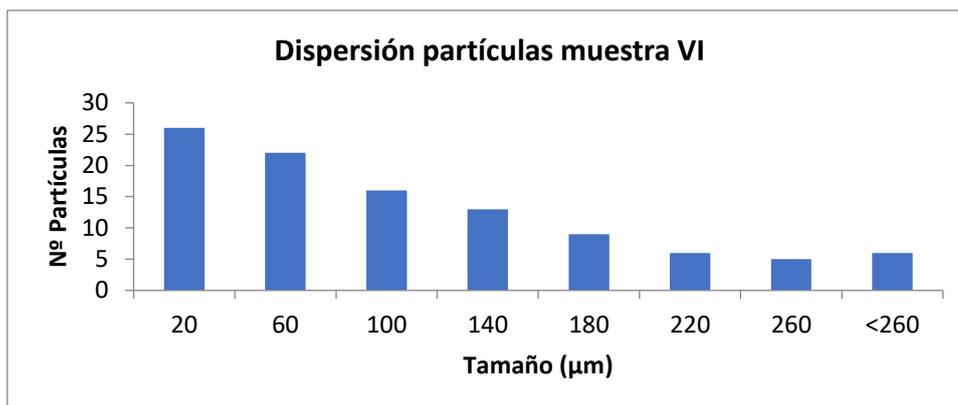


Figura 30. Dispersión muestra VI

#### 4.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS MENORES DE 1 µm MEDIANTE DLS

Como se ha comentado anteriormente, se va a utilizar la técnica DLS para estudiar las partículas menores a 1 µm y confirmar la presencia de nanoplásticos.

Tras diferentes experiencias se ha determinado que la concentración óptima de la disolución para una posterior observación en el DLS es de 100 mg L<sup>-1</sup>, ya que en una disolución menos concentrada no se obtenía una señal válida, debido a que el instrumento necesita una concentración relativamente alta de partículas para poderlas determinar correctamente. También se ha determinado, como se ha comentado anteriormente que el filtro más adecuado para separar la fracción de partículas menores de 1 micra es el de PTFE.

Para poder medir la disolución ahora nombrada, se debe preparar el soporte filtrante a vacío con un filtro de 1 micra de PTFE, y seguido se filtrarán 10 mililitros (antes hay que sonicarla un minuto), recogiendo el filtrado en otro bote de 10 mililitros de vidrio. Treinta minutos antes se habrá encendido el DSL para que esté en las condiciones óptimas de dar un resultado correcto, antes de introducir la muestra en el DLS se sonicará otro minuto, se cogerá un mililitro de la disolución y se añadirá a una cubeta con cuidado para que no quede ninguna burbuja de aire que pueda interferir con el resultado.

El software del instrumento analiza las medidas y resultados obtenidos, valorando la calidad de estos. Cuando los resultados no son válidos las muestras se vuelven a analizar para comprobarlos. En cualquier caso, los resultados producidos por el instrumento son el diámetro hidrodinámico (Z-average) y el índice de polidispersidad. Adicionalmente, la técnica permite calcular las distribuciones de tamaños en intensidad, volumen de la partícula y número de partículas. En los casos de elevada polidispersidad (más de 0,3) es habitual obtener más de dos distribuciones, que no suelen corresponder a situaciones reales.

Para comprobar el correcto funcionamiento del instrumento, se analizaron periódicamente patrones de poliestireno 100 nm y 1 µm. En la figura 31 y la tabla 32, se recogen los resultados obtenidos con los patrones. Puede observarse una buena concordancia en el caso del patrón de 100 nm, mientras que en el caso del patrón de 1µm, la distribución se ajusta a lo esperado, pero el diámetro hidrodinámico obtenido fue mayor, probablemente debido a la elevada polidispersidad del patrón medido.

A partir de las medidas de las distintas muestras comerciales, se obtuvieron las distribuciones de tamaños respecto a la intensidad y al número de partículas. Con las primeras podemos tener una idea de los diferentes tamaños de las partículas, mientras que con la segunda se observan

preferentemente las partículas más pequeñas, ya que corresponden a mayores concentraciones en número.

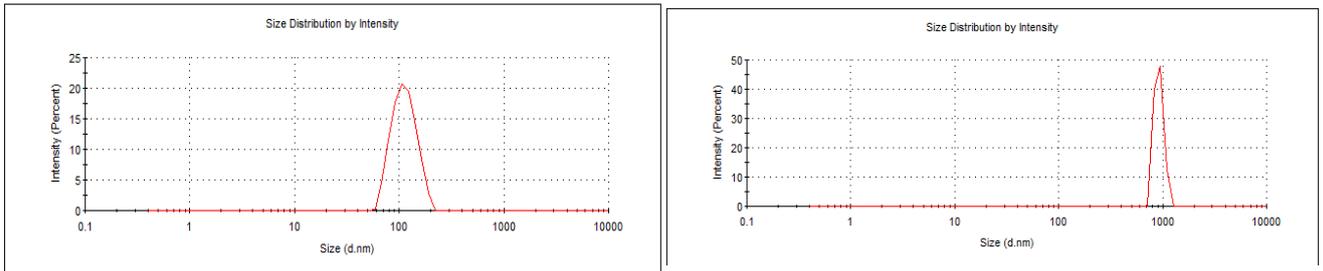


Figura 31. Distribución de los patrones de 100 nm (izq) y de 1  $\mu$ m (dcha).

Patrón 100 nm	
Diametro hidrodinámico(nm)	indice de polidispersidad
108 $\pm$ 4	0,064
Patrón 1 $\mu$ m	
Diametro hidrodinámico(nm)	indice de polidispersidad
1869 $\pm$ 160	0,442

Figura 32. Tablas de los resultados obtenidos de los patrones.

A continuación, en las figuras 33-38 se adjuntan las distribuciones que se han determinado óptimas y posteriormente se comentarán individualmente cada muestra.

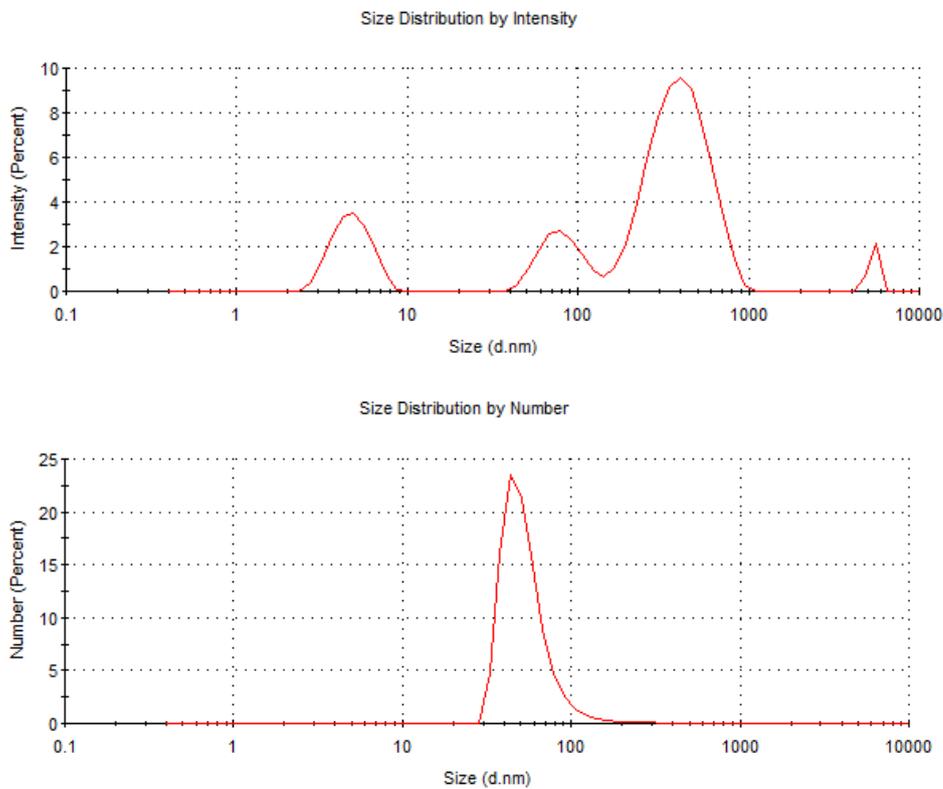


Figura 33. Distribuciones de tamaño en intensidad y número de la muestra I.

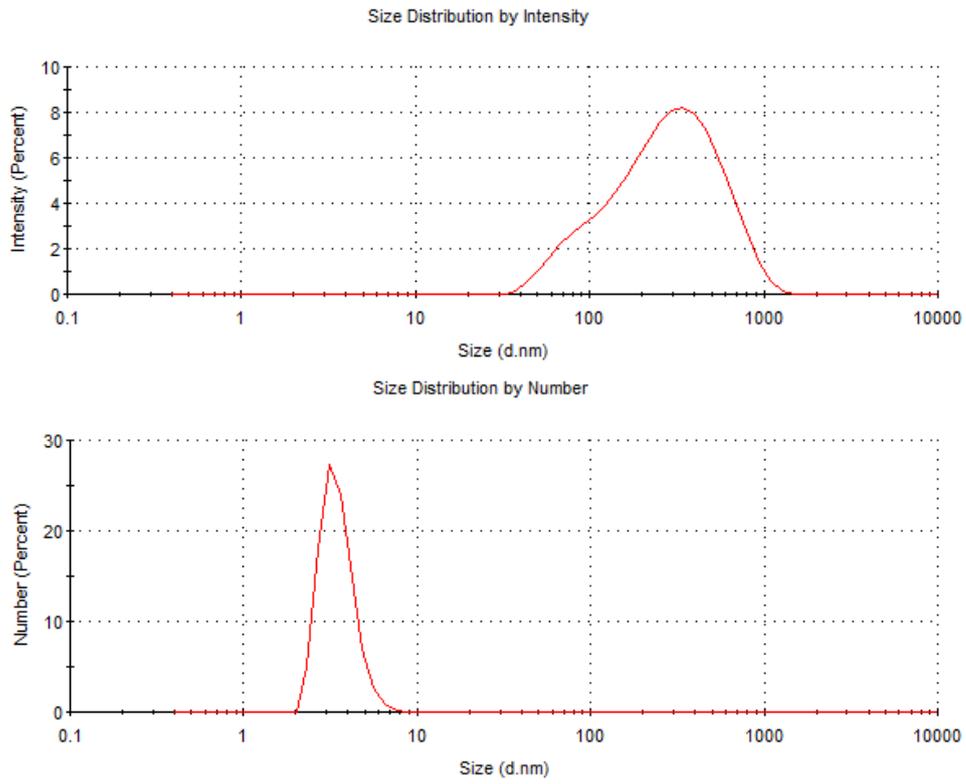


Figura 34. Distribuciones de tamaño en intensidad y número de la muestra II.

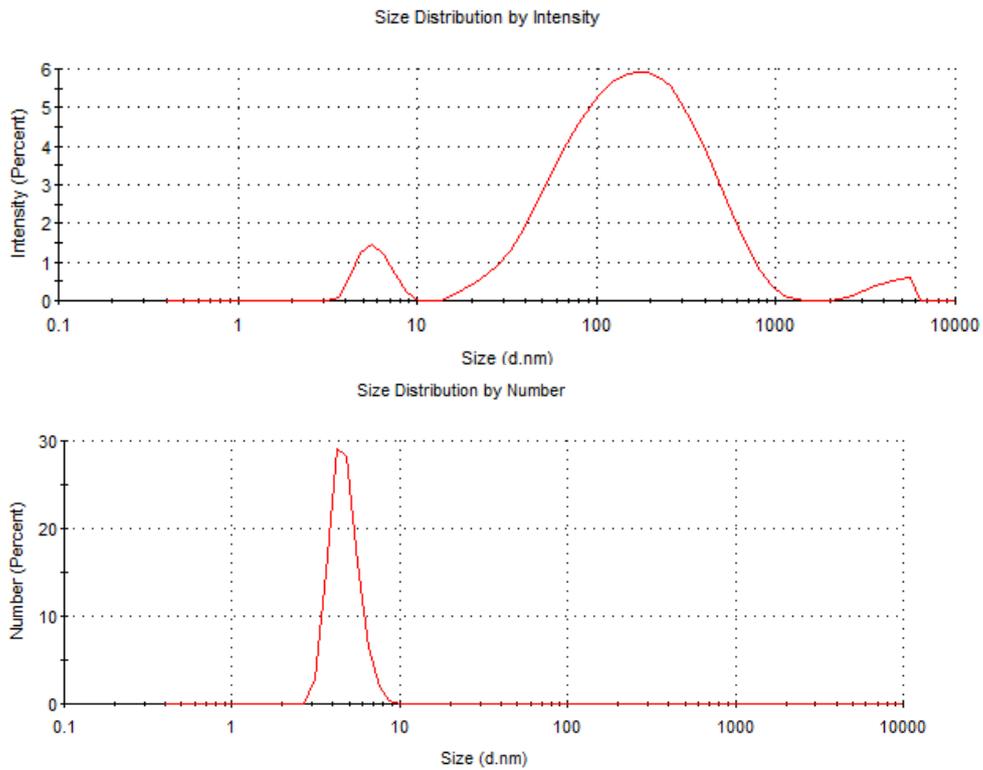


Figura 35. Distribuciones de tamaño en intensidad y número muestra III.

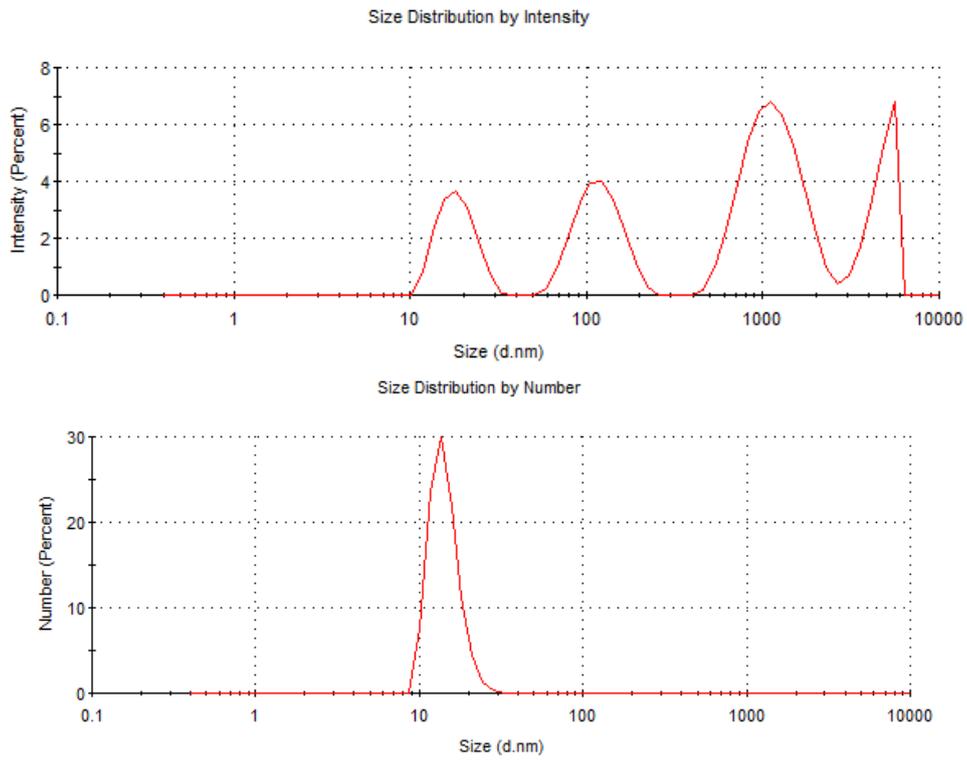


Figura 36. Distribuciones de tamaño en intensidad y número muestra IV.

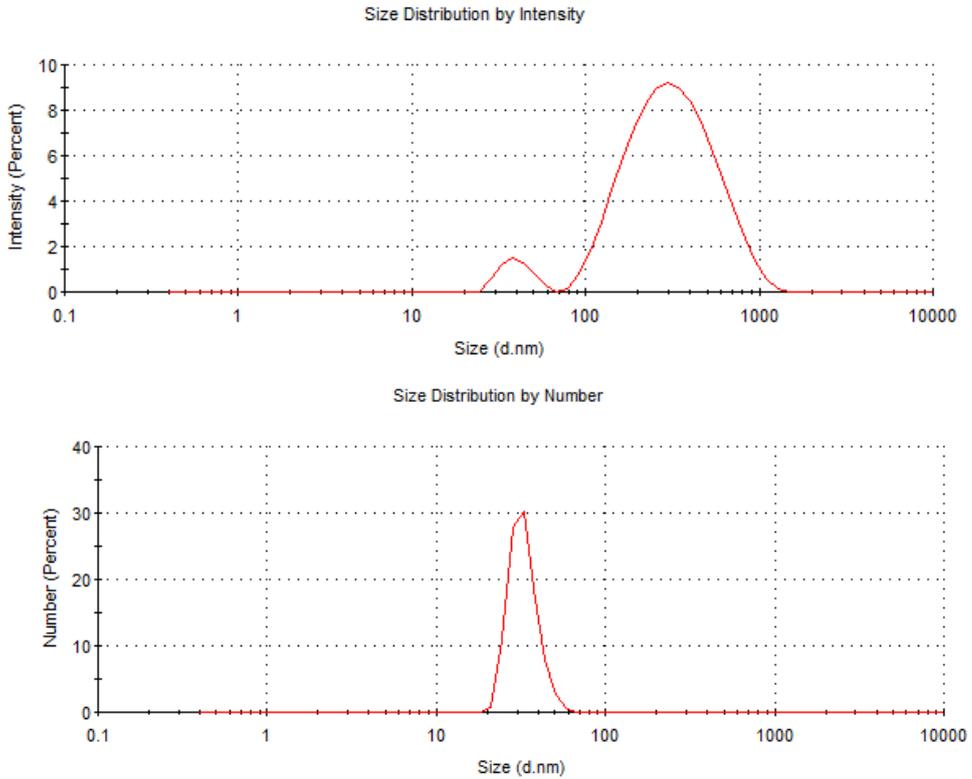


Figura 37. Distribuciones de tamaño en intensidad y número muestra V.

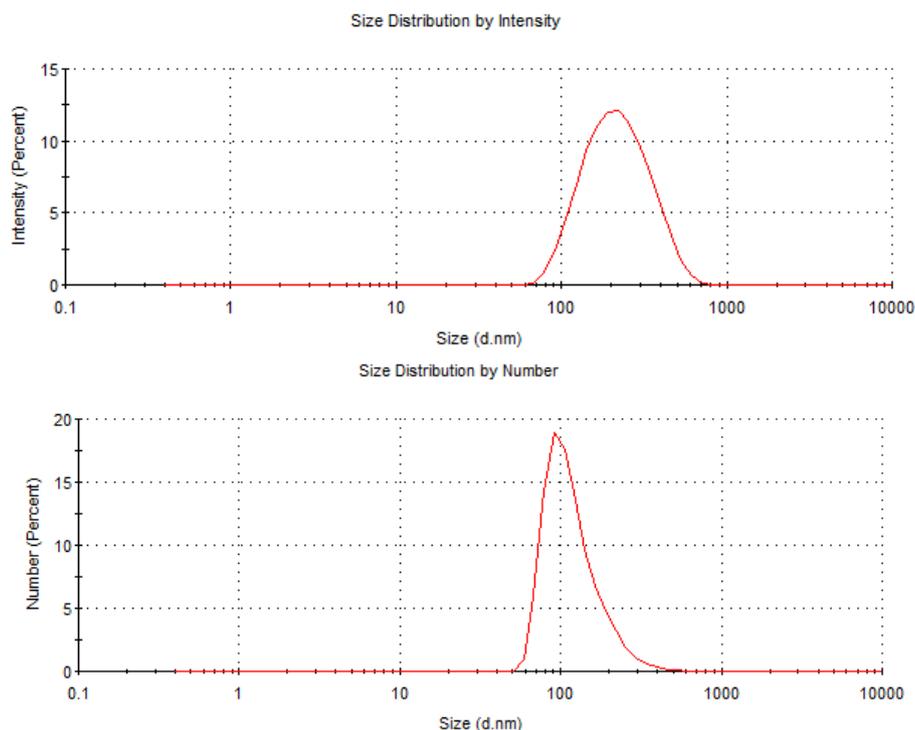


Figura 38. Distribuciones de tamaño en intensidad y número muestra VI.

En la tabla 39 se recogen los diámetros hidrodinámicos promedio y los índices de polidispersidad obtenidos para los distintos productos. En todos los casos los índices de polidispersidad fueron relativamente elevados, lo que dificultó obtener resultados reproducibles y válidos. En rojo se marcan los resultados marcados por el instrumento como de baja fiabilidad.

Producto	diámetro hidrodinámico (nm)	índice de polidispersidad
I	177±26	0,350
II	229±159	0,685
III	107±7	0,636
IV	194±68	1
V	200±52	0,335
VI	152±42	0,238

Figura 39. Diámetro hidrodinámico y polidispersidad de la fracción particulada <1 µm en los productos estudiados.

En las tres muestras I, V y VI, se observan que las partículas están alrededor de unos 200 nm y también se pueden determinar que en las tres muestras hay nanopartículas, por encima de 30 nm en la muestra I, de 200 nm en la muestra V y de 50 nm en la muestra VI.

En las muestras II, III y IV es posible que haya partículas nanométricas, pero sería necesario utilizar otras técnicas para confirmarlo.

#### 4.4. RESUMEN DE RESULTADOS

Como se recoge en la figura 40 se observa una variedad muy grande tanto en tamaño, forma y color de las partículas de plástico utilizadas en productos de higiene personal con propiedades exfoliantes. Cabe destacar que en casi todos los casos se han utilizado partículas de PE y que el uso de celulosa microcristalina ha permitido al fabricante definir las partículas exfoliantes como naturales. En cuanto al tamaño se observa en todas las muestras distribuciones de tamaños muy diferente, incluyendo en todos los casos partículas por debajo de 1  $\mu\text{m}$  y muy probablemente de 100 nm.

Partículas	<100nm	<1 micra	>1 micra	Forma	Color	Material
MUESTRA I	SI	SI	<200 $\mu\text{m}$	Esféricas	Blanco	PE
MUESTRA II	?	SI	100-1000 $\mu\text{m}$	Esféricas e irregulares	Blanco y verdes	PE
MUESTRA III	?	SI	<200 $\mu\text{m}$ 1000 $\mu\text{m}$	Irregulares	Blanco	PE
MUESTRA IV	?	SI	100-400 $\mu\text{m}$	Irregulares	Blanco y azul	PE
MUESTRA V	SI	SI	100-400 $\mu\text{m}$	Esféricas	Blanco	celulosa microcristalina
MUESTRA VI	SI	SI	<300 $\mu\text{m}$	Irregulares	Blanco	no determinado

Figura 40. Resumen tamaño, forma, color y material de las muestras.

#### 5. CONCLUSIONES

La detección y caracterización de micro y nanopartículas de plásticos exige disponer de técnicas analíticas adecuadas, pero también es necesario hacer uso de los métodos de preparación de muestra más adecuados en cada caso. En este trabajo Fin de Grado se ha demostrado que es posible aislar partículas de materiales plásticos de baja densidad mediante centrifugación utilizando disolventes de baja densidad, como es el caso del metanol, para posteriormente identificar la naturaleza de las partículas separadas mediante FT-IR. Por otro lado, la filtración ha demostrado ser un método útil de fraccionamiento en función del tamaño, tanto para aislar partículas por encima de 1  $\mu\text{m}$  y poder ser observadas directamente mediante microscopía óptica, utilizando filtros de policarbonato, como para eliminar las partículas por encima de 1  $\mu\text{m}$  y poder llevar a cabo medidas de dispersión de luz dinámica en suspensiones de partículas nanométricas.

La aplicación de estas técnicas y métodos analíticos al estudio de productos comerciales de higiene personal utilizados como exfoliantes ha permitido confirmar que todos contenían micropartículas y, en algunos casos, nanopartículas. Además, se ha demostrado que en la mayoría de los productos las partículas eran de polietileno, agravando el problema actual de la contaminación debida a los plásticos, que se ha comentado en la introducción.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ceccarini, A.; Corti, A.; Erba, F.; Modugno, F.; La Nasa, J.; Sabrina B.; Castelvetro, V. The Hidden Microplastics: New Insights and Figures from the Thorough Separation and Characterization of Microplastics and of Their Degradation Byproducts in Coastal

- Sediments, Environmental Science & Technology. Environ. Sci. Technol.2018, 52, 5634–5643
- [2] Bank, M.S.; Hansson, S.V. The plastic circle: A Novel and Holistic Paradigm for the Anthropocene. Environ. Sci. Technol.2018, 52, 5634–5643
- [3] Triebkorn, R.; Braunbeck, T.; Grummt, T.; Hanslik, L.; Huppertsberg, S.; Jekel, M.; Knepper, T.P.; Kraus, S.; Müller, Y.K.; Pittroff, M.; Ruhl, A.S.; Schmiege, H.; Schür, C.; Strobel, C.; Wagner, M.; Zumbülte, N.; Kohler, H. Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. Analytical Chemistry 110 (2019) 375-392.
- [4] Hartmann, N.B.; Hüffer, T. R.; Thompson, C.; Hassellöv, M.; Verschoor, A.; Daugaard, A.E.; Rist, S.; Karlsson, T.; Brennholt, N.; Cole, M.; Herrling, M.P.; Hess, M.C.; Ivleva, N.P.; Lusher, A.L.; Wagner, M. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris, Environ. Sci. Technol. 53 (2019) 1039–1047. doi:10.1021/acs.est.8b05297
- [5] Hernandez, L.M.; Yousefi, N.; Tufenkji, N. Are There Nanoplastics in Your Personal Care Products? Environ. Sci. Technol. Lett.2017, 4, 280-285
- [6] Ogonowski, M.; Gerdes, Z.; Gorokhova, E. What we know and what we think we know about microplastic effects—A critical perspective. Environ. Sci. Technol. Lett.2017, 4, 280-285
- [7] Prata, J.C.; da Costa, J.P.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. Analytical Chemistry 110 (2019) 150-159.
- [8] Hermsen, E.; Pompe, R.; Besseling, E.; Koelmans, A.A.; Detection of low numbers of microplastics in North Seafish using strict quality assurance criteria, Marine Pollution Bulletin 122 (2017) 253–258
- [9] <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/publications/microbeads-toiletries-method-445-0.html>
- [10] <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>
- [11] Jia et al. Synthesis, cellulose-silica composite. BioResources 6(2), 1186-1195 (2011):
- [12] <https://www.fishersci.es/>

ANEXO: PRODUCTOS DE HIGIENE PERSONAL ESTUDIADOS



Muestra I



Aqua, ceteryl alcohol, behentrimonium chloride, polyethylene, dipalmitoylethyl hydroxyethylmonium methosulfate, camphor, hydroxyethylcellulose, mentol, peg-8, cyclopentasiloxane, phenyl trimethicone, benzyl alcohol, isopropil alcohol, chlorphenesin, tocopherol, sodium ascorbil phosphate.



Muestra II



Aqua, polyethylene, ammonium lauril, glyceryn, coco glucosion, alkyl acrylate crosspolymer, citric acid, sodium benzoate, tetrasodium glutamate, aloe barbadensin leaf, germaniol.



Muestra III

Aqua, polyethylene, sodium laureth sulfate, xanthan gum, lauryl glucoside, ginkgo biloba leaf extract, xilitol, glycolic acid, rhamnose, frutooligosaccharides, sodium hydroxide, disodium EDTA, propylene glicol.



Muestra IV

Aqua, polyethylene, glycolic acid, ammonium lactate, peg-40 hydrogenated castor oil, xanthan gum, polysorbate 20, glycerin, menthyl lactate, sodium bicarbonate, tetrasodium EDTA, tocopherol, 1,2 hexanediol, caprylyl glycol, tropolone.





Muestra V

Aqua, cetearyl alcohol, behentrimonium chloride, microcrystalline cellulose, cellulose, hydroxyethylcellulose, champol, dimethicone, isopropyl alcohol, cetareth-20, glycerin, tetrasodium EDTA, myristil alcohol, citric acid, disodium phosphate, sodium phosphate, benzyl alcohol, chlorphenesin.



Muestra VI

Aqua, alkyl malate, cetearyl ethylhexanoate, polyethylene, glycerin, cetyl alcohol, phenoxyethanol, D1-C12-C13 alkyl malate, steareth-21, steareth-2, polyacrylamide, xanthan gum, C13-14 isoparaffin, piroctone olamine, methylparaben, laureth-7, propylparaben, citric acid.