

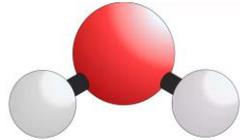
Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR



Antonio.Montasell@bruker.com

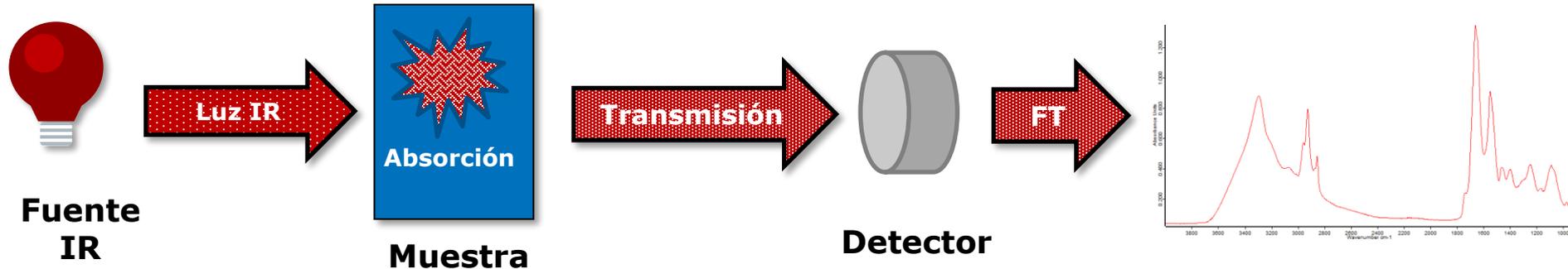
Principios de la espectroscopía IR

La radiación IR interacciona con las moléculas



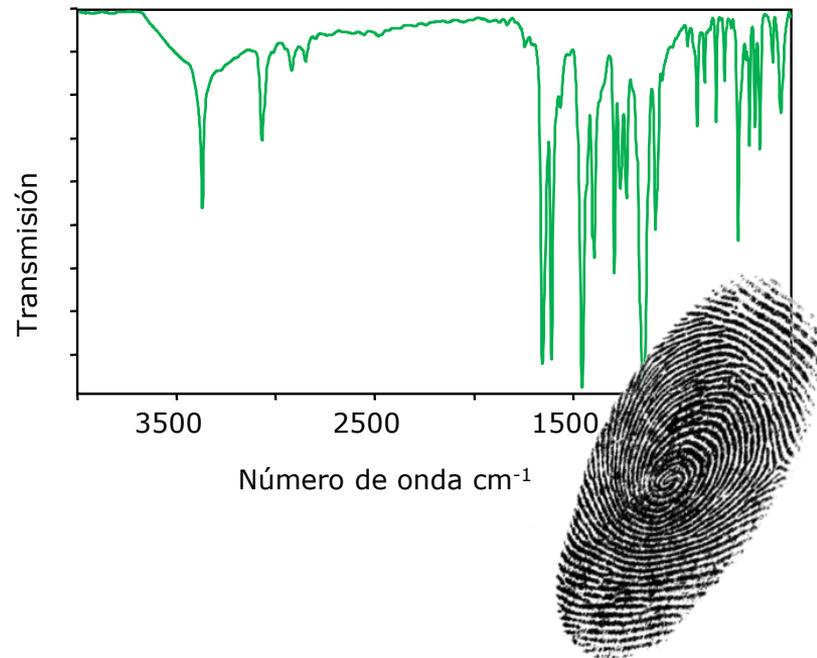
...con las vibraciones de las moléculas

¿Cómo se mide un espectro IR?



¿Cómo se identifica un polímero?

- Un espectro FT-IR es como una **huella dactilar** química
- Al compararlo con espectros de referencia permite su **identificación**
- Es una **aplicación de rutina** en control de calidad en industrias farmacéuticas, alimentarias, de polímeros...
- Su combinación con la **microscopía** permite la identificación de **micropartículas**



Instrumentos de análisis

Muestras macroscópicas

ALPHA II



- Espectrómetro FTIR compacto
- Facilidad de uso (ATR de diamante)

Partículas microscópicas

LUMOS II



- Microscopio de Imagen FT-IR
- Automatización total

aeet

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA
DE ECOLOGÍA TERRESTRE

Ecosistemas 29(3):2087 [Septiembre-Diciembre 2020]
<https://doi.org/10.7818/ECOS.2087>

MONOGRÁFICO:

Plásticos en ecosistemas acuáticos: presencia, transporte y efectos

Editores: Gissell Lacerot, Juan Pablo Lozoya y Franco Teixeira de Mello

ecosistemas

REVISTA CIENTÍFICA DE ECOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

ISSN 1697-2473

Open access / CC BY-NC 3.0

disponible en www.revistaecosistemas.net



Primer muestreo de microplásticos en arroyos y ríos de la España peninsular

D. León-Muez^{1,5,*}, P. Peñalver-Duque¹, C. Ciudad Trilla², M. Muñoz², O. Infante², S. Güemes Santos³, R. Parrilla Giráldez⁴, L. Serrano-Martín⁵

(1) Asociación Hombre y Territorio, HyT. Alameda de Santa Eufemia, 24. Semisótano B. 41940 Tomares (Sevilla), España.

(2) SEO/BirdLife. C/ Melquiades Biencinto, 34 - 28053 Madrid, España.

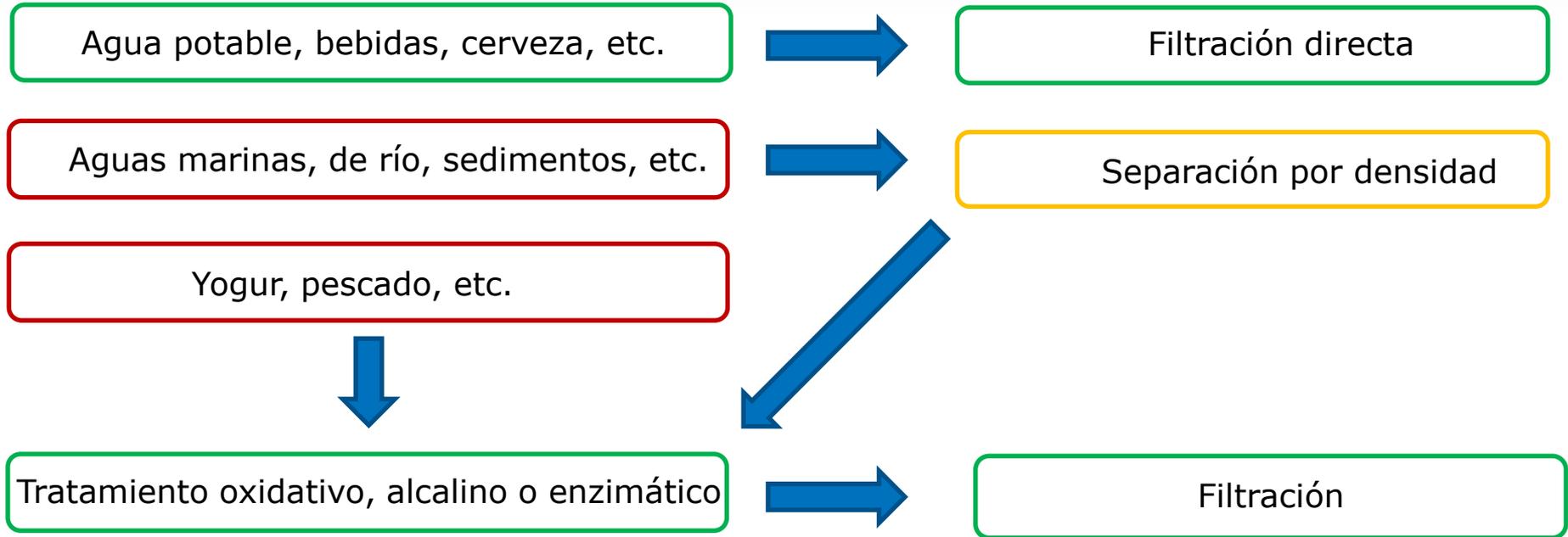
(3) Proyecto LIBERA. ECOEMBES. C/ Cardenal Marcelo Spínola, 14, planta 2, 28016 Madrid, España.

(4) Servicio de Microanálisis del Centro de Investigación, Tecnología e Investigación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Avda. Reina Mercedes S/N 41012 Sevilla, España.

(5) Departamento de Biología Vegetal y Ecología. Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes S/N 41012 Sevilla, España.

* Autor de correspondencia: D. León-Muez [davidleon@hombreyterritorio.org]

Preparación de muestras



Filtración

Proceso de dos pasos

- Primer paso:
- Filtración de partículas grandes ($>500 \mu\text{m}$)
- Se usan tamices de mallas en uno o varios pasos
- Las partículas macroscópicas se miden de forma individual (ALPHA II)



Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR

Filtración



- Segundo paso:
- Las partículas pequeñas se filtran sobre un filtro transparente al IR
 - *Anodisc* es el filtro más usado para el análisis de MPP con FTIR (diámetros: 13 mm o 25 mm)



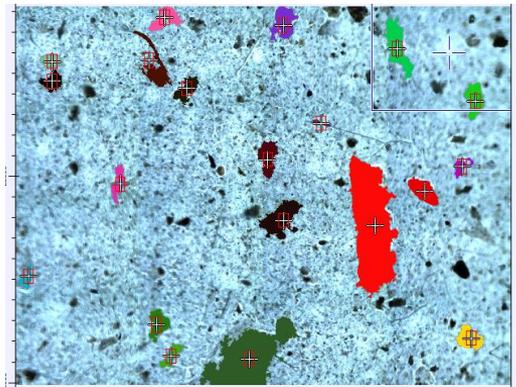
- La medida IR se hace por transmisión sobre el filtro seco

Mapping & Imaging

Cantidad pequeña de partículas:

Mapping

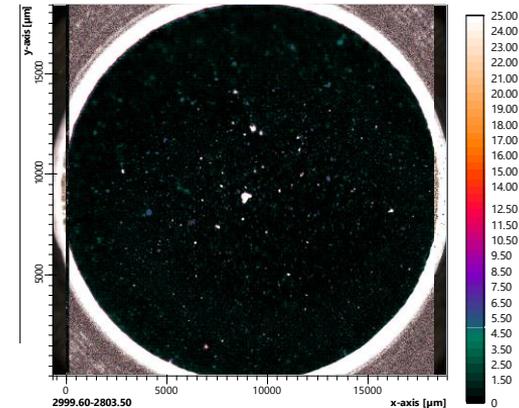
- Detección de partículas con la imagen VIS
- Detector MCT (1 pixel)
- Medida de las partículas una a una
- Estadísticas de identidad y tamaño



Gran número de partículas

Imaging

- Detector FPA (32x32 píxeles) = 1024 espectros de una vez
- Medida del filtro completo
- Estadísticas de identidad y tamaño



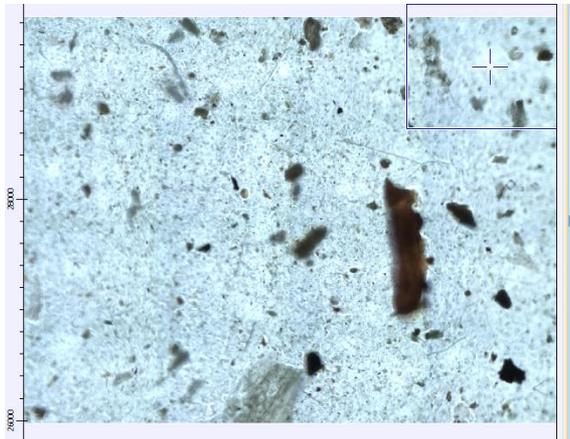
Análisis de microplásticos con LUMOS II

Análisis con *Mapping*

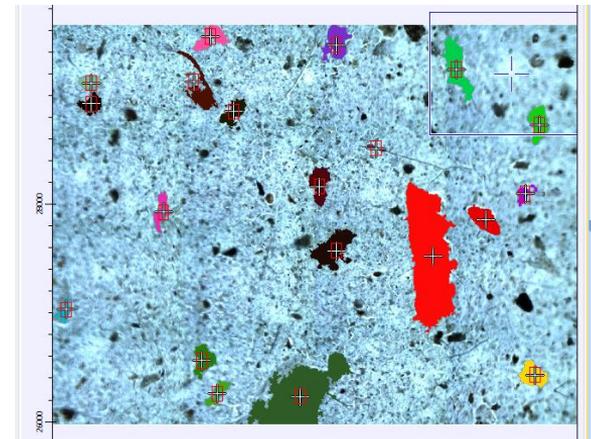


- Medida puntual con el software de reconocimiento de partículas de Bruker.

1) Reconocimiento de partículas basado en la imagen visual



- Umbral de contraste
- Tamaño de partícula

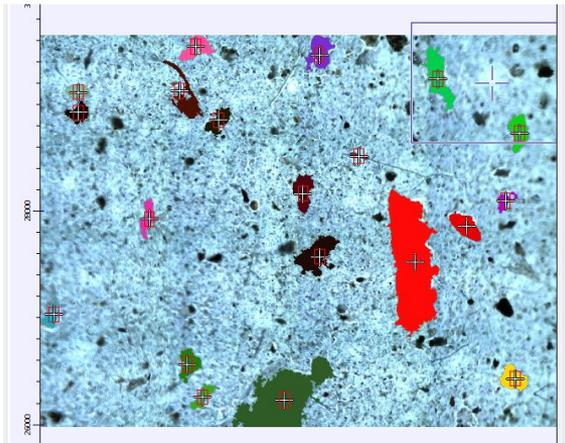


Análisis de microplásticos con LUMOS II

Análisis con Mapping



2) Identificación de las partículas comparando con una Biblioteca espectral



Material	0.0 µm-10.0 µm	10.0 µm-20.0 µm	20.0 µm-30.0 µm	30.0+ µm	Total Count	Percent
Unknown	0.0	1.0	4.0	2.0	7.0	20.000000
Calcium carbonate	3.0	6.0	6.0	8.0	23.0	65.714287
PA	0.0	1.0	0.0	1.0	2.0	5.714286
PE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.000000
PMMA	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	5.714286
Rayon	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	2.857143

Marker	ID	Area [µm ²]	Width [µm]	Height [µm]	On Boundary	Substance	
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.00	0.00	21.89	0.00	True	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	2	960.30	43.79	43.79	21.93	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	3	1920.60	43.79	43.86	43.86	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	4	4321.34	65.68	65.79	65.79	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	5	1920.60	43.79	43.86	43.86	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	6	1440.45	46.45	31.01	31.01	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	7	1920.60	43.79	43.86	43.86	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	8	1920.60	43.79	43.86	43.86	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	9	4321.34	65.68	65.79	65.79	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	10	960.30	43.79	21.93	21.93	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	11	960.30	43.89	21.88	21.88	True	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	12	4321.33	65.83	65.64	65.64	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	13	1920.59	43.89	43.76	43.76	False	polystyrol
<input checked="" type="checkbox"/>	14	1920.60	43.79	43.86	43.86	False	polystyrol

- Se proporciona la identidad, tamaño y cantidad total de cada polímero

Solución completa en el análisis de microplásticos

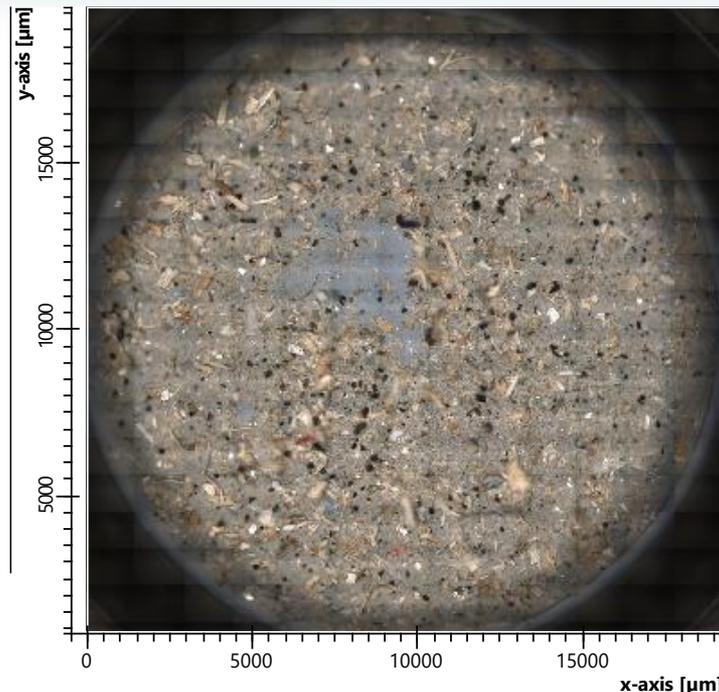
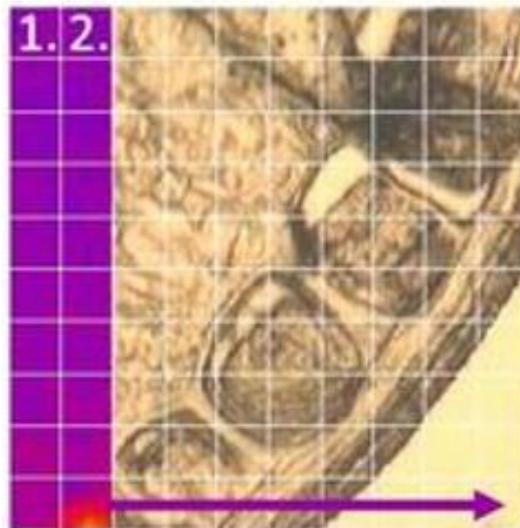
Análisis con *Imaging*



- Adquisición de la imagen visual



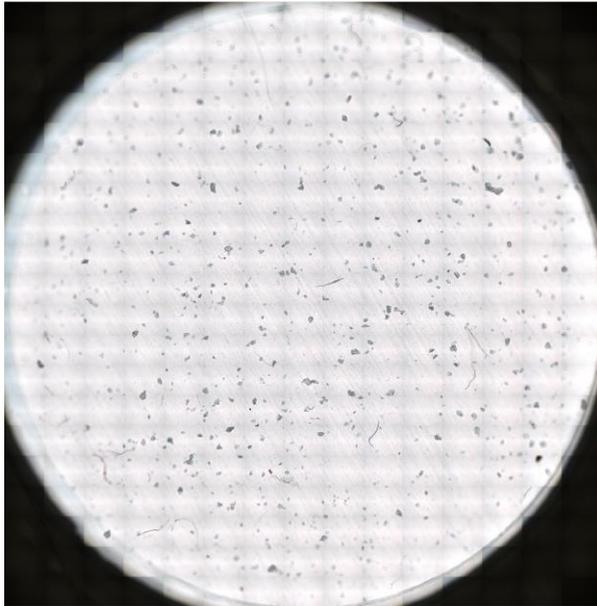
Mapping + Imaging
automático de todo el
filtro con el Lumos II



Solución completa en el análisis de microplásticos



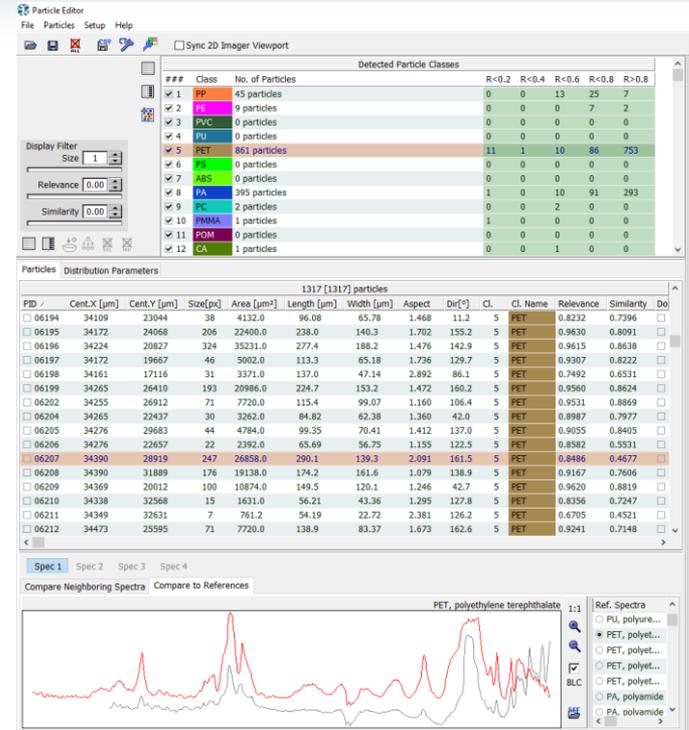
Análisi con *Imaging* | Flujo de trabajo



- Automatización total
- Identificación
- Estadística de tamaño

LUMOS II
FTIR Imaging
Buscador de
Microplásticos

Imagen microscópica visual



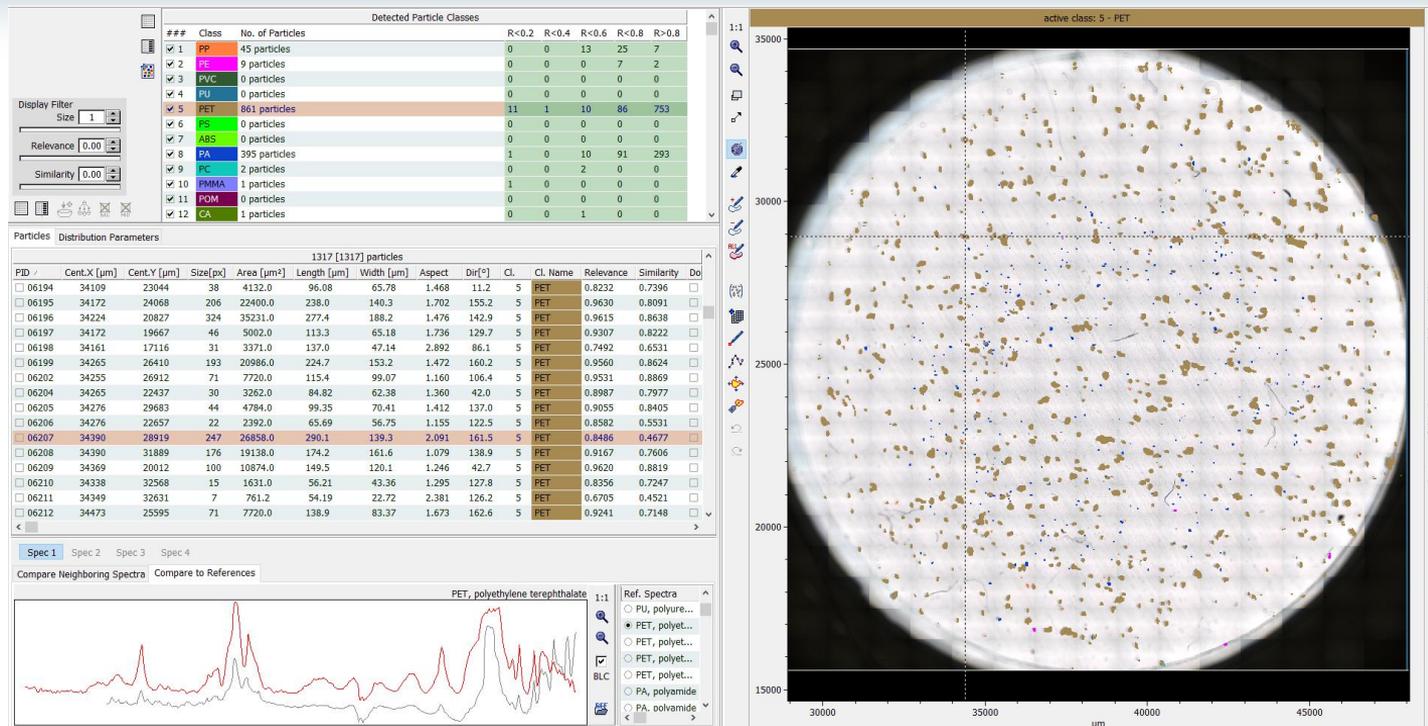
Solución completa en el análisis de microplásticos



Buscador de microplásticos Purity



- Lista de partículas
- Identidad y estadística
- Distribución de tamaño



Solución completa en el análisis de microplásticos

Ventajas de *Imaging*



✓ El proceso es completamente **automático**

✓ Bruker **LUMOS II**

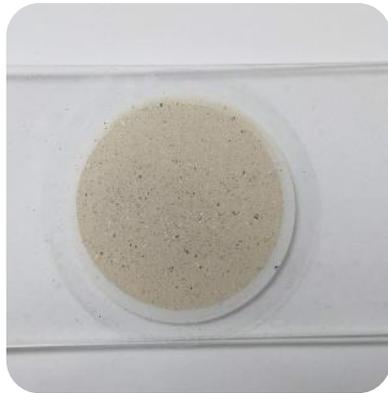
✓ Máximo rendimiento en *Imaging*



- ✓ Solución **Lista para usar**
- ✓ Basada en *Machine-Learning*
- ✓ **Robusta** en la interpretación de los espectros.
- ✓ Presentación de los resultados **comprensible**
- ✓ Ideal para **análisis de rutina**

Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR

Ejemplo: Sedimento



Particle Editor

File Particles Setup Help

Sync 2D Imager Viewport

Detected Particle Classes

###	Class	No. of Particles	R<0.2	R<0.4	R<0.6	R<0.8	R>0.8
1	PP	22 particles	0	2	6	12	2
2	PS	51 particles	0	0	0	37	14
3	PVC	144 particles	0	2	8	102	32
4	PJ	0 particles	0	0	0	0	0
5	PET	4 particles	0	2	2	0	0
6	PS	1 particles	0	1	0	0	0
7	ABS	0 particles	0	0	0	0	0
8	PA	234 particles	0	3	80	133	18
9	PC	0 particles	0	0	0	0	0
10	PMMA	6 particles	0	1	5	0	0
11	POM	0 particles	0	0	0	0	0
12	CA	0 particles	0	0	0	0	0
13	EVAc	3 particles	0	2	1	0	0
14	EV0H	2 particles	0	0	0	2	0
15	PAN	2 particles	0	0	0	0	2
16	PBT	0 particles	0	0	0	0	0
17	PEEK	0 particles	0	0	0	0	0
18	PPSU	0 particles	0	0	0	0	0
19	PSU	2 particles	0	0	2	0	0
20	Silicone	20 particles	0	4	13	3	0
21	PLA	0 particles	0	0	0	0	0

Display Filter

Size: 1

Relevance: 0.00

Similarity: 0.00

Particles Distribution Parameters

491 [491] particles

PID	Cent.X [µm]	Cent.Y [µm]	Size [px]	Area [µm²]	Length [µm]	Width [µm]	Aspect	Dir[°]	Cl.	Cl. Name	Relevance	Similarity	Don
00681	32709	24023	5	544.0	33.60	23.57	1.419	108.4	1	PP	0.4400	0.5438	
00682	32709	25896	5	544.0	33.60	23.57	1.419	71.6	1	PP	0.4400	0.5438	
00775	33478	20477	6	652.8	42.69	24.71	1.723	121.0	1	PP	0.8600	0.8606	
00776	33478	20453	6	652.8	42.69	24.71	1.723	59.0	1	PP	0.8600	0.8605	
00807	32666	32381	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.6267	0.7083	
00812	33707	32392	3	326.4	31.20	10.46	3.000	0.0	1	PP	0.6311	0.6718	
00843	34758	20644	3	326.4	25.18	17.81	1.414	135.0	1	PP	0.3956	0.2611	
00844	34758	29275	3	326.4	25.18	17.81	1.414	45.0	1	PP	0.3956	0.2611	
00848	37680	18395	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.5333	0.6021	
00849	37680	31524	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.5333	0.6021	
00850	38938	24128	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.7600	0.4539	
00851	38938	25791	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.7600	0.4539	
00852	39760	18489	1	108.8	10.43	10.43	1.000	0.0	1	PP	0.6400	0.6937	

Spec 1 Spec 2 Spec 3 Spec 4

Compare Neighboring Spectra Compare to References

PP, polypropylene

Ref. Spectra

- PE, polyeth...
- PP, polypr...
- POM, bolv...

1:1

active class: 1 - PP

35000

30000

25000

20000

15000

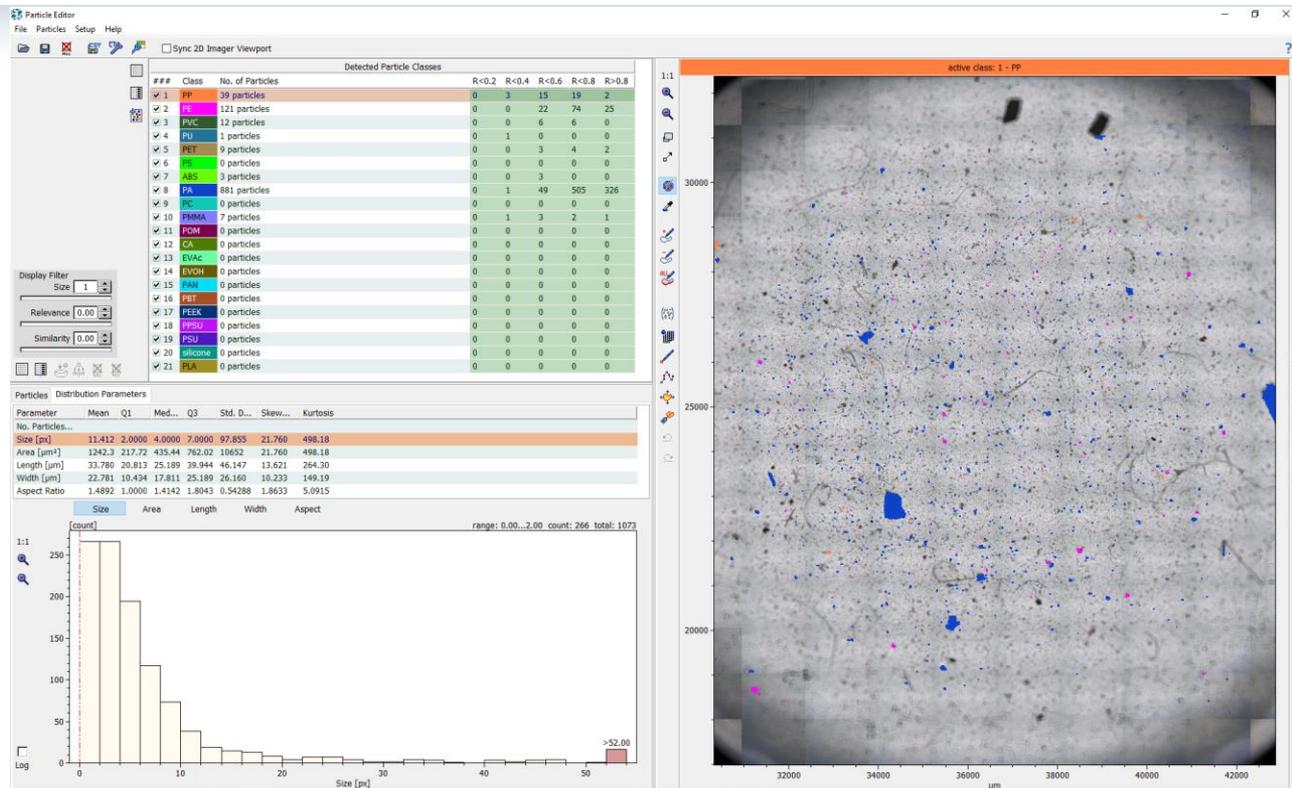
30000 35000 40000 45000

µm

Histogram of class decision vector. click to unfold

Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR

Ejemplo: Sal marina



Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR

Ejemplo: Leche de un contenedor de cartón



Particle Editor

File Particles Setup Help

Sync 2D Imager Viewport

Display Filter

Size 1

Relevance 0.51

Similarity 0.30

Detected Particle Classes

###	Class	No. of Particles	R<0.2	R<0.4	R<0.6	R<0.8	R>0.8
1	PP	33 particles	0	6	20	7	0
2	PE	905 particles	86	260	321	206	32
3	PVC	0 particles	0	0	0	0	0
4	PU	4 particles	0	2	2	0	0
5	PET	156 particles	23	96	34	3	0
6	PS	3 particles	0	2	1	0	0

Particles Distribution Parameters

339 [2125] particles

FID	Cent.X [µm]	Cent.Y [µm]	Size[px]	Area [µm²]	Length [µm]	Width [µm]	Aspect	Dir[*]	Cl	Cl Name	Relevance	SI
00007	33876	24013	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	1	PP	0.7067	0.1
00008	33886	24023	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	1	PP	0.6133	0.1
00016	35184	25797	80	7899.0	166.4	78.53	2.108	78.3	1	PP	0.7435	0.1
00022	35452	24840	27	2666.0	95.50	57.13	1.669	125.1	1	PP	0.7402	0.1
00037	36235	22349	44	4345.0	100.9	71.58	1.403	94.6	1	PP	0.6897	0.1
00094	41170	24711	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	1	PP	0.5200	0.1
00187	31180	21383	25	2469.0	95.23	42.50	2.243	141.3	2	PE	0.6875	0.1
00214	31378	30220	4	395.0	19.82	19.93	1.000	0.0	2	PE	0.6100	0.1
00221	31487	31017	20	1975.0	72.07	45.45	1.591	26.3	2	PE	0.5927	0.1
00232	31666	30290	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.8800	0.1
00239	31745	26942	31	3061.0	85.32	56.75	1.510	20.0	2	PE	0.7996	0.1
00247	31914	26016	4	395.0	19.82	19.93	1.000	0.0	2	PE	0.7267	0.1
00248	32032	22818	123	12145.0	240.8	147.7	1.638	14.0	2	PE	0.7035	0.1
00256	32122	27939	13	1284.0	51.00	39.01	1.301	101.9	2	PE	0.6954	0.1
00257	32181	22857	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.6133	0.1
00266	32310	30031	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.9733	0.1
00267	32340	23017	3	296.2	23.99	16.96	1.414	135.0	2	PE	0.5556	0.1
00272	32359	23017	4	395.0	32.00	19.32	1.649	108.4	2	PE	0.6467	0.1
00274	32399	20925	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.7467	0.1
00279	32498	19869	27	2666.0	75.95	56.70	1.342	34.1	2	PE	0.5699	0.1
00283	32548	19918	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.8400	0.1
00290	32706	21353	31	3061.0	88.76	58.34	1.520	49.8	2	PE	0.6692	0.1
00292	32706	30449	10	987.4	49.20	31.04	1.593	172.3	2	PE	0.7400	0.1
00296	32825	23565	15	1481.0	52.53	38.96	1.349	43.1	2	PE	0.5538	0.1
00300	32885	30619	4	395.0	19.82	19.93	1.000	0.0	2	PE	0.7300	0.1
00303	32994	30549	121	11948.0	167.2	127.3	1.307	99.5	2	PE	0.7967	0.1
00304	32934	23445	1	98.74	9.937	9.937	1.000	0.0	2	PE	0.6267	0.1
00311	33142	23874	53	5233.0	113.5	70.18	1.610	101.4	2	PE	0.7333	0.1

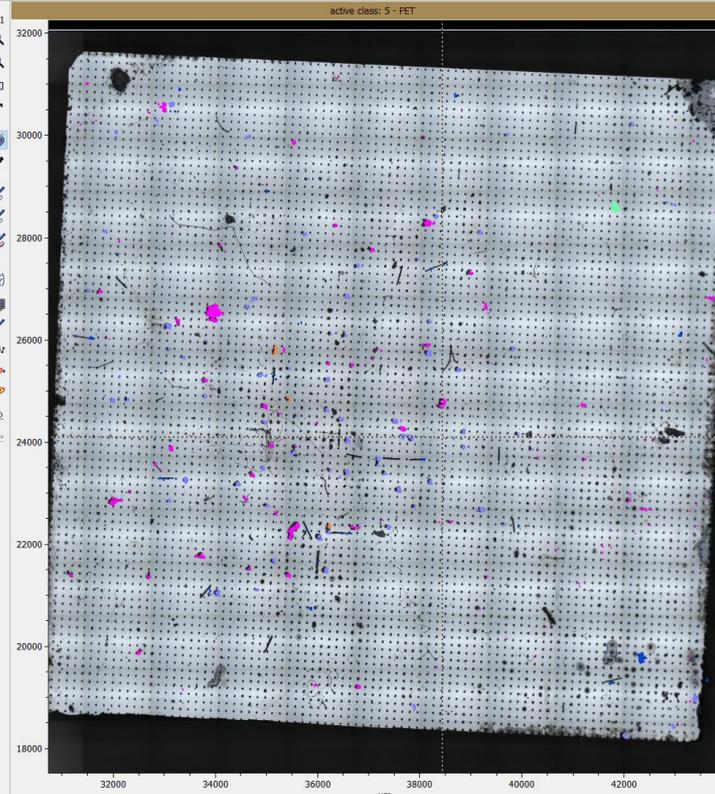
Spec 1 Spec 2 Spec 3 Spec 4

Compare Neighboring Spectra Compare to References

FET, polyethylene terephthalate

Ref. Spectra

- PU, polyurethane
- PET, polyethylene terephthalate
- PET, polyethylene terephthalate
- PET, polyethylene terephthalate
- PET, polyethylene terephthalate
- PA, polyamide
- PA, polyamide



Análisis de microplásticos con microscopía FT-IR

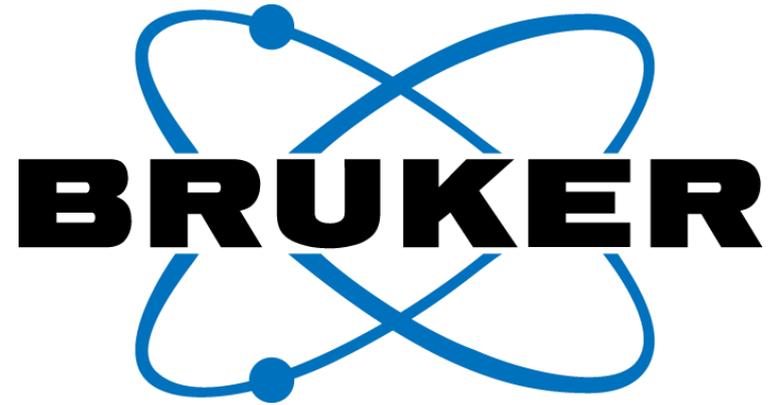
Enfoques analíticos| ¿Por qué FT-IR?



(micro-) espectroscopía FTIR:

- **Identificación de las partículas, tamaño y conteo**
- Estimación aproximada de la masa
- Técnica no destructiva
- Método con alta productividad





www.bruker.com