

Identificación de polietileno y su degradación foto-oxidativa entre los microplásticos muestreados en el frente costero del Lago de Maracaibo

Nicolino Bracho^{1*}, Blanca Rojas de Gascue², José Marquez³, José Bracho⁴, Cynthia Hernández⁵, Edgar García⁶, Juan José López Marcano⁶, Adriana Gamboa⁷, Luis Medina Faull⁸

¹ Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

² Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, Cumaná, Venezuela.

³ Escuela de Ingeniería Industrial, Universidad Dr. Rafael Bellosillo Chacín, Maracaibo, Venezuela.

⁴ Escuela de Ciencias Ambientales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

⁵ Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química, Cumaná, Venezuela.

⁶ Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Cumaná, Venezuela.

⁷ Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre “Clodosbaldo Russián”, Grupo de Investigación Geoquímica Aplicada, Eje Académico Procesos Químicos, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

⁸ School of Marine and Atmospheric Sciences, Stony Brook University, Stony Brook, NY, United States, 2 Department of Geology and Geophysics, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA, United States.

Correos electrónicos: nicolinobracho@gmail.com*, blanca.gascue@gmail.com, jamarquez@gmail.com, jbracho@agro.uba.ar, hrcynthiak@gmail.com, tukani82@gmail.com, juanj5826@gmail.com, adrianacgam@gmail.com, luis.medina@stonybrook.edu

Resumen

Caracterizar los microplásticos (MPs) entre 1 mm y 5 mm recolectados en el frente costero del Lago de Maracaibo es el objetivo principal de este macroproyecto, sin embargo los resultados presentados en este trabajo corresponden a un primer avance de las muestras tomadas en las costas del sector de Isla Dorada, en la zona norte del municipio Maracaibo, del estado Zulia. El procedimiento de muestreo desarrollado consistió en toma de 3 puntos distanciados por 50 m de separación tomando muestras tanto en la zona intermareal como en la zona supralitoral. La identificación y caracterización de los MPs se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). En este primer muestreo el análisis por FTIR reveló que uno de los principales contaminantes MPs encontrados es el polietileno (PE). Por comparación del espectro obtenido para el PE con la literatura se logró determinar el tipo de plástico, los mecanismos de degradación y una estimación de que el tiempo de exposición a los factores ambientales de éstos MPs es mayor a 60 días aproximadamente.

Palabras clave: microplásticos, polietileno, fotodegradación, oxidación, espectroscopia FTIR-ATR.

Abstract

The research project of which this work is part, will allow the characterization of microplastics (MPs) between 1mm and 5mm on the coasts of the Isla Dorada sector, in the north of the Maracaibo municipality, Zulia state. Developing a sampling procedure at the points identified along the coast of the aforementioned Municipality, evaluating the amount of microplastics found in this area of Lake Maracaibo. MPs Identification and characterization will be carried out using the FTIR-ATR (infrared spectroscopy) technique. In this first sampling, the FTIR spectroscopy analysis revealed that one of the main MPs pollutants found in the Lake is polyethylene. By comparing the spectrum obtained for polyethylene with the literature, it was possible to determine the type of plastic, the degradation mechanisms and an estimate that the time of exposure to environmental factors in the coastal areas of Lake Maracaibo is greater than 60 days approximately.

Keywords: microplastics, polyethylene, photodegradation, oxidation, FTIR-ATR spectroscopy

Highlights

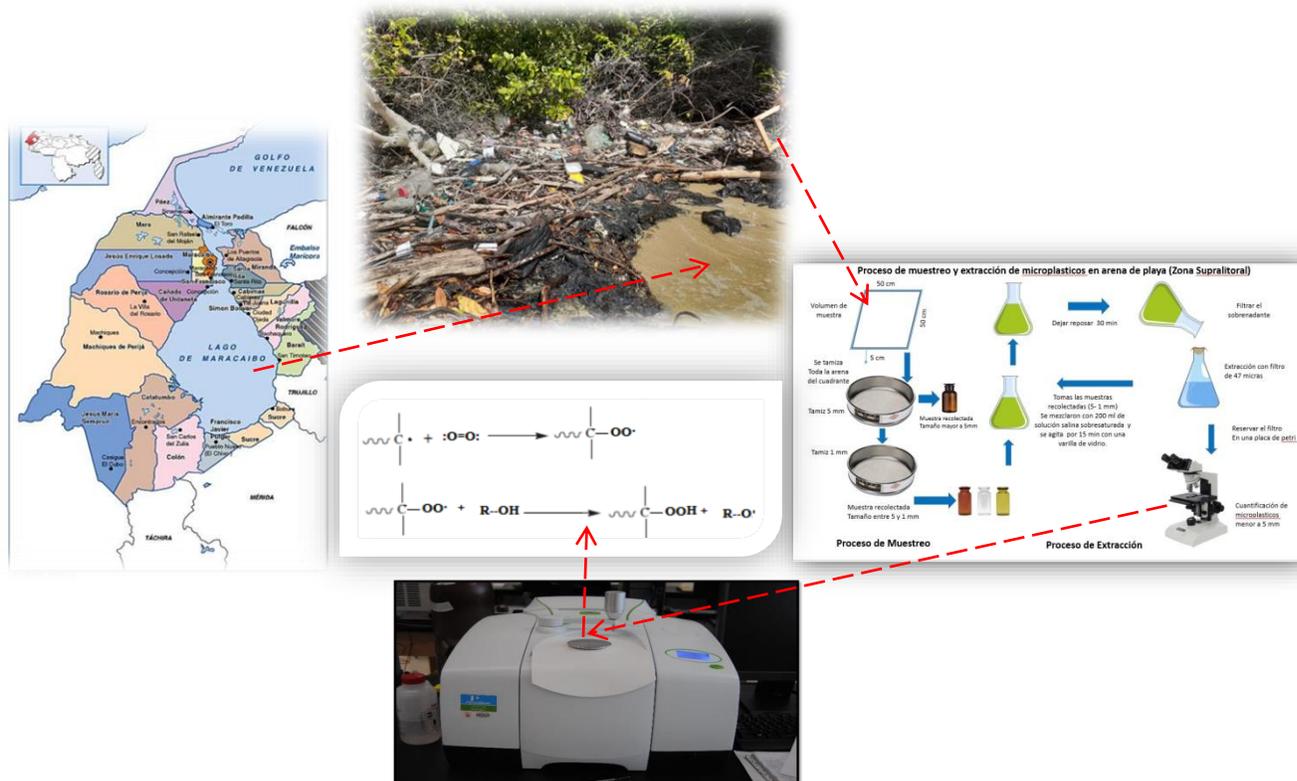
Mediante los análisis se determinó que entre los MPs muestreados uno de los contaminantes en el sector Isla Dorada del lago de Maracaibo es el polietileno.

Se estimó que el tiempo de exposición de los MPs a factores ambientales, condujo a su degradación foto-oxidativa en un lapso mayor a 60 días.

Los grupos funcionales analizados por FTIR, permiten proponer que el mecanismo de degradación en los MPs de polietileno es iniciado por la luz (fotodegradación).

El oxígeno del aire cataliza la degradación oxidativa en pasos sucesivos, promoviendo la ruptura de las cadenas del polietileno.

Resumen Gráfico



Introducción

La contaminación por microplásticos (MPs) comenzó como una problemática de contaminación marina, pero en la actualidad se ha convertido en un problema de salud pública. Hoy en día, diversos estudios han revelado que los MPs están distribuidos en todos los continentes y océanos del planeta. Debido a que los plásticos continuamente se están fragmentando, se han logrado reportar partículas de MPs en el aire, suelo,

sedimentos, aguas interiores y exteriores, arena de playa, sistemas marinos, columnas de agua, sedimentos de aguas profundas, mar profundo, incluso llegando a zonas remotas como las regiones polares y glaciares [1,2,4]. De hecho, estudios afirman que, sin importar el lugar y la fecha de muestreo, si se toma una muestra siempre se encontrará algún microplástico e incluso pellets de plásticos [2].

Estos microplásticos al ser ingeridos por animales cada vez más grandes de la red trófica, se van acumulando hasta llegar a los

alimentos que se consumen diariamente. Los efectos a largo plazo de la ingestión de plásticos en el organismo humano aún no están bien documentados [3,4].

En las costas perteneciente al Lago de Maracaibo la contaminación por plásticos es evidente, las cañadas y cauces de agua de los municipios costeros convergen en el Lago, llevando con ellas todo lo que encuentren en el camino y depositándolo en sus aguas, adicionalmente en el Lago hay gran cantidad de operaciones petroleras, transporte marítimo de mercancía y la cercanía del Complejo Petroquímico Ana María Campos. Como consecuencia de las mareas, los microplásticos llegan y se acumulan en la arena de las playas, constituyendo un problema importante, estos microplásticos puede ser ingeridos por los peces, aves y otras especies que coexisten en el entorno, generando de esa manera una contaminación incontrolada en el ecosistema.

Teniendo en cuenta el escenario descrito, el objetivo del presente proyecto fue caracterizar los MPs localizados en el frente costero del Lago de Maracaibo, de tal manera que pueda servir como herramienta tanto en el ámbito científico y ambiental, como en el ámbito educativo.

Como reto principal de este proyecto, se busca realizar un procedimiento estándar para el muestreo de MPs a lo largo de todo el frente costero del lago de Maracaibo, utilizando vistas satelitales para identificar frentes costeros con arena de playa con un espacio superior a 150 metros lineales de arena de playa, para así, tomar muestras en la zona intermareal y en la zona supralitoral [5]. Se realizará la caracterización del tipo de microplástico recolectado en cada uno de los puntos de muestreo, usando la técnica de FTIR-ATR, donde se podrá identificar si se trata de materiales como fibras o partículas de polipropileno, partículas de polietileno, poliestireno o PET, entre otros tipos de polímeros.

Los resultados presentados en este trabajo corresponden a un primer avance de las muestras de MPs tomadas en las costas del sector de Isla Dorada, en la zona norte del municipio Maracaibo, del estado Zulia.

Metodología Experimental

Recolección de muestras

La metodología utilizada se basa en la recolección de muestras de arena en un recuadro de dimensiones 50 x 50 x 5 cm, tomando muestras de 1 kg aproximadamente en distancias de 50 m entre cada punto, en una longitud de 150 m en la zona intermareal durante marea baja. Se tomaron 3 muestras en cada área de muestreo o locación para un total de 3 kg de muestras, las cuales fueron almacenados en botellas de vidrio color ámbar para su posterior traslado al laboratorio, donde se realizó el tamizado para la separación y clasificación de los microplásticos encontrados.

Para el caso de las muestras tomadas en la zona supralitoral (arena seca) las muestras fueron tamizadas directamente en el punto de muestreo, para lo cual se utilizaron dos tipos de mallas: una de 5 x 5 mm para separar los masoplasticos y una malla de 1 x 1 mm para separar finalmente los microplasticos ubicados entre 1–5 mm. Posteriormente, las muestras fueron llevadas al laboratorio para la clasificación de los microplásticos.

Equipos para la caracterización

Los MPs fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Se obtuvieron los espectros en un intervalo entre 700 y 4000 cm^{-1} en un equipo FT-IR (Perkin Elmer, Frontier). En el dispositivo ATR, se dispusieron los MPs garantizando el contacto íntimo de la superficie del polímero con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del

microplástico después de acumular 24 barridos a 2 cm^{-1} .

En las Figuras 1 y 2, se muestra de forma esquemática la metodología empleada desde la forma de muestreo hasta los análisis realizados para la identificación y cuantificación de los microplásticos encontrados.



Figura 1. Esquema de muestreo y análisis de las muestras tomadas en la zona intermareal.



Figura 2. Esquema de muestreo y análisis de las muestras tomadas en la zona supralitoral.

Discusión

En este primer muestreo, el análisis por espectroscopía FTIR reveló que uno de los principales contaminantes encontrados en el sector de Isla Dorada del Lago de Maracaibo, es el polietileno (Figura 3).

En la Figura 3, las bandas principales coinciden en su mayoría con la de un polietileno referencial de baja densidad. No obstante hay una banda muy intensa y ancha

que no corresponde al polietileno ubicada a 1005 cm^{-1} .

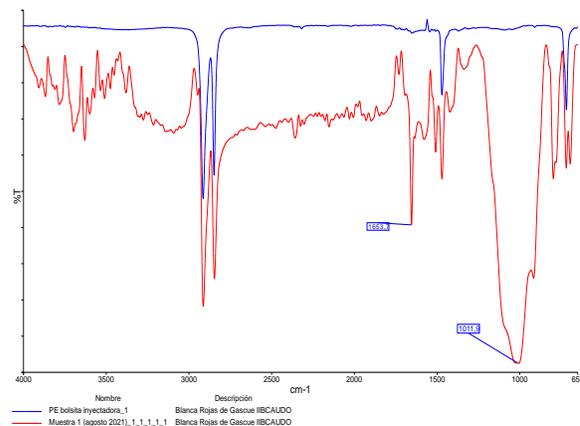


Figura 3. Espectro infrarrojo de uno de los microplásticos muestreados (abajo). Comparado con un espectro del polietileno de baja densidad (arriba).

El análisis de esa banda por comparación con lo referido por Quiroz y cols [6], coincidió con que este microplástico ligeramente amarillento, proveniente del Lago de Maracaibo, podría haber estado sometido en el ambiente a altas radiaciones ultravioleta (UV), por periodos de tiempo mayores a 1440 horas (60 días) (Ver detalle del espectro de color violeta con la ancha banda a 1004 cm^{-1} en la Figura 4).

De manera que la banda a 1104 cm^{-1} ha sido adjudicada a grupos C-O, que corresponden con aquellas que también destacan en las muestras envejecidas controladamente con radiación UV (las bandas entre 3554 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} de grupos OH [7]), y que también aparecen como una banda ancha en esa zona del espectro del microplástico (Figura 3). Según lo referido por Quiroz y cols [6], esas mismas señales vienen acompañadas de la señal del grupo carbonilo, entre 1650 y 1750 cm^{-1} . Aunque en los MPs provenientes del Lago, la banda de los carbonilos ubicada a 1653 cm^{-1} no tiene la misma intensidad que en los espectros reportados [6] (compare su señal de 1750 cm^{-1} en la Figura 4 con la del espectro del microplástico).

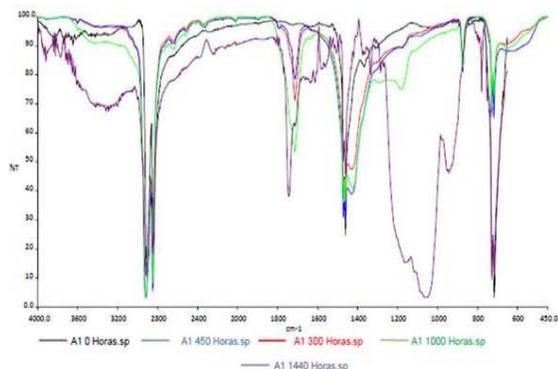


Figura 4. Espectros de polietilenos envejecidos con radiación UV a distintos intervalos de tiempo [6].

No obstante, la presencia de ambas señales (la del grupo -COH y la del -C=O) indica que los MPs en el Lago siguen el mecanismo propuesto por Arutchelvi y col. [8] (Figura 5), el cual se entiende mejor a la luz de lo explicado por Singh y Sharma [9]: la radiación UV cercana de la luz solar (290 nm) posee la energía suficiente para romper los enlaces C-C (375 kJ/mol) y C-H (420 kJ/mol) del polietileno los cuales son equivalentes a una radiación UV de 320 nm y 290 nm, respectivamente. De allí que la luz solar favorece la iniciación de la degradación (fotólisis o fotodegradación) con la formación de radicales libres en las cadenas del polímero [9].

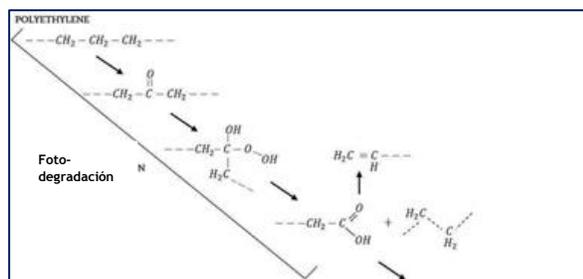


Figura 5. Mecanismo de iniciación por fotodegradación del polietileno [8].

La etapa de propagación ocurre cuando los radicales generados en la cadena del polietileno reaccionan con el oxígeno (degradación oxidativa) (Figura 6) formando

el radical peróxido en un primer paso, el cual a su vez ataca cualquier compuesto que ofrezca electrones (y posiblemente protones) formándose el grupo carbonilo en un grupo ácido o en un éster en el proceso. La degradación se sigue propagando porque en este proceso ocurre la formación de un nuevo radical.

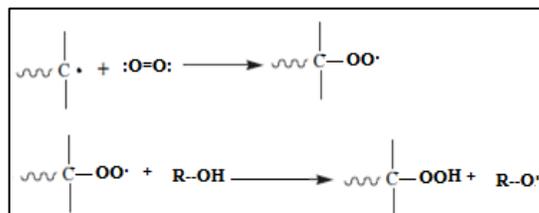


Figura 6. Propagación mediante degradación oxidativa del polietileno [9].

Es más frecuente que la fotodegradación se inicie en los extremos terminales de las cadenas de polietileno [9], no obstante la degradación se cataliza durante la etapa de propagación, ya que los grupos ácidos formados producen radicales libres que atacan la cadena del polímero, y el ataque ocurre en cualquier CH₂ al azar, favoreciendo la formación de hidroperóxidos, tal como lo refieren Hakkarainen y col. [10] (Figura 7).

El aire cataliza la oxidación en los pasos sucesivos (Figura 6), lo cual promueve la consecuente rotura de las cadenas del polietileno y la formación de diácidos, alquenos y ésteres. Lo positivo es que estos grupos funcionales promueven la bidegradación de los residuos de polietileno [11,12].

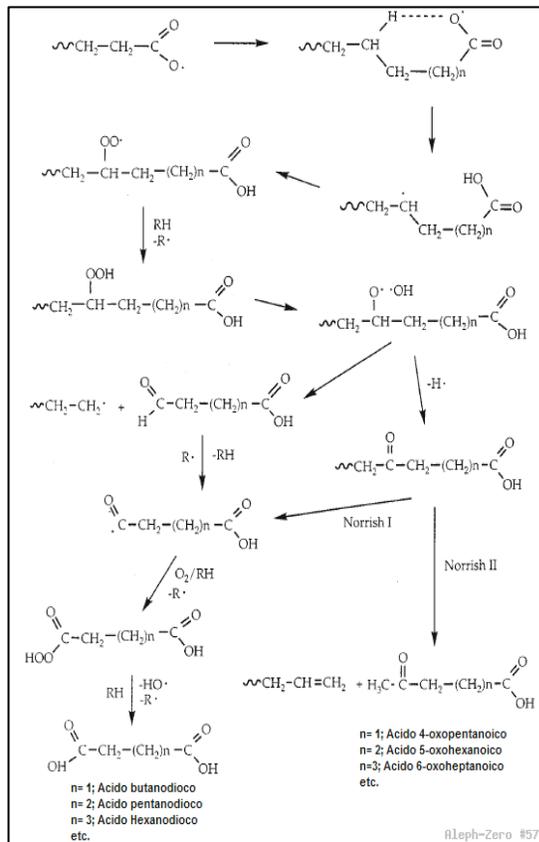


Figura 7. Mecanismo de degradación del polietileno de baja densidad [10].

Conclusiones

El análisis por espectroscopía FTIR reveló que uno de los principales contaminantes encontrados en el sector Isla Dorada del Lago de Maracaibo es el polietileno. Los espectros también permitieron corroborar los mecanismos reportados para el polietileno, en cuanto a que la formación del microplástico se inició por efecto de la luz solar (fotodegradación), pero enseguida fue catalizada por el oxígeno del aire que promovió la degradación oxidativa del polímero, donde los radicales formados y el oxígeno aceleraron la ruptura de las cadenas del polímero, y en consecuencia el deterioro de las propiedades mecánicas y finalmente, la fragmentación creciente del polímero, originando el microplástico.

Agradecimientos

A la *Fundación El Zulia Recicla* por el apoyo al Proyecto Piloto “Mis residuos no van al Lago”.

A la *Fundación Empresas Polar* por la donación 2019-UDO/172930 para el mantenimiento del equipo FTIR del IIBCAUDO.

A *National Geographic* por el apoyo al Proyecto “Sources and Dynamics of Microplastics in the South Caribbean Sea” coordinado por el Profesor Luis Medina.

Referencias

- [1] Lusher, A. L., Tirelli, V., O’Conor, I., Offier, R. *Scientific Reports*, 5 (2015) 14947.
- [2] López, F., Fermin, I. *Saber Universidad de Oriente*, 31 (2019) 66.
- [3] Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T. S. *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011) 2588.
- [4] Medina, Luis y col. (2021). Evaluación de la diversidad, abundancia y masa de micro plásticos (1-3 μ m) en sistemas acuáticos. Escuela de Ciencias Marinas y Atmosféricas, Universidad de Stony Brook, Stony Brook, Nueva York.
- [5] Besley, A., Vijver, M. G., Behrens, P., & Bosker, T. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (2017) 77.
- [6] Quiroz, F., Cadena, F. Sinche, L., Chango, I., Aldás, M., *Revista Politécnica*, 30 (2009) 179.
- [7] Armelin, E., Franco, L., López Peña, L., Puiggali, J., Sappera Plana, N. (2020) *Experimentación e Instrumentación: cuaderno de prácticas Universidad Politécnica de Barcelona*, 72.
- [8] Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., Veera Uppara



XXIII CVenCat

P., *Indian Journal of Biotechnology*, 7 (2008) 9.

[9] Singh, B., Sharma, N., *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 561.

[10] Hakkarainen, M., Albertsson, A., Karlsson, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 959.

[11] Sangale, M., Shahnawaz, M., Ade, A. J *Bioremed Biodeg* 3 (2012) 1.

[12] Pathak, V., Navneet, M. *Bioresour. Bioprocess.* 4 (2017) 15.