



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

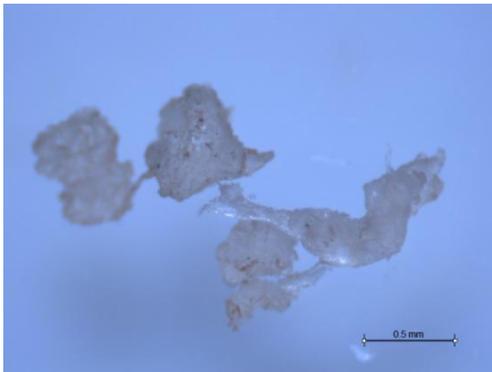
Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos y de
Ingeniería de Minas

Máster en Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos

La influencia de las depuradoras en la descarga de microplásticos y aditivos plásticos a las aguas superficiales

Trabajo Fin de Máster

Sonia Olmos Espinar



Dirigido por:

Francisco Javier Bayo Bernal

Codirigido por:

M^a del Pilar Jiménez Gómez

Cartagena, Octubre 2017

AGRADECIMIENTOS

Agradecer a Javier Bayo Bernal por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de investigación.

Agradecer al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental y al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, la disposición de todos los espacios y materiales necesarios.

Y a mi familia y a mi pareja, por su apoyo infinito, sus ánimos constantes y su gran paciencia, gracias por estar siempre conmigo.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Índice

ÍNDICE

1.	RESUMEN.....	11
2.	OBJETIVOS	15
3.	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	19
3.1.	CONTEXTUALIZACIÓN	19
3.2.	MICROPLÁSTICOS	19
3.3.	RIESGOS MEDIOAMBIENTALES DE LOS MICROPLÁSTICOS	20
3.4.	ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES COMO FUENTE DE EMISIÓN.	21
3.5.	MÉTODOS DE IDENTIFICACIÓN DE MICROPLÁSTICOS	22
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	27
4.1.	TOMA DE MUESTRA DEL AGUA RESIDUAL.....	27
4.1.1.	PRETRATAMIENTO.....	28
4.1.2.	DECANTACIÓN PRIMARIA.....	28
4.1.3.	TRATAMIENTO BIOLÓGICO.....	29
4.1.4.	DECANTACIÓN SECUNDARIA.....	30
4.2.	OPERACIONES Y PROCESOS LLEVADOS A CABO PARA LA EXTRACCIÓN DE MICROPLÁSTICOS	30
4.3.	MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DESBASTE.....	31
4.4.	MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DECANTADOR PRIMARIO.	33
4.5.	MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL REACTOR BIOLÓGICO.	34
4.6.	MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DECANTADOR SECUNDARIO.....	35
4.7.	TÉCNICAS ANALÍTICAS	37
4.7.1.	ESTEREOMICROSCOPIA TRINOCULAR	37
4.7.2.	ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	38
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1.	VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN	43
5.2.	MICROPARTÍCULAS EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.....	44
5.2.1.	RESULTADOS GENERALES.....	44
5.2.2.	PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE ADITIVOS PLÁSTICOS.....	46
5.2.3.	PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE MICROPLÁSTICOS.....	48
5.3.	EVOLUCIÓN DIARIA DE MICROPLÁSTICOS EN LA DEPURADORA	74

5.4. EVOLUCIÓN ESTACIONAL DE MICROPLÁSTICOS EN LA DEPURADORA	77
6. CONCLUSIONES.....	81
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Producción mundial y europea de plástico. Fuente: PlasticEurope 2016.....</i>	19
<i>Figura 2. Esquema de la ruta que siguen las micropartículas plásticas hasta llegar al medio acuático. Fuente: Rochman et al., 2015.</i>	22
<i>Figura 3. Esquema del funcionamiento de la espectrometría de infrarrojo con Transformada de Fourier. Disponible en: www.thermonicolet.com</i>	24
<i>Figura 4. Principales picos característicos de absorción en infrarrojo. Fuente: Rosas and Fernández, (2012).</i>	24
<i>Figura 5. Esquema, en planta, de la EDAR de estudio. Fuente: Google Maps, 2017.</i>	27
<i>Figura 6. Esquema de funcionamiento de la EDAR Cabezo Beaza y la localización de las muestras tomadas. Fuente: (López-Castellanos, 2017).</i>	28
<i>Figura 7. Pautas de diseño, basadas en la experiencia, del decantador primario. Fuente: CEDEX.....</i>	29
<i>Figura 8. Reactores biológicos de la EDAR Cabezo Beaza. Fuente: Google Maps, 2017.</i>	29
<i>Figura 9. Diagrama de flujo del proceso de estudio de microplásticos en agua residual depurada.....</i>	31
<i>Figura 10. Equipo empleado para la filtración, compuesto por la bomba de succión, el kitasato y el embudo de porcelana.</i>	32
<i>Figura 11. Elaboración de la disolución concentrada de NaCl.</i>	32
<i>Figura 12. Horno de secado de las placas Petri.</i>	37
<i>Figura 13. Lupa Binocular empleada en el SAIT. Fuente: SAIT UPCT.....</i>	37
<i>Figura 14. Espectrofotómetro de absorción infrarroja. Fuente: SAIT UPCT.</i>	39
<i>Figura 15. Comparativa entre el espectro de absorción del etanol (azul) y el espectro de absorción de una partícula de polipropileno (rojo)</i>	44
<i>Figura 16. Partículas de polietileno de baja densidad encontradas en el decantador secundario.</i>	45
<i>Figura 17. Evolución de cinco aditivos plásticos tras el proceso de depuración.</i>	48
<i>Figura 18. Clasificación de las micropartículas plásticas encontradas en el total de litros de agua analizados.</i>	49
<i>Figura 19. Primer punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza</i>	54
<i>Figura 20. Clasificación de las micropartículas plásticas encontradas por litro de agua a la salida del desbaste.....</i>	56
<i>Figura 21. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DBT. (A.1) y (A.2) Polietileno de baja densidad. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Poliolefina. (D.1) y (D.2) Poliácrlato.</i>	57

<i>Figura 22. Espectro de absorción de la muestra del desbaste de 5 de junio de 2017....</i>	58
<i>Figura 23. Segundo punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza.</i>	59
<i>Figura 24. Clasificación de las micropartículas plásticas por litro encontradas a la salida del decantador primario.</i>	60
<i>Figura 25. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DP. (A.1) y (A.2) Polietileno. (B.1) y (B.2) Polietileno. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Poliéstireno.</i>	61
<i>Figura 26. Tercer punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza.</i>	62
<i>Figura 27. Clasificación de las micropartículas plásticas por litro encontradas a la salida del reactor biológico.</i>	63
<i>Figura 28. Demanda por tipo de polímero en la Unión Europea [Fuente: PlasticsEurope (PEMRG)/Consultic/myCeppi].</i>	64
<i>Figura 29. Comparativa entre el espectro de absorción de la muestra del reactor biológico del 4 de junio de 2017 (azul) y el espectro de absorción del polipropileno. ...</i>	64
<i>Figura 30. Cuarto punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza</i>	65
<i>Figura 31. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma RB. (A.1) y (A.2) Polietileno tereftalato. (B.1) y (B.2) Polipropileno. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polietileno.</i>	66
<i>Figura 32. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma RB. (A.1) y (A.2) Polietileno. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polipropileno.</i>	67
<i>Figura 33. Clasificación de los microplásticos por litro encontradas a la salida del decantador secundario.</i>	68
<i>Figura 34. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DS. (A.1) y (A.2) Polietileno tereftalato. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polietileno.</i>	69
<i>Figura 35. Aplicaciones y densidad de los principales plásticos (Fuente: Andrady, 2011).</i>	70
<i>Figura 36. Evolución de otras partículas distintas a los microplásticos en los cuatro puntos de muestreo (part./litro).</i>	71
<i>Figura 37. Concentración de microplásticos por la mañana (A) y por la tarde (B) a lo largo de la estación depuradora.</i>	76
<i>Figura 38. Concentraciones de microplásticos a la salida del decantador secundario según las estaciones del año.</i>	78

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el desbaste.</i>	33
<i>Tabla 2. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el decantador primario.</i>	33
<i>Tabla 3. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el reactor biológico.</i>	34
<i>Tabla 4. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el reactor biológico.</i>	36

<i>Tabla 5. Resumen de la cantidad y tipo de micropartículas encontradas.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 6. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del desbaste.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 7. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del decantador primario.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 8. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del reactor biológico.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 9. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del decantador secundario.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 10. Número de microplásticos por litro y porcentaje de reducción en cada punto de muestro.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 12. Resumen de las micropartículas encontradas en las muestras tomadas por la mañana.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 13. Resumen de las micropartículas encontradas en las muestras tomadas por la tarde.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 14. Cantidad de microplásticos y aditivos por litro en las muestras de mañana y de tarde.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 15. Concentración de microplásticos por litro de agua depurada según la estación del año.....</i>	<i>77</i>

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 1. Resumen

1. RESUMEN

Los microplásticos son un contaminante antropogénico emergente, que se ha detectado en diferentes ambientes acuáticos, incluyendo los océanos, los ríos, los lagos y los estuarios, así como en la escorrentía y los efluentes de aguas residuales (Eerkes-Medrano et al., 2015).

Además de por su notable presencia, son considerados un nuevo tipo de contaminante propiamente dicho (Ryan et al., 2009) debido a su potencial para dañar una gran variedad de organismos acuáticos, desde el zooplancton hasta los mamíferos, bloqueando su aparato digestivo, y proporcionando una posible vía para transferir los contaminantes a la cadena alimentaria que en última instancia afectaría al ser humano (Cole et al., 2015).

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal el estudio de la influencia de las depuradoras en la descarga de microplásticos a las aguas superficiales.

Se espera que las estaciones depuradoras de aguas residuales sean una vía para que los microplásticos penetren en el medio acuático, como microperlas de productos cosméticos y fibras de polímeros procedentes de la industria, en general (Ziajahromi et al., 2017). Hasta la fecha, pocos estudios han conseguido cuantificarlos en aguas residuales. Además, la falta de un método normalizado de muestreo y análisis de microplásticos para las muestras complejas, como lo son las aguas residuales, ha complicado la evaluación precisa de éstos pudiendo llevar a una estimación errónea. Por todo esto, en este estudio se desarrolló un método de trabajo para muestrear y procesar microplásticos en aguas residuales.

El proceso de muestreo del agua de salida de la EDAR consistió en filtrar varios litros con ayuda de una bomba de vacío sobre filtros de papel para análisis cuantitativo. Posteriormente, se inspeccionó la muestra bajo una lupa binocular y se procedió a la caracterización de éstos mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. En el caso de las muestras tomadas en puntos intermedios de la estación, desbaste, decantador primario y reactor biológico, antes de llevar a cabo la filtración

descrita anteriormente, se empleo una disolución de cloruro de sodio [NaCl] concentrado para obtener las partículas microplásticas por flotabilidad, debido a que se trataba de muestras de elevada densidad.

Este estudio sugiere que, a pesar del gran porcentaje de retención de la EDAR , y aunque la concentración de microplásticos a la salida de la estación depuradora (0,24 MPs/L) ha resultado ser baja, las plantas de tratamiento de aguas residuales tienen el poder de actuar como una fuente de emisión indirecta de microplásticos, dado los grandes volúmenes de agua descargados al medio acuático de forma diaria.

En cuanto a los compuestos microplásticos encontrados, el polietileno de baja densidad y el polipropileno. Ambos polímeros aparecieron, principalmente, como fragmentos y microperlas, pudiendo encontrarse su origen en la degradación de grandes plásticos, microplásticos secundarios, o incluso incluidos en productos de cuidado personal, como cremas faciales, exfoliantes y pastas de dientes, también llamados microplásticos primarios (Fendall y Sewell, 2009).

Por otro lado, la actividad diaria se hace notar en cuanto a la concentración de todos los microplásticos encontrados en la depuradora, que aumentan a partir de las 15:00 h, sin embargo, y a pesar de esta tendencia en las variaciones de los distintos tipos de micropartículas encontradas, no aparece estadísticamente significativa ninguna variación.

Estacionalmente, aunque puede apreciarse una disminución de la concentración de microplásticos desde el otoño hasta el verano, la realidad es que no aparecieron diferencias con significación estadística.

Estos resultados podemos calificarlos de preliminares en este estudio, siendo necesarios más años de análisis para poder claramente observar la influencia que las estaciones tienen en la concentración de estos contaminantes.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 2. Objetivos

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Máster se ha desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena, y se fundamenta en el creciente interés científico surgido en las últimas décadas por la posibilidad de que las estaciones de tratamiento de aguas residuales funcionen como fuente de microplásticos para el medio acuático y, en general, para el medio ambiente y los distintos ecosistemas.

Para ello, se ha fijado como OBJETIVO GENERAL la extracción y caracterización de los microplásticos presentes en el agua residual, desde su entrada a la planta de tratamiento hasta la salida como agua depurada, escogiendo para ello una estación depuradora de aguas residuales de tipo mixto (EDAR Cabezo Beaza, Cartagena). Los OBJETIVOS ESPECÍFICOS del estudio son:

1. Poner en marcha una técnica de extracción de los posibles microplásticos presentes en el agua residual, desde su entrada a la depuradora hasta la salida como agua depurada.
2. Realizar un estudio morfológico de las partículas extraídas, haciendo uso de la estereomicroscopía trinocular.
3. Monitorizar los principales grupos funcionales presentes en el microplástico, empleando para ello la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy - FTIR).
4. Identificar el tipo de microplástico aislado, mediante el uso de bibliotecas de referencia del dispositivo FTIR.
5. Examinar la presencia de otras partículas diferentes a microplásticos que puedan estar también presentes en las muestras de agua residual.
6. Comprobar la necesidad de técnicas de espectrometría de IR para complementar la determinación sólo visual.
7. Tratar de diferenciar mediante la microscopía los MPs primarios de los secundarios.

8. Estudiar la abundancia de los distintos tipos de microplásticos en las diferentes tomas de muestras realizadas.
9. Analizar la efectividad del proceso de depuración en la eliminación de microplásticos del efluente en las distintas etapas.
10. Estudiar la influencia de la variabilidad diaria y estacional en la presencia de estos microcontaminantes en el agua.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 3. Antecedentes Bibliográficos

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3.1. CONTEXTUALIZACIÓN

La producción plástica mundial en 2015, es de 322 millones de toneladas, un 3.54 % más que en el año anterior. La mayor parte de esta producción puede ser atribuida a seis plásticos principalmente: polietileno (PE) 29.6 %, polipropileno (PP) 18.9 %, policloruro de vinilo (PVC) 10.4 %, poliuretano (PUR) 7.4 %, poliestireno (PS) 7.1 %, y polietileno tereftalato (PET) 6.9 % (PlasticEurope 2016).

Todo esto provoca una acumulación de basura plástica en diversos entornos, incluyendo las aguas superficiales y en especial el medio marino (Andrady et al., 2011), que produce diferentes afecciones al medio ambiente.

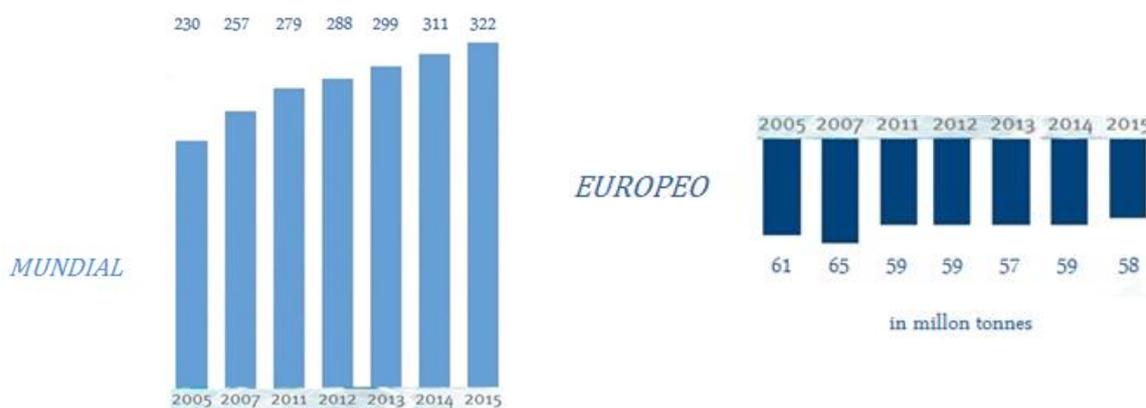


Figura 1. Producción mundial y europea de plástico. Fuente: PlasticEurope 2016.

3.2. MICROPLÁSTICOS

Los microplásticos pueden ser definidos como gránulos de plástico pequeños, fibras o fragmentos de plástico pequeños derivados de la descomposición de macroplásticos (Derraik, 2002; Thompson et al., 2004). El término “pequeños” recoge a todas aquellas partículas plásticas cuyo diámetro sea menor de 5 mm (Arthur et al., 2011).

Los microplásticos se dividen, a su vez, en dos categorías, microplásticos primarios y microplásticos secundarios.

Los *microplásticos primarios* son los plásticos que se fabrican a propósito para ser de un tamaño microscópico. Se utilizan, por lo general, en productos cosméticos, tales como limpiadores de manos exfoliantes, peelings faciales e incluso dentífricos (Derraik, 2002).

Desde el lanzamiento de la patente de microplásticos depuradores en cosméticos en la década de 1980, el uso de exfoliantes de limpieza que contienen plásticos ha aumentado drásticamente (Fendall and Sewell, 2009) reemplazando a los ingredientes naturales utilizados tradicionalmente, como almendras molidas, la harina de avena y piedra pómez.

Normalmente, éstos se han comercializado como “micro-perlas” o “micro-exfoliantes” pudiendo variar en forma, tamaño y composición dependiendo del producto.

En cuanto a los *microplásticos secundarios*, son aquellos fragmentos de plástico microscópicos derivados de la descomposición de los desechos de plástico más grande.

Con el tiempo, la culminación de los procesos físicos, biológicos y químicos pueden reducir la integridad estructural de los desechos de plástico, degradándolos y haciendo que éstos sean cada vez más susceptibles a la fragmentación resultante de la abrasión, onda-acción y la turbulencia (Barnes et al., 2009; Browne et al., 2008).

3.3. RIESGOS MEDIOAMBIENTALES DE LOS MICROPLÁSTICOS

El impacto que los grandes residuos de plástico conocidos como ‘macroplásticos’ pueden tener ha llamado la atención durante mucho tiempo desde el punto de vista de la investigación medioambiental, sin embargo en los últimos años, debido a los crecimientos masivos mencionados anteriormente, ha habido una creciente preocupación sobre el impacto de los ‘microplásticos’, ya que se considera que éstos están disponibles para los organismos a través de la red alimentaria.

El tamaño y el color de estos microcontaminantes son factores claves para su ingesta, debido a que muchas especies no hacen distinción y se alimentan de cualquier cosa de

tamaño similar a su fuente de alimento (Wright et al., 2013), y a que colores como el blanco, beige o amarillo son tonalidades semejantes a las de sus presas (Shaw and Day, 1994).

Los microplásticos se componen de una amplia gama de polímeros derivados de múltiples fuentes, y pueden actuar como un medio de transferencia de sustancias tóxicas, incluyendo sustancias químicas sintéticas persistentes, como pesticidas y bifenilos policlorados (PCB), lo que hace que su ingestión pueda ser la introducción de toxinas a la base de la cadena alimentaria (Teuten et al., 2007) provocando efectos adversos para la salud.

La ingesta por diferentes taxones de organismos marinos, tanto de organismos inferiores como de organismos superiores (puesto que las microesférulas plásticas pueden acumularse a través del plancton (Setälä et al., 2014)), es uno de los principales efectos de los microplásticos que se han datado y documentado.

Otro de los riesgos se debe a los aditivos que contienen. Estos aditivos modifican su resistencia térmica, daño oxidativo y degradación microbiana, aumentando su resistencia, toxicidad y durabilidad en el medio (Browne *et al.*, 2008; Thompson *et al.*, 2009).

3.4. ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES COMO FUENTE DE EMISIÓN.

Los microplásticos pueden transferirse a nuestros océanos y mares directa o indirectamente (Ryan et al., 2009).

Por norma general, se habla de fuentes de emisión indirectas cuando los microplásticos terminan en el medio ambiente marino después de pasar por una planta de tratamiento de aguas residuales.

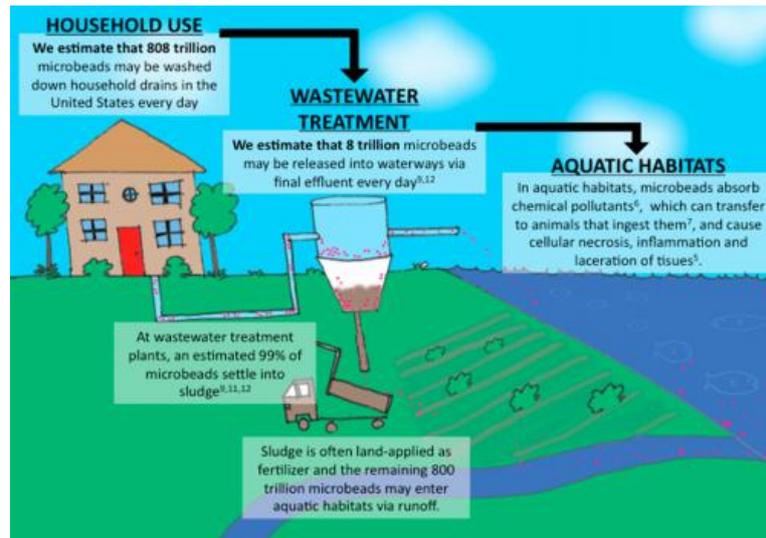


Figura 2. Esquema de la ruta que siguen las micropartículas plásticas hasta llegar al medio acuático. Fuente: Rochman et al., 2015.

Debido a esto, la eficiencia de retención de microplásticos en las EDAR es un paso crucial en la emisión final de estas partículas.

Varios son los estudios publicados recientemente acerca de esto. Talvitie et al. (2015), sugirió que una EDAR puede actuar como una vía para que los microplásticos ingresen en el medio ambiente, ya que fueron detectados microplásticos similares, en su mayoría fibras y partículas sintéticas, tanto en el efluente terciario de una EDAR en Finlandia como en el Golfo de Finlandia. Por otro lado, Murphy et al. (2016) estimó que 6.5×10^7 microplásticos por día podían entrar al medio acuático desde una EDAR con tratamiento secundario en Escocia, a pesar de una alta tasa de eliminación. (Ziajahromi et al., 2017)

Por el contrario, Carr et al. (2016) apuntó que los procesos de tratamiento terciario eran efectivos en cuanto a la eliminación de microplásticos, al igual que el tratamiento secundario donde se contaba con una tasa de eliminación del 99.9 %.

3.5. MÉTODOS DE IDENTIFICACIÓN DE MICROPLÁSTICOS

Aunque para la identificación de microplásticos algunos estudios hayan empleado únicamente observaciones visuales basadas principalmente en su color o forma

(Magnusson et al., 2014), la falta de una caracterización adecuada implica una falsa detección de partículas no plásticas.

Todo esto hace que, la identificación de microplásticos en este estudio se base, en primer lugar, en un método microscópico, y en segundo, y para confirmar la existencia de estos microcontaminantes, en uno de los métodos más populares en la identificación de la composición de micropartículas, la espectrometría de infrarrojos con transformada de Fourier.

Esta última es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies debido a que cada material diferente es una combinación única de átomos y no hay dos compuestos que produzcan el mismo espectro infrarrojo. Además, tiene una amplia aplicación en el estudio de materiales poliméricos, combustibles, minerales, etc. (SAIT UPCT)

Normalmente, el proceso que se lleva a cabo es el siguiente:

1. **La Fuente:** La energía Infrarroja se emite desde una fuente de cuerpo negro brillante.
2. **El Interferómetro:** El haz entra en el interferómetro donde la “codificación espectral” se lleva a cabo. Con posterioridad la señal resultante sale del interferómetro.
3. **La muestra:** Cuando el haz entra en el compartimento de la muestra puede transmitirse a través o reflejarse fuera de la superficie de la muestra, dependiendo del tipo de análisis que se esté realizado. Aquí es donde las frecuencias específicas de la energía se absorben.
4. **El Detector:** El haz pasa finalmente al detector para la medición final. Los detectores utilizados están especialmente diseñados para medir la señal.
5. **El ordenador:** La señal medida se digitaliza y se envía al equipo en el que la transformación de Fourier se lleva a cabo. El espectro infrarrojo final se presenta al usuario en forma de gráfico, donde el eje de las ordenadas

representa la transmitancia (%) y el de las abscisas representa el número de onda (cm^{-1}), para una interpretación posterior.

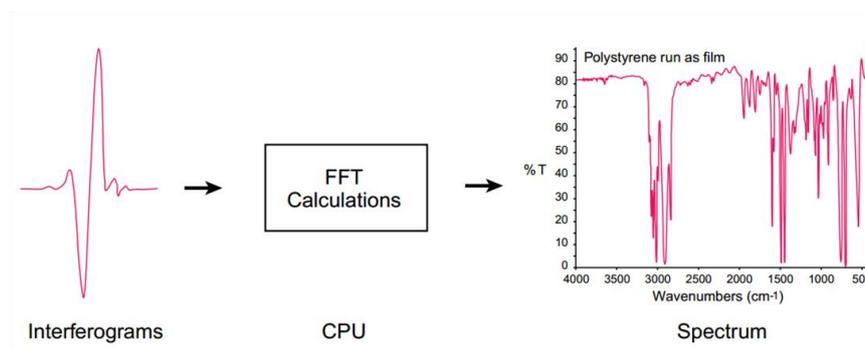


Figura 3. Esquema del funcionamiento de la espectrometría de infrarrojo con Transformada de Fourier. Disponible en: www.thermonicolet.com

En la siguiente figura se enumeran algunas de las posiciones de los máximos de absorción característicos de algunos de los grupos funcionales más comunes.

cm^{-1}	Enlace/Vibración/Gpo. Funcional
920	C-H stretch (fructosa)
990	C-OH stretch (glucosa)
1053	C-O-C stretch (enlace glucosídico)
1069	C-OH bend
1104	C-O-C stretch antisimétrico (anillo de glucosa)
1130	C-OH stretch/bend (fructosa)
1365	CH_3 bend simétrico (pectina)
1348	CH_2 bend wagging (sacarosa)
1323	C-OH bend, -COO- stretch (pectina)
1430	C-O-H, O-C-H bend (fructosa)
1460	CH_2 bend tijera (C_6 en glucosa)
1636	COO ⁻ stretch carboxilo (pectina), OH stretch (fructosa)
1640	C=O stretch ester/ ácido carboxílico (pectina)
1745	C=O stretch carboxilo no iónico
3565	OH libres stretch

Figura 4. Principales picos característicos de absorción en infrarrojo. Fuente: Rosas and Fernández, (2012).

Es indispensable medir un espectro de fondo, es decir, una medición con ninguna muestra en el haz a causa de que es necesario que haya una escala relativa para la intensidad de absorción. Esto puede ser comparado con la medición con la muestra en el haz para determinar el “porcentaje de transmitancia” (www.thermonicolet.com).

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 4. Materiales y Métodos

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. TOMA DE MUESTRA DEL AGUA RESIDUAL

La recolección de agua residual depurada se realizó durante el curso académico 2016/2017, en la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Cartagena (EDAR Cabezo Beaza) donde se depuran aguas residuales urbanas generadas en el núcleo de la ciudad, en el polígono industrial y en otros pequeños núcleos cercanos a Cartagena. Esta depuradora se construyó durante los años 70 para el tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales de la ciudad, mediante un sistema de lagunaje (estabilización).

Desde el año 2001, el proceso se cambió para convertirla en un sistema convencional, con tratamiento primario y dos reactores de fango activado en paralelo, que atiende a cerca de 210.000 habitantes, con un caudal diario de unos 35.000 m³ (Bayo et al., 2016).



Figura 5. Esquema, en planta, de la EDAR de estudio. Fuente: Google Maps, 2017.

El agua residual fue recogida en varios puntos de la misma, tal y como se indica en la figura siguiente.

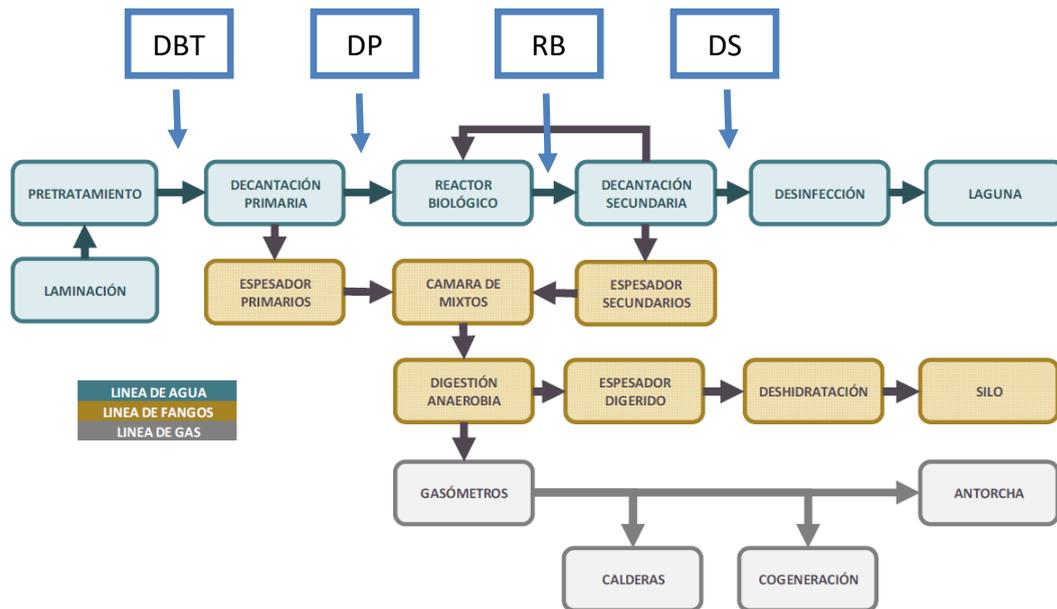


Figura 6. Esquema de funcionamiento de la EDAR Cabezo Beza y la localización de las muestras tomadas. Fuente: (López-Castellanos, 2017).

A continuación se detallan cada uno de los procesos de tratamiento de interés.

4.1.1. PRETRATAMIENTO

En el edificio de pretratamiento da comienzo la depuración con una serie de operaciones físicas y mecánicas llevadas a cabo por el desbaste de sólidos gruesos, mediante rejas automáticas de 10 mm de luz de paso, y por el desbaste de finos, a través de tamices auto-limpiantes de 3 mm de luz de paso. Finalmente se eliminan arenas y grasas en el desarenador-desengrasador (López-Castellanos, 2017).

4.1.2. DECANTACIÓN PRIMARIA

Seguidamente, la estación depuradora cuenta con dos decantadores primarios circulares donde sedimentan los fangos primarios (López-Castellanos, 2017). Puesto que la planta cuenta con un proceso de decantación primaria la carga contaminante se reduce un 30 % en DBO5 y un 65% en sólidos en suspensión, tal y como se ve en la Figura 7.

Rendimiento eliminación*	SS	60 - 65 %
	DBO ₅	30 - 35 %
Velocidad ascensional	Q _m	< 1.3 m/h
	Q _M (Q _{máx})	< 2.5 m/h
Tiempo de retención (vol/Q)	Q _m	> 2 h
	Q _M	> 1 h
Carga sobre vertedero (Q _p)**		< 40 m ³ /h/m
Calado bajo vertedero**		2 - 3.5 m
Velocidad rasquetas (perimetral)***	Dec ∅	< 120 m/h
	Dec □	< 60 m/h
Tiempo de retención fangos en poceta		< 5 h
Concentración de fangos		3 - 5 %
Pendiente solera	Dec ∅ (rasq)	5 - 10 %
	Dec □ (rasq)	1 - 2 %
∅: Corona de reparto	Diámetro	0.10 - 0.15 ∅ _{dec}
	Altura	0.25 - 0.50 H _T (central)
∅: Accionamiento puente: Central****↔		ω > 0.04 rpm
□ Dimensiones*****	Relación largo/ancho (1.5-7.5)	3 - 5
	Relación longitud/calado	4 - 35

Figura 7. Pautas de diseño, basadas en la experiencia, del decantador primario. Fuente: CEDEX.

4.1.3. TRATAMIENTO BIOLÓGICO

El tratamiento biológico se conoce comúnmente como el "corazón de la planta" y se lleva a cabo en el reactor biológico.

La planta de tratamiento (EDAR Cabezo Beaza) cuenta con dos reactores rectangulares, donde los microorganismos aerobios, anaerobios y facultativos desempeñan un papel primordial en la degradación de la materia orgánica presente en el agua residual. Ambos reactores están constituidos por dos zonas anóxicas, dos zonas facultativas y 4 bombas de recirculación de los fangos activos (López-Castellanos, 2017).



Figura 8. Reactores biológicos de la EDAR Cabezo Beaza. Fuente: Google Maps, 2017.

4.1.4. DECANTACIÓN SECUNDARIA

El incremento de la biomasa producido en el reactor provoca que, si ésta se introduce en un decantador, se produzca una floculación o aglomeración de microorganismos sobre partículas inorgánicas, de un tamaño identificable visualmente, y con una densidad que favorezca, por tanto, su sedimentación.

En el caso de estudio, se disponen dos decantadores circulares de rasquetas con alimentación central.

Las aguas llegan al decantador procedentes de los reactores, y se introducen en él desde su parte inferior a través de una columna central. El agua asciende por el interior de la columna central, hasta desembocar en un tanque metálico cilíndrico o campana de tranquilización, cuyo objetivo es eliminar las turbulencias.

El agua baja y cae al fondo del decantador, donde se va depositando el fango por gravedad mientras el agua va ascendiendo, hasta desaguar por un canal periférico o aliviadero para ser enviado a las lagunas.

El fondo del decantador tiene forma ligeramente cónica, así los fangos depositados fácilmente son recogidos por una arqueta de succión y recirculados al reactor biológico a través de bombas sumergibles (López-Castellanos, 2017).

4.2. OPERACIONES Y PROCESOS LLEVADOS A CABO PARA LA EXTRACCIÓN DE MICROPLÁSTICOS

Todos los pasos y etapas que se han realizado para la extracción de microplásticos a lo largo de este proyecto quedan reflejados de forma generalizada y esquemática en el siguiente diagrama de flujo del proceso.

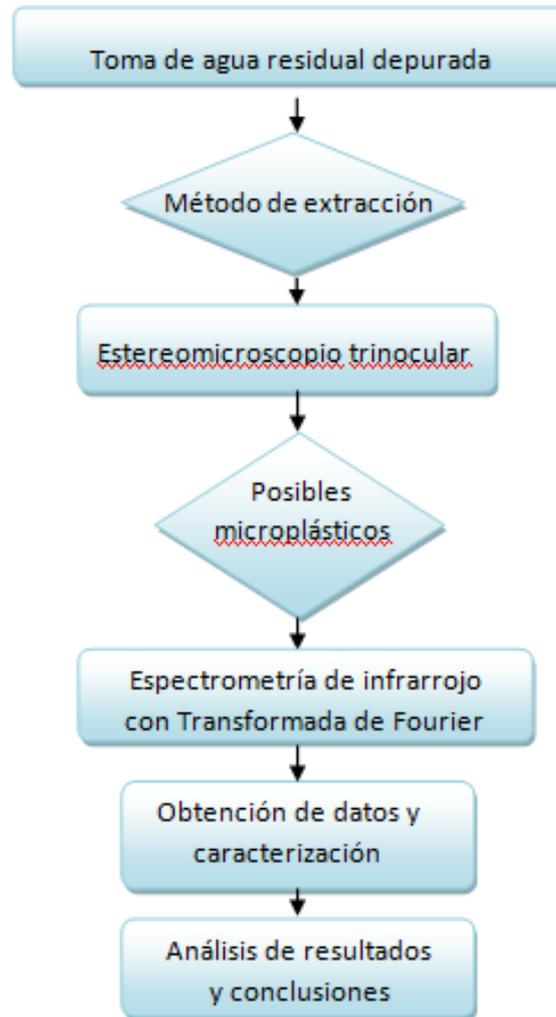


Figura 9. Diagrama de flujo del proceso de estudio de microplásticos en agua residual depurada.

4.3. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DESBASTE

El agua residual fue recolectada con recipientes de vidrio y tapón de metal, para evitar el contacto con plástico y las posibles contaminaciones de la muestra. Para llevar a cabo la extracción de los posibles microplásticos se filtró al vacío, con ayuda de una bomba de vacío y de filtros cuantitativos de papel de diámetro 110 mm, una media de 500 mL de muestra.



Figura 10. Equipo empleado para la filtración, compuesto por la bomba de succión, el kitasato y el embudo de porcelana.

Antes de dicha filtración, como se contaba con bastante cantidad de materia orgánica, fue necesario emplear una disolución de cloruro de sodio [NaCl] concentrado ($d=1,076$ g/mL) para separar del fango las partículas microplásticas, ya que cuando esta disolución se añade a la muestra de fango, las micropartículas de baja densidad flotan en la superficie (Hidalgo-Ruz et al.,2012). La disolución concentrada se preparó en un matraz aforado Erlenmeyer de 1000 mL de capacidad.



Figura 11. Elaboración de la disolución concentrada de NaCl.

Una vez filtrada la mezcla, formada por las cantidades de muestra indicadas en la Tabla 1 y 1.5 L de la disolución, el filtro es transportado a una placa Petri de 120 mm de diámetro junto con 15 mL de agua destilada. El conjunto se coloca en un agitador orbital a 240 rpm durante 30 minutos, para favorecer la extracción de los posibles microplásticos presentes en la muestra.

Transcurrida esa media hora, se enjuaga el filtro con 10 mL de agua destilada y se retira éste. Posteriormente se pone a secar en el horno la placa con los posibles microplásticos a 100°C durante 24 horas.

Tabla 1. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el desbaste.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
13/03/2017	Filtro 6	0,520
	Filtro 8	0,570
03/05/2017	Filtro 6	0,520
	Filtro 8	0,520
05/06/2017	Filtro 6	0,630
	Filtro 8	0,520
04/07/2017	Filtro 6	0,540
	Filtro 8	0,580
TOTAL (L)		4,400

Después del secado, la muestra ya estaba lista para ser analizada, para lo que seguía siendo conservada adecuadamente dentro de la placa Petri.

4.4. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DECANTADOR PRIMARIO.

En este punto de extracción la metodología de trabajo y las cantidades empleadas fueron las mismas, puesto que la situación del agua depurada era muy similar.

Tabla 2. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el decantador primario.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
13/03/2017	Filtro 7	0,490
	Filtro 9	0,525
03/05/2017	Filtro 7	0,510
	Filtro 9	0,490

Tabla 2 (Continuación). Resumen de volúmenes de agua filtrada en el decantador primario.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
05/06/2017	Filtro 7	0,580
	Filtro 9	0,480
04/07/2017	Filtro 7	0,485
	Filtro 9	0,500
TOTAL (L)		4,060

4.5. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL REACTOR BIOLÓGICO.

En cuanto al reactor biológico, se trabajó siempre con 1500 mL de agua filtrada, y la de disolución de cloruro de sodio pasó a ser, de nuevo, de 500 mL.

Tabla 3. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el reactor biológico.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
29/11/2016	Filtro 1	1,500
	Filtro 2	1,500
14/12/2016	Filtro 1	1,500
	Filtro 2	1,500
	Filtro 4	1,500
	Filtro 5	1,500
14/02/2017	Filtro 1	1,500
	Filtro 2	1,500
	Filtro 4	1,500
	Filtro 5	1,500
27/02/2017	Filtro 1	1,500
	Filtro 2	1,500
	Filtro 4	1,500
	Filtro 5	1,500
TOTAL (L)		21,000

Tabla 3 (Continuación). Resumen de volúmenes de agua filtrada en el reactor biológico.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
13/03/2017	Filtro 1	1,690
	Filtro 2	1,580
	Filtro 4	1,570
	Filtro 5	1,345
03/05/2017	Filtro 1	1,800
	Filtro 2	1,580
	Filtro 4	1,670
	Filtro 5	1,700
05/06/2017	Filtro 1	1,520
	Filtro 2	1,550
	Filtro 4	1,550
	Filtro 5	1,580
04/07/2017	Filtro 1	1,550
	Filtro 2	1,660
	Filtro 4	1,610
	Filtro 5	1,720
TOTAL (L)		46,675

4.6. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN EL DECANTADOR SECUNDARIO.

En éste último punto, ya que la cantidad de materia orgánica era menor, no se hizo necesario el uso de la disolución concentrada de cloruro de sodio, por lo que el proceso realizado fue el siguiente:

- Filtración al vacío de una cantidad media de agua residual de 4L.
- Agitación del filtro junto con 15 mL de agua destilada durante 30 minutos a 240 rpm.
- Enjuague del filtro con 10 mL, también con agua destilada, para retirarlo seguidamente.

- Secado en el horno de los posibles microplásticos en la placa Petri durante 24 horas a 100°C.

Tabla 4. Resumen de volúmenes de agua filtrada en el reactor biológico.

Fecha	Nombre del filtro	Volumen (L)
29/09/2016	Filtro 0	4,000
	Filtro 1	4,000
	Filtro 2	5,000
	Filtro 3	4,000
29/11/2016	Filtro 0	3,740
14/12/2016	Filtro 0	3,835
	Filtro 3	4,000
14/02/2017	Filtro 0	3,530
	Filtro 3	3,400
27/02/2017	Filtro 0	3,450
	Filtro 3	3,800
13/03/2017	Filtro 0	3,720
	Filtro 3	2,680
03/05/2017	Filtro 0	3,370
	Filtro 3	3,420
05/06/2017	Filtro 0	3,840
	Filtro 3	3,740
04/17/2017	Filtro 0	3,550
	Filtro 3	3,770
TOTAL (L)		70,845



Figura 12. Horno de secado de las placas Petri.

4.7. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las técnicas empleadas para el análisis de las muestras recolectadas se encuentran disponibles en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

4.7.1. ESTEREOMICROSCOPIA TRINOCULAR

La lupa empleada en este proyecto proporciona ligeras magnificaciones de objetos (rango de magnificación desde 6x hasta 45x), con una visual natural y tridimensional. Su amplia distancia al objeto permitió la manipulación de la muestra durante la observación haciéndola una herramienta de gran utilidad en este campo de investigación (www.upct.es/sait/).



Figura 13. Lupa Binocular empleada en el SAIT. Fuente: SAIT UPCT.

4.7.2. ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Es una técnica de aplicación en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies por lo que es de gran utilidad en el estudio de materiales poliméricos.

El uso del FT-IR para producir resultados resulta ser difícil y, a pesar de que hay numerosos estudios publicados que informan sobre los resultados de dicho análisis en microplásticos, también hay una falta de información sobre el proceso exacto utilizado para realizar el análisis. En este caso se consideraron fiables espectros con concordancias superiores al 70%, aunque es necesario tener en cuenta la posibilidad de que los espectros obtenidos de las muestras no coincidan con los de los polímeros de la biblioteca de forma tan precisa debido a la degradación ambiental y al desgaste de las superficies microplásticas (Gallagher et al, 2016).

El espectrofotómetro empleado en el proyecto consta de un sistema óptico que utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida con fundición de aleación de aluminio bajo presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema IRTF de altas prestaciones.

Cuenta con las siguientes características (www.upct.es/sait/):

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución mejor de 0,5 cm⁻¹.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión en longitud de onda mejor de 0,01 cm⁻¹ para cada punto de dato, medida a 2000 cm⁻¹ y controlada por el láser.

- Precisión en ordenadas mejor del 0,07 % de desviación, medida a 4 cm^{-1} con lámina de poliestireno de $8\text{ }\mu\text{m}$.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de $7400\text{ a }350\text{ cm}^{-1}$.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de $12500\text{ a }350\text{ cm}^{-1}$.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525 K , con un intervalo espectral de $9600\text{ a }15\text{ cm}^{-1}$.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm^{-1} , prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omic», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.



Figura 14. Espectrofotómetro de absorción infrarroja. Fuente: SAIT UPCT.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Debido a la presencia de materia orgánica en las muestras de agua procedentes del pretratamiento, decantador primario y reactor biológico, y a causa también de la falta de un método estándar establecido, se llevó a cabo una serie de ensayos para optimizar el método de extracción.

Siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 4 de este Trabajo Fin de Máster, una vez realizada la filtración, el filtro era aislado en una placa Petri junto con agua destilada para una posterior agitación, que favoreciera la salida de los posibles microplásticos que hubieran sido retenidos por el filtro. Finalmente, se enjuagaba el filtro, también con agua destilada.

Antes de estandarizar el uso de agua destilada, se probaron otros reactivos. En primer lugar, se decidió incorporar a la muestra etanol al 96%, cuya elevada velocidad de evaporación pensamos que podría ayudar en la extracción de las partículas. El compuesto fue añadido en la agitación y el enjuague de los filtros, pero debido a las interferencias que originaba en los espectros de infrarrojo y que no mejoraba significativamente la extracción de las posibles partículas microplásticas, se procedió a retirar el compuesto del proceso.

Como se observa en la *Figura 15*, los picos marcados entre los rangos $3600-3800\text{ cm}^{-1}$, $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ y $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ eran los que podían verse influenciados por la presencia del etanol, solapándose con los de la partícula analizada, lo que impediría ajustar su concordancia con la base de datos del dispositivo FTIR para su posterior determinación.

Posteriormente, y siguiendo las recomendaciones publicadas por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA), del Departamento de Comercio de los Estados Unidos, para la cuantificación de partículas sintéticas en agua y sedimentos, se procedió a digerir la materia orgánica lábil presente en las muestras con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en presencia de un catalizador de Fe(II) (Masura *et al.*, 2015),

también durante la agitación y el enjuague de los filtros. El uso de estos reactivos encarecían el proceso, sin lograr una mejora sustancial de los resultados, por lo que se decidió realizar la extracción simplemente con disolución salina, tal y como se explica en el Capítulo 4 de Materiales y Métodos, y como recomiendan Thompson *et al.* (2004) para separar partículas densas de sedimentos, y lavar los filtros agua bidestilada. De esta forma, se trabajó con la metodología más sencilla, económica y medioambientalmente más adecuada.

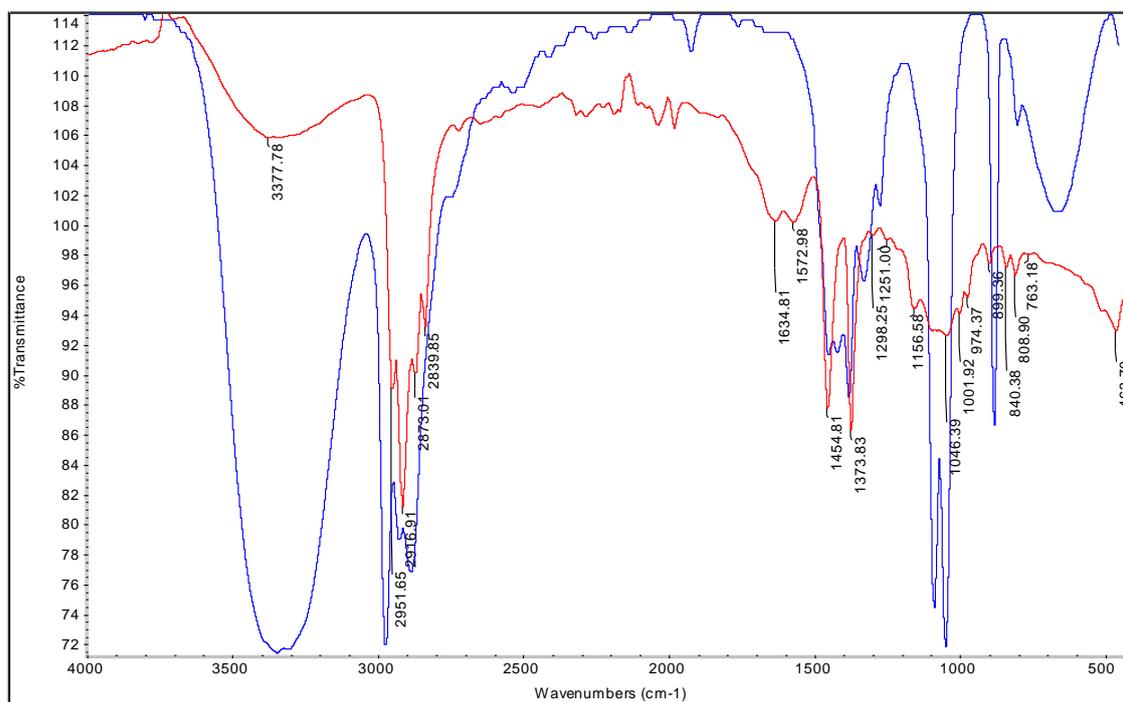


Figura 15. Comparativa entre el espectro de absorción del etanol (azul) y el espectro de absorción de una partícula de polipropileno (rojo)

5.2. MICROPARTÍCULAS EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL

5.2.1. RESULTADOS GENERALES

Durante los meses comprendidos entre septiembre de 2016 y julio de 2017, fueron procesados 125,98 litros de agua residual, en los que se aislaron 390 partículas, todas ellas con un tamaño inferior a 5 mm de diámetro.

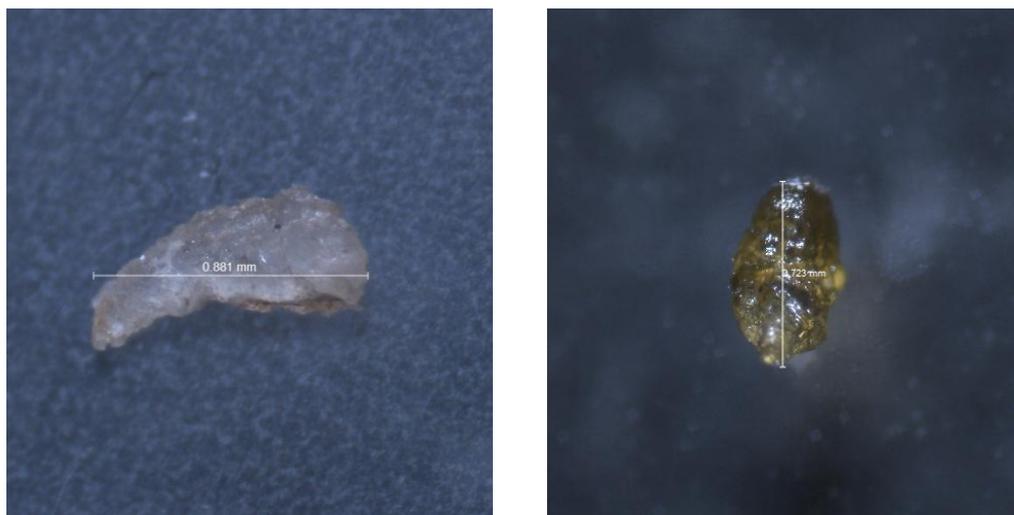


Figura 16. Partículas de polietileno de baja densidad encontradas en el decantador secundario.

Tras su visualización y fotografiado mediante microscopía óptica y su aislamiento en placas Petri de vidrio de 40 mm de diámetro, todas y cada una de las partículas identificadas se sometieron a análisis de infrarrojo. Como ya se ha comentado, el objetivo era diferenciar microplásticos de otro tipo de partículas, evitando así falsos positivos que, a nuestro juicio, otros autores han podido incluir en sus recuentos, al emplear únicamente la visualización bajo microscopio óptico como método de identificación de microplásticos (Estahbanati y Fahrenfeld, 2016).

Así, diferenciamos entre **micropartículas plásticas**, **aditivos plásticos**, entendidos estos últimos como materiales empleados en la fabricación de productos plásticos, y otras sustancias de menor interés para este estudio, denominadas a partir de ahora **otros**.

Tabla 5. Resumen de la cantidad y tipo de micropartículas encontradas.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	390
MICROPLÁSTICOS	140
ADITIVOS	43
OTROS	207

De todas las partículas analizadas, el 35,9% resultaron ser microplásticos mientras que el 11,0% fueron identificados como aditivos plásticos, tales como antioxidantes, lubricantes, antimicrobianos, plastificantes, adhesivo, estabilizadores de calor, etc.

Aproximadamente el 4% del peso del plástico lo constituyen sus aditivos (Andrady y Neal, 2009). Es bien sabido que estos aditivos pueden lixiviarse durante el ciclo de vida del producto, ejerciendo toxicidad en el medio acuático (Lithner *et al.*, 2009). Por todo ello, nos ha parecido interesante estudiar de forma separada estas micropartículas, que daban concordancia en espectroscopía de infrarrojo con determinados aditivos plásticos.

5.2.2. PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE ADITIVOS PLÁSTICOS

Los principales aditivos plásticos encontrados en las distintas muestras de agua residual pueden clasificarse en aditivos plásticos inorgánicos (ADIs) y aditivos plásticos orgánicos (ADOs). Entre los primeros tenemos:

- PVC stabilizer (PVCS) → Se trata de un estabilizador de calor del cloruro de polivinilo (PVC). Por lo general, el calentamiento del PVC a temperaturas próximas a los 200 °C para su extrusionado o moldeo, origina la liberación de cloruro de hidrógeno (HCl), que favorece su descomposición. Por ello, se emplean distintos estabilizadores del calor durante el procesado del PVC, que impiden su degradación absorbiendo el ácido clorhídrico generado (Fang *et al.*, 2009).
- Dióxido de titanio (TiO₂) → Se trata de un pigmento blanco con un alto índice de refracción ampliamente utilizado en protectores solares y cosméticos (Zhu *et al.*, 2014), y que permanece unido al microplástico tras su manipulación (Bayo *et al.*, 2017). Su riesgo potencial ha generado controversia, con trabajos científicos que hablan de sus efectos adversos (Mansfield *et al.*, 2015) y otros que indican que carece de potencial genotóxico tanto *in vivo* como *in vitro* (Landsiedel *et al.*, 2010).

Entre los ADOs tenemos:

- Ethoxylated Tallow Amine (ETTA) → Se trata de un surfactante, emulsificante o tensoactivo no iónico derivado de grasas animales y empleado en la industria de los detergentes, cosméticos, fabricación de pesticidas, etc. (Maag, 1984).

- Methyl Tin Mercaptide (MTM) → De fórmula: $C_{22}H_{44}O_4S_2Sn$. Se emplea también como estabilizador térmico de plásticos, siendo efectivo cuando el plástico ha de moldearse por inyección. Por su elevada seguridad, puede emplearse en plásticos en contacto con alimentos y tuberías de agua de PVC, siendo la dosis máxima admitida por la FDA (Food and Drug Administration) de EEUU (Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos) de un 2%. También se emplea en la fabricación de puertas y ventanas de plástico y elementos de decoración (Mesch y Kugele, 1992; Yongfang, 2003).
- Montan Ester Wax Mixture (MEWM) → Se emplea para la fabricación de esmaltes para coches y zapatos, pinturas, discos fonográficos y como lubricante para moldear plásticos. Aproximadamente un tercio de la producción mundial se emplea en la industria de la automoción. Mejora la resistencia al desgaste del material plástico, aumenta la repelencia al agua e imparte un elevado brillo. También se emplea en la fabricación de textiles (Hummel, 2002).

La *Figura 17* presenta la concentración de cada uno de estos aditivos plásticos en el agua procedente del desbaste y en muestras posteriores. Se observa una reducción significativa en el porcentaje de cada uno de ellos tras el proceso de depuración, que fue del 91,5% para el PVCS, 95,2% para el ETTA, 92,1% para el MTM, 90,4% para el MEWM y 89,6% para el TiO_2 .

Además, se observa que los aditivos ETTA, MEWM y TiO_2 desaparecieron en el agua del decantador, observándose por última vez en las muestras procedentes del reactor biológico.

El uso futuro de más datos de análisis podrá probar estas tendencias, y mostrar la existencia o no de diferencias con significación estadística que, de momento, no pudieron establecerse.

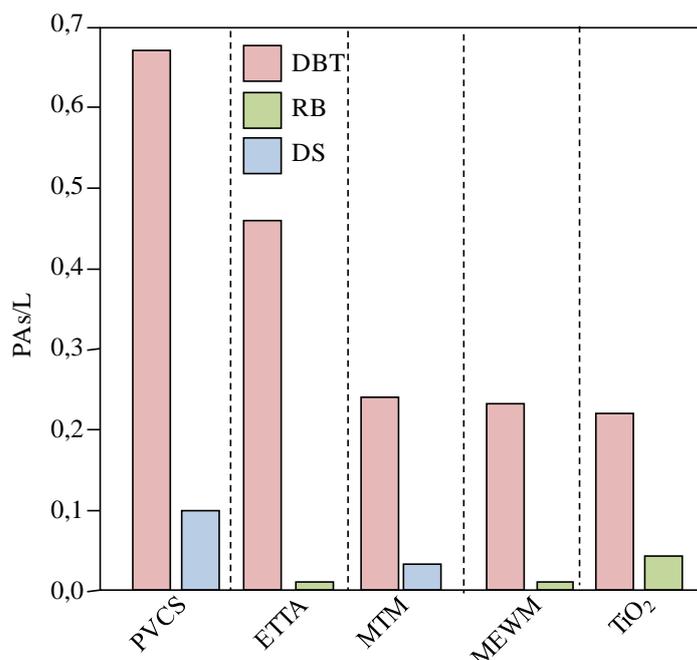


Figura 17. Evolución de cinco aditivos plásticos tras el proceso de depuración.

5.2.3. PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE MICROPLÁSTICOS

5.2.3.1. RESULTADOS GENERALES

Los plásticos son polímeros orgánicos sintéticos, que se derivan de la polimerización de monómeros extraídos del petróleo o del gas (Cole *et al.*, 2011). Su empleo se encuentra cada vez más extendido, debido a la versatilidad que presentan, y su clasificación cada día es más amplia. La *Figura 18* presenta la concentración de microplásticos por litro de agua residual analizada en el presente trabajo, y que analizaremos a continuación.

1. POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PE-LD)

El polietileno de baja densidad es un polímero de cadena ramificada, de ahí que cuente con una densidad comprendida entre 0,91-0,925 g/cm³. Además de esto, es un material que presenta una alta resistencia al impacto y una mayor flexibilidad en comparación con el polietileno de alta densidad. (Coutinho *et al.*, 2003).

La combinación de las propiedades mencionadas con anterioridad hace que el polietileno de baja densidad cuente con una gran variedad de aplicaciones, entre

las que destacan, la producción de bolsas plásticas, sacos de plástico y botellas, la fabricación de utensilios desechables como platos, vasos y cubiertos, etc.

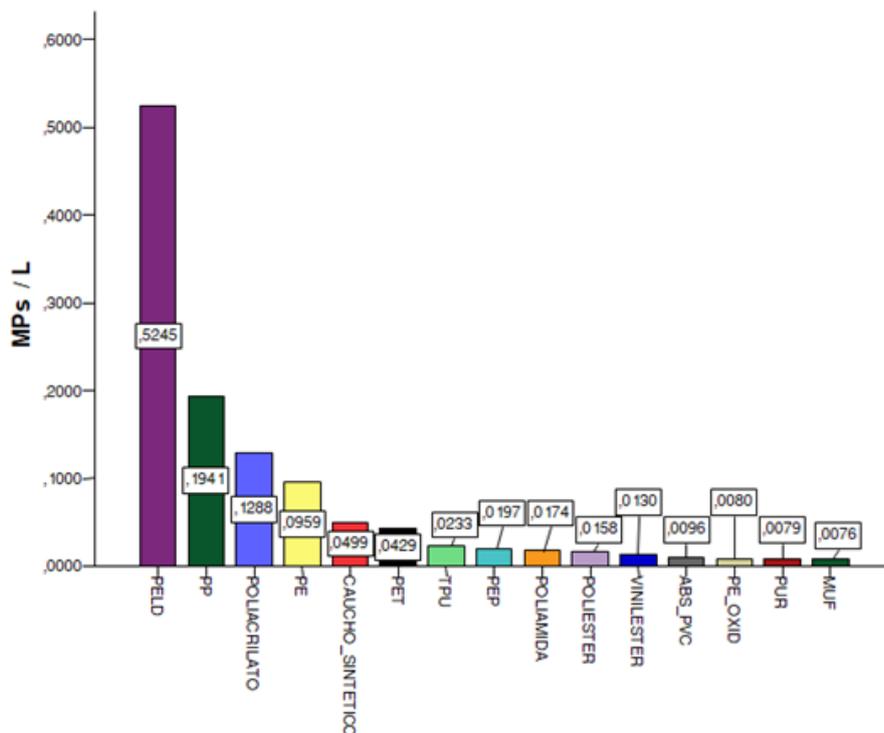


Figura 18. Clasificación de las micropartículas plásticas encontradas en el total de litros de agua analizados.

2. CAUCHO SINTÉTICO

El caucho sintético, es un copolímero elaborado artificialmente mediante reacciones químicas, conocidas de condensación o polimerización, a partir de determinados hidrocarburos insaturados (www.quiminet.com).

Existen numerosos tipos de caucho sintético, y sus aplicaciones están en función de sus propiedades. Los encontrados en la planta de tratamiento de aguas residuales han sido:

- **Caucho estireno-butadieno (SBR)**. Es un copolímero de butadieno y estireno. Es el elastómero sintético con mayor volumen de producción mundial y puede encontrarse en la fabricación de cinturones, en las cubiertas de neumáticos e incluso en juguetes y esponjas de baño. Por su excelente resistencia a la abrasión y estabilidad, se emplea comúnmente

como componente en la fabricación de neumáticos para vehículos (Zubov *et al.*, 2012).

- **Monómero de etileno propileno dieno (EPDM)**. Es un elastómero con un amplio abanico de aplicaciones. Destaca por su alta resistencia al calor y por sus propiedades excelentes como aislante eléctrico. Todo esto hace que se extienda su uso a mangueras de jardín, tubos, aislamientos eléctricos, herramientas mecánicas de goma y dispositivos médicos que deben estar expuestos a altas dosis de radiación (Grosu *et al.*, 2003). Debidamente tratado, el EPDM se emplea también en la fabricación de calzado (Pistor *et al.*, 2010) y césped artificial (Jeong *et al.*, 2014).
- **Copolímero de Estireno Etileno Butileno Estireno (SEBS)**. Se trata de un material termoplástico que combina las propiedades de un elastómero junto con los bajos costes de procesamiento de los termoplásticos. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, la radiación UV, etc. (Juárez *et al.*, 2013), empleándose también en distintas formulaciones farmacéuticas por sus excelentes propiedades tensoactivas, así como en la fabricación de cosméticos, como barras de labios o perfiladores de ojo (eye-liner) (Pasquali *et al.*, 2005).

3. POLIPROPILENO (PP)

En cuanto al polipropileno, es un material termoplástico que se caracteriza por ser el plástico más ligero con una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$. Se caracteriza por ser de coloración clara, lo que hace que su uso se extienda a envases y embalajes, y por ser un plástico compatible con la mayoría de las técnicas de procesamiento (www.quiminet.com).

Dentro de la amplia variedad de polipropilenos que existen para las distintas aplicaciones, es importante destacar, en nuestro caso, los siguientes:

- **Polipropileno homopolímero**. Presenta alta resistencia a la temperatura y es comúnmente empleado en suministros para hospitales, utensilios domésticos y embalaje.

- **Polipropileno copolímero**. Es más flexible y resistente al impacto que el anterior. Esta resistencia aumenta si se modifica con caucho EPDM. Sus principales aplicaciones se encuentran en el sector del consumo (recipientes para alimentos, medicinas y productos químicos, cajas, botellas, etc.), en la industria textil e incluso en aplicaciones higiénicas como las toallitas, cepillos de dientes, cosméticos, etc.

4. POLIETILENO (PE)

El polietileno es un material muy ligero, de densidad $0,93 \text{ g/ cm}^3$, muy flexible y resistente, inatacable por los ácidos y álcalis e insensible a la corrosión atmosférica y a la humedad. Por todo esto, y a pesar de que es muy blando, es el plástico más común (Ramos Carpio y María Ruiz, 1988).

Se emplea en tuberías, fibras, películas, aislamiento eléctrico, revestimientos, envases, utensilios caseros, aparatos quirúrgicos, juguetes y artículos de fantasía (www.textoscientificos.com).

5. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

El poliuretano termoplástico es una de las variedades existentes dentro de los poliuretanos. Éste es termoplástico que se caracteriza por su alta resistencia a la abrasión y a las bajas temperaturas, además es comúnmente utilizado como una fibra textil elástica, empleada en ropa deportiva y de baño, también es muy empleado en mangueras, tubos, pinturas, preservativos y perfiles flexibles, para máquinas y aparatos. El TPU también tiene uso común en la fabricación de cables, por su resistencia a la degradación microbológica (www.huntsman.com).

6. POLIURETANO TERMOESTABLE (PUR)

Los poliuretanos termoestables se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una red tridimensional que no funde. Posee un coeficiente de transmisión de calor muy bajo, mejor que el de los aislantes tradicionales, por lo que habitualmente aparece en espumas, muy utilizadas como aislantes térmicos (www.polyurethanes.org).

7. POLIACRILATOS

Los poliacrilatos son polímeros y copolímeros en los que por lo menos uno de los grupos constitutivos es un derivado del ácido acrílico o de sus ésteres. Estos polímeros se utilizan para recubrimientos, pinturas, adhesivos, papel y textiles (www.quiminet.com). Con el nombre de poliacrilatos han sido unificados los siguientes compuestos; Poli(etileno: etil acrilato), poli(etileno: ácido acrílico), poli(octadecil acrilato), poli(hexil acrilato), poli(lauril acrilato) y poli(octadecil metacrilato) (Matsuguma *et al.*, 2017). En muchos casos se trata de polímeros superabsorbentes, por lo que hace tiempo que se emplean en la fabricación de pañales de un solo uso (Rittmann *et al.*, 1991).

8. TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

El tereftalato de polietileno (polietilen-tereftalato) es un polímero semicristalido cuya fórmula corresponde a la de un poliéster aromático. Es un material ligero que muestra alta resistencia a los agentes químicos, además de un buen comportamiento frente a esfuerzos permanentes. Sus campos de aplicación son la industria textil, siendo utilizado en forma de fibras para la fabricación de prendas de vestir, alfombras, cortinas, etc., y la fabricación de envases, fundamentalmente para el envasado de agua mineral, cuyo uso ha sido ampliamente investigado en referencia a la destrucción del polímero por la luz solar (Wegelin *et al.*, 2001), lixiviado de antimonio (Shotyk y Krachler, 2007) o valoraciones toxicológicas generales (Bach *et al.*, 2012).

9. POLIÉSTER

El poliéster pertenece a una categoría de elastómeros que contienen el grupo funcional éster en su cadena principal. Se emplea principalmente en la industria textil (Mihailović *et al.*, 2010), aunque también destaca por su uso en el sector industrial, como es en la fabricación de fibras para soportes de planos, dibujos en la industria reprográfica o cintas adhesivas (Kamagata *et al.*, 1970).

10. POLIAMIDAS (PA)

Las poliamidas están constituidas por un material termoplástico duro, muy dúctil y de bajo peso específico. Además de ser un material con una buena resistencia mecánica, dureza y rigidez, cuenta también con una buena resistencia química (Avedaño Sarmiento, 1992). El uso en la industria textil está muy extendido y presente en prendas de vestir, alfombras, tapicería, etc., además de para la fabricación de globos, y en la industria médica para la fabricación de catéteres y balones de angioplastia (Halim *et al.*, 2013).

11. POLÍMERO DE ETILENO PROPILENO (PEP)

Empleado en la industria y por consumidores. Se trata de un polímero cristalino con elevado contenido en unidades monoméricas. Con buenas propiedades de elastómero, muy relacionadas con la homogeneidad en su composición (Natta y Crespi, 1962).

12. ABS/PVC

El acrilonitrilo butadieno estireno es un termoplástico duro, resistente al calor y a los impactos. Es un copolímero obtenido de la polimerización del estireno y acrilonitrilo en la presencia del polibutadieno, originando un plástico que se presenta en una gran variedad de grados dependiendo de las proporciones utilizadas de cada uno. En nuestro caso se encuentra junto al PVC, lo que da un plástico de alta resistencia a la llama, con excelentes propiedades mecánicas y reciclabilidad, que le permite encontrar amplio uso en la fabricación, entre otros, de televisores (Belhaneche-Bensemrf y Bedda, 2001).

13. MELAMINA UREA FORMALDEHÍDO RESINA (MUF)

La melamina urea-formaldehído es un material termoendurecible duro, hecho por condensación de melamina y formaldehído. Se utiliza a menudo en utensilios de cocina y platos. Por otro lado, también destaca su uso en pinturas y recubrimientos, así como en la industria textil en forma de espuma, como por ejemplo, en la fabricación de hombreras (www.tecnologiadelosplasticos.com).

14. VINIL ÉSTER (VE)

También conocida como resina de alta resistencia. Resistencia química y propiedades físicas superiores a las de las resinas de poliéster, así como propiedades de manipulación superiores a las de las resinas epoxi y de poliéster. Por sus excelentes propiedades anticorrosivas, las resinas de vinil éster se emplean como material base en la construcción de cascos de barcos y productos de uso militar, con bajo coste y buenas propiedades mecánicas (Ziaee y Palmese, 1999; Zhu *et al.*, 2007; Thosthenson *et al.*, 2009). Además, se emplean como recubrimiento interno de depósitos y reactores utilizados en la depuración de aguas residuales (McGovern, 1999), y en la industria del deporte y el ocio, para la fabricación de prendas y zapatillas deportivas (Brown, 2001).

5.2.3.2. MICROPLÁSTICOS EN LAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL DESBASTE

Fue a partir del mes de febrero cuando se empezaron a tomar muestras a la salida del pretratamiento, en concreto, después del proceso de desbaste. Durante los cinco meses de toma de muestras se procesaron un total de 4,4 litros en donde se encontraron 109 micropartículas. Según estas cifras, se observa que solo el 3,5% del agua analizada contenía el 27,9% del total de partículas encontradas. El elevado porcentaje en el número total de partículas se debe a que se trata de agua bruta, en el inicio del proceso de depuración.

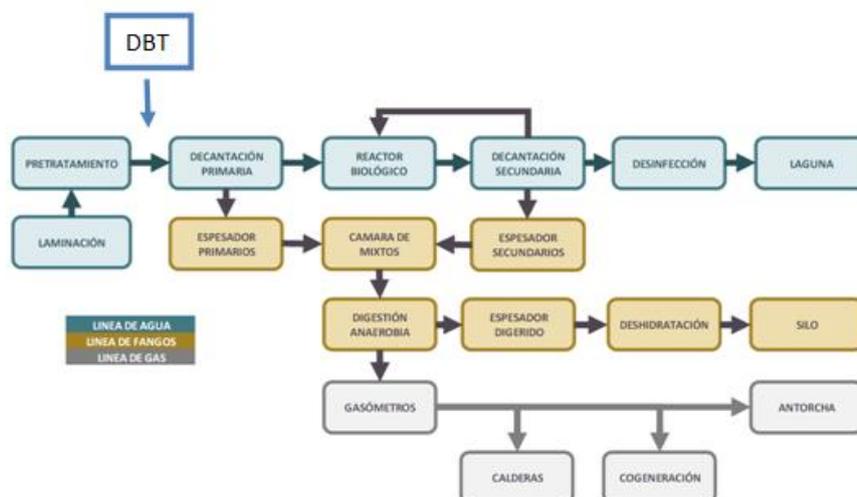


Figura 19. Primer punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza

Tal y como se ha mencionado antes, y una vez analizadas las micropartículas con espectrometría de infrarrojo, se clasificaron en microplásticos, aditivos plásticos y otros. Tras esta clasificación, el 13,8 % fueron microplásticos y aditivos plásticos, frente a un 72,5 % de partículas no plásticas.

Tabla 6. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del desbaste.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	(Part./litro)
MICROPLÁSTICOS	3,4 ± 3,1
ADITIVOS	3,4 ± 2,0
OTROS	18,0 ± 9,0

El análisis con lupa de las partículas extraídas mostraba micropartículas generalmente con tonalidades marrones y una morfología irregular debido, posiblemente, a la materia orgánica que se le habría podido adherir (*biofouling*) y a un alto nivel de fragmentación de posibles macroplásticos. Sin embargo, algunas de ellas manifiestan colores intensos, como el azul o el rojo, y formas más redondeadas o alargadas, similares a las microesferas extraídas por otros autores en los productos de cuidado personal (Leslie, 2014) o a las fibras procedentes de la industria textil. Para establecer una clara diferenciación, todas las muestras fueron procesadas posteriormente con FTIR.

La *Figura 20* presenta, de forma resumida, los principales compuestos plásticos reconocidos por espectroscopía infrarroja y presentes en las muestras de desbaste.

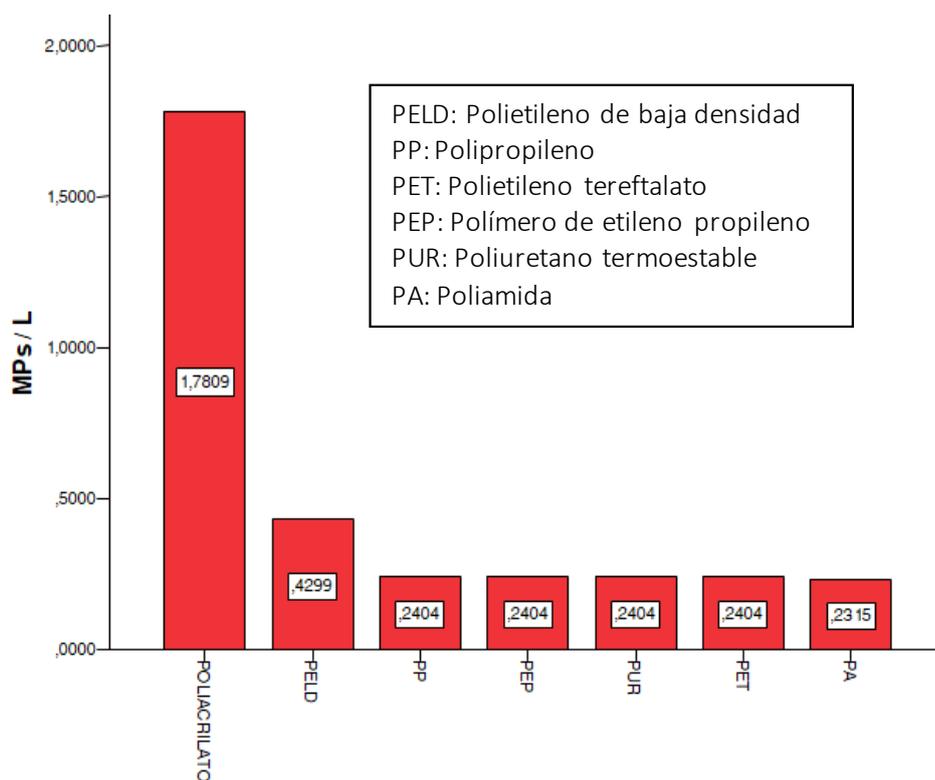


Figura 20. Clasificación de las micropartículas plásticas encontradas por litro de agua a la salida del desbaste.

Como se observa, el polímero más frecuente fue el poliacrilato. Este material se utiliza para recubrimientos, pinturas, adhesivos, en la industria del papel y el cuero, e incluso en la textil, como ya se mencionó. En segundo lugar, también con una concentración significativa aparece el polietileno de baja densidad, cuyas aplicaciones también han sido descritas con anterioridad.

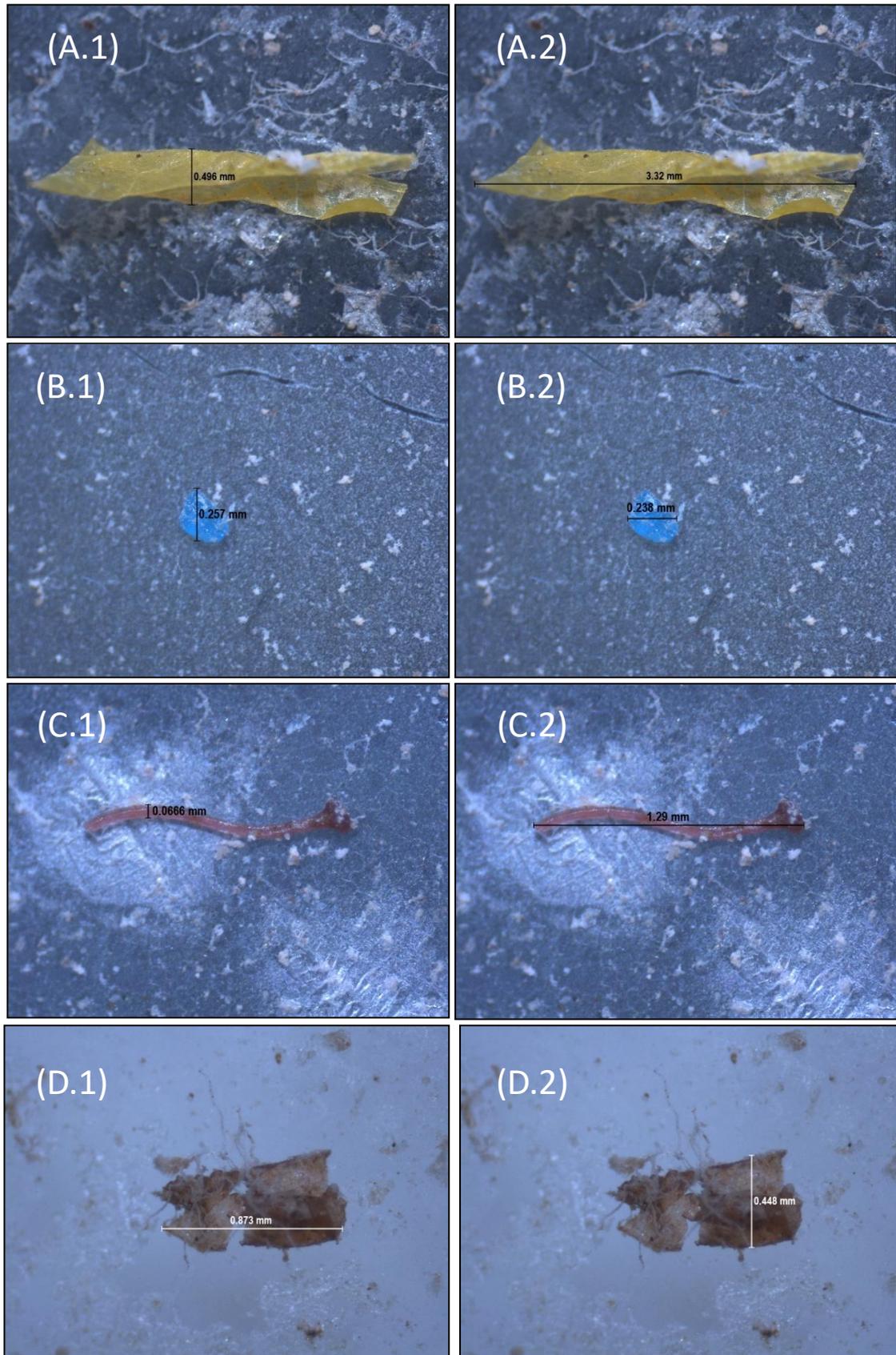


Figura 21. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DBT. (A.1) y (A.2) Polietileno de baja densidad. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Poliolefina. (D.1) y (D.2) Poliacrilato.

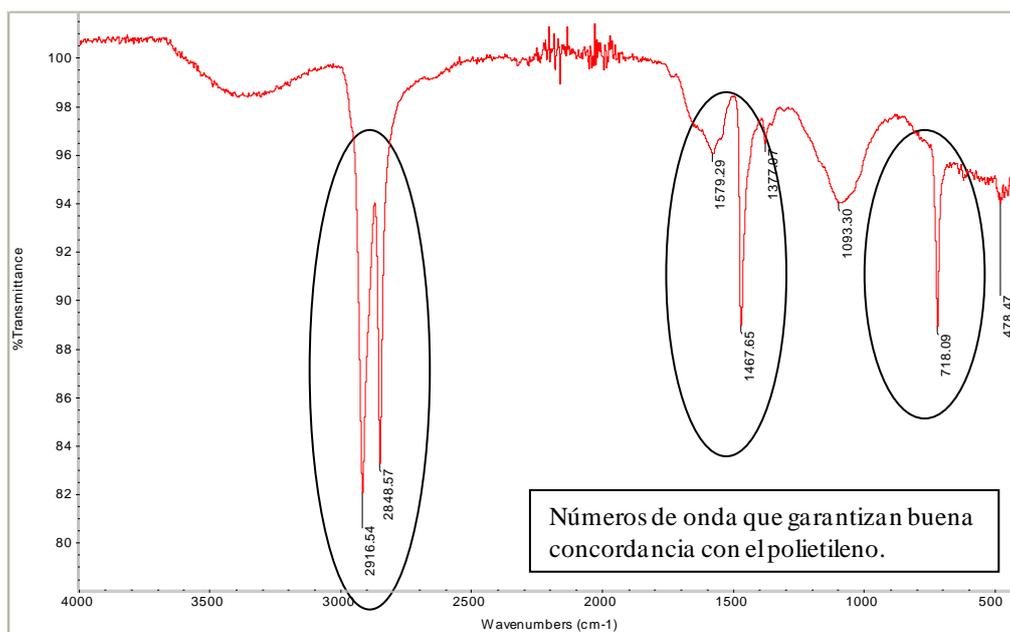


Figura 22. Espectro de absorción de la muestra del desbaste de 5 de junio de 2017.

Para finalizar el estudio de los compuestos encontrados, es necesario resaltar que la gran mayoría de ellos (72,5%) presentaban un aspecto blanquecino, correspondiendo su identificación con constituyentes del jabón y detergente, como el estearato de calcio, sales del ácido octadecanoico, glicerol, etc., que posteriormente, y tras la decantación primaria, desaparecerían casi por completo del flujo de micropartículas.

A pesar del bajo porcentaje de microplásticos encontrados en el desbaste, su concentración media fue de $3,4 \pm 3,15$ MPs/L, el valor medio más alto de los cuatro puntos de muestreo, que se justificaría porque se trata de un agua aún muy poco depurada, ya que sólo ha recibido un tratamiento físico de separación a través de rejillas. Igualmente, los aditivos plásticos se encontraron en una concentración media de $3,46 \pm 2,0$ ADs/L, también la media más elevada de los cuatro puntos de muestreo.

5.2.3.3. MICROPLÁSTICOS EN LAS MUESTRAS PROCEDENTES DE LA DECANTACIÓN PRIMARIA

Al igual que para el desbaste, la toma de muestras del decantador primario se inició a partir del mes de febrero de 2017. Durante los seis meses de muestreo, se han procesado 4,06 litros de agua, donde se encontró un total de 82 micropartículas, algo

menos que en el punto anterior. Según estas cifras, con el 3,2 % del agua analizada se obtuvo el 21,1 % de partículas encontradas, un porcentaje algo menor que en el desbaste, debido a que ya había terminado el pretratamiento y la decantación primaria por lo que se trataba un agua algo más depurada.

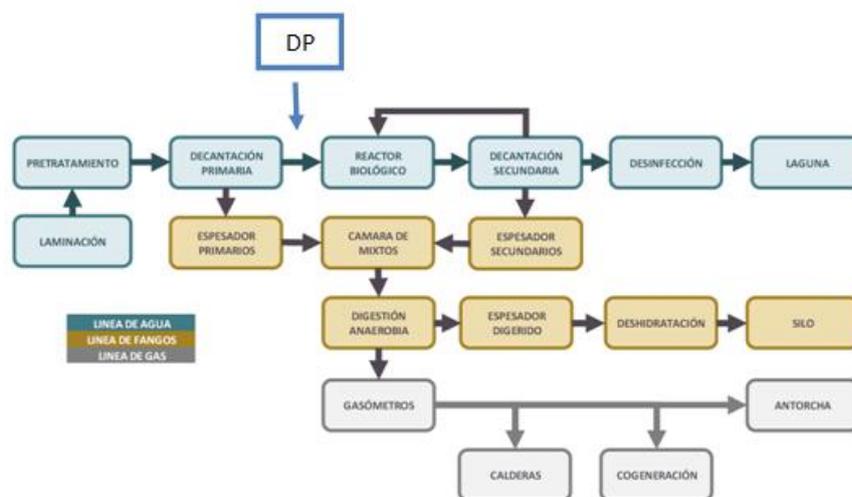


Figura 23. Segundo punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beza.

Tras la clasificación pertinente en microplásticos, aditivos plásticos y otros, sólo 12,2 % resultó ser microplástico, frente a un 7,3% de aditivos plásticos y un 80,5 % de partículas no plásticas.

Tabla 7. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del decantador primario.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	(Part./litro)
MICROPLÁSTICOS	2,9 ± 2,0
ADITIVOS	1,6 ± 1,5
OTROS	18,6 ± 14,2

La dinámica de la morfología que se muestra en el análisis con microscopio óptico no difiere mucho de la anteriormente comentada. Aparecen puntualmente algunas micropartículas alargadas, pero abundan los fragmentos irregulares, que hacen pensar que su origen se encuentra en la descomposición de materiales plásticos más grandes

(microplásticos secundarios). En cuanto al color, factor que tanto contribuye a la ingestión, son los tonos marrones y amarillos los que predominan en las partículas encontradas.

Pero como ya hemos comentado, el estudio morfométrico de las partículas extraídas debe de ir acompañado de una técnica que corrobore su naturaleza. Eriksen *et al.* (2013) confirmaron en su estudio que aproximadamente el 20% de las micropartículas encontradas en aguas superficiales, y que se pensaba que eran microplásticos, eran realmente fragmentos de silicato de aluminio. Por su parte, Mintenig *et al.* (2017) descubrieron que sólo la mitad de las fibras detectadas visualmente en el agua de salida de la EDAR eran fibras sintéticas. La *Figura 24* incluye la concentración de los principales microplásticos determinados en las muestras de agua del decantador primario.

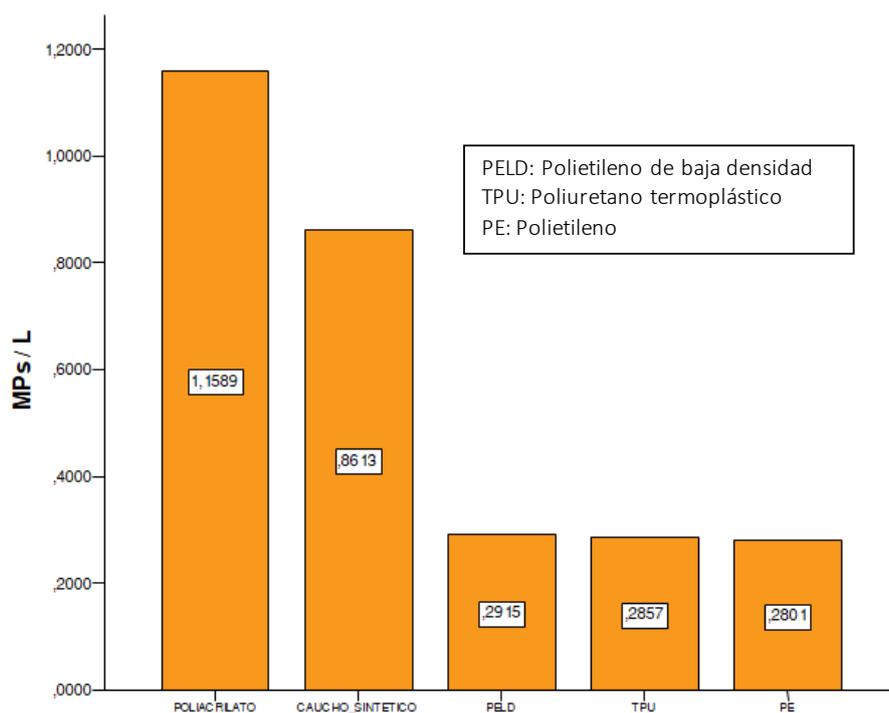


Figura 24. Clasificación de las micropartículas plásticas por litro encontradas a la salida del decantador primario.

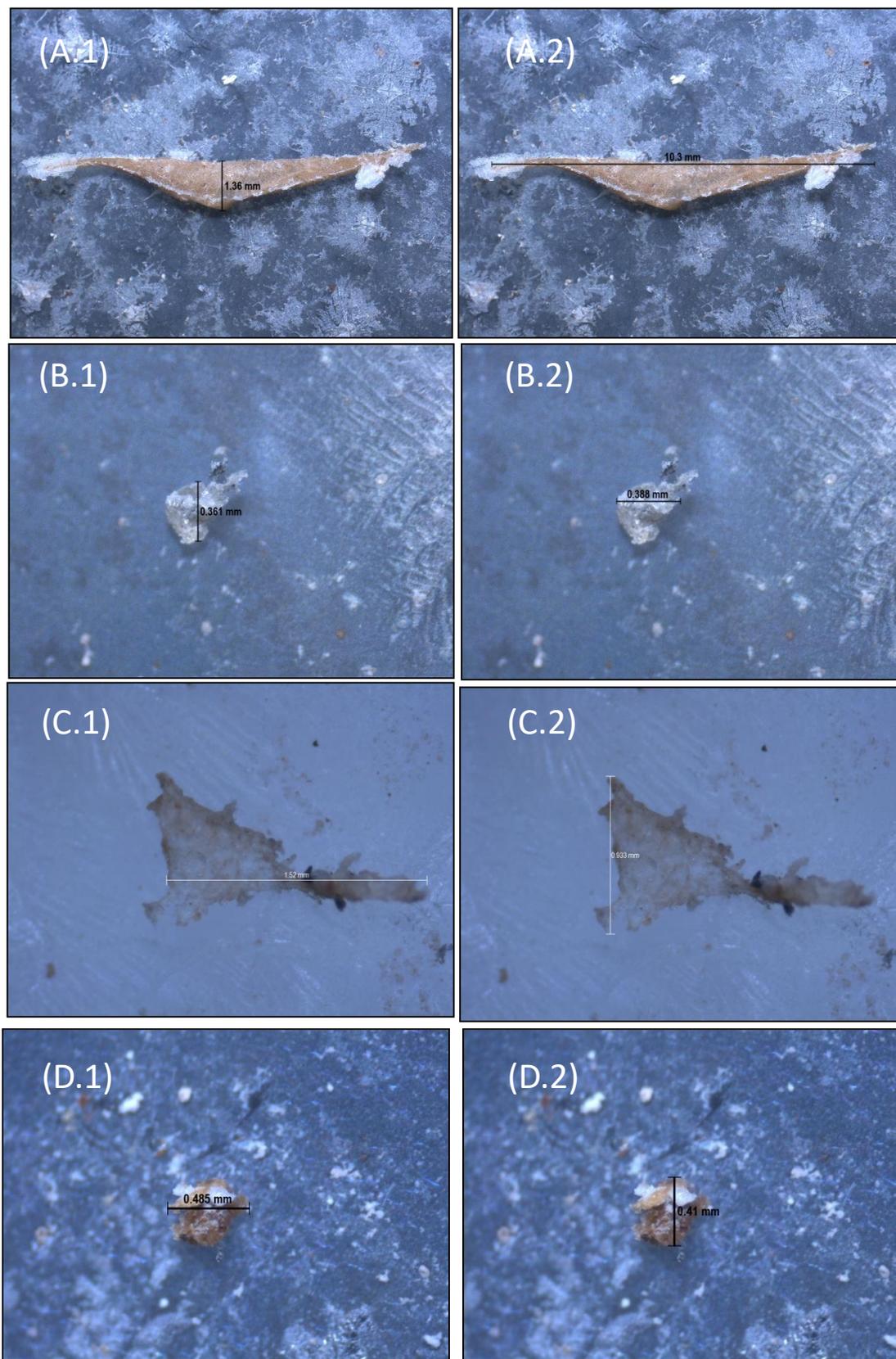


Figura 25. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DP. (A.1) y (A.2) Polietileno. (B.1) y (B.2) Polietileno. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Poliestireno.

El polímero más frecuente fue, de nuevo, el poliacrilato seguido del caucho sintético, utilizado en prendas de vestir, neumáticos, artículos impermeables, etc. (Juárez *et al.*, 2013). Si se establece el ratio entre los microplásticos obtenidos en los litros de agua estudiada se tienen $2,9 \pm 2,0$ MPs/L, lo que supone una reducción de estos contaminantes, tras el paso del agua por el decantador primario, del 15,3 %.

5.2.3.4. MICROPLÁSTICOS EN LAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL REACTOR BIOLÓGICO

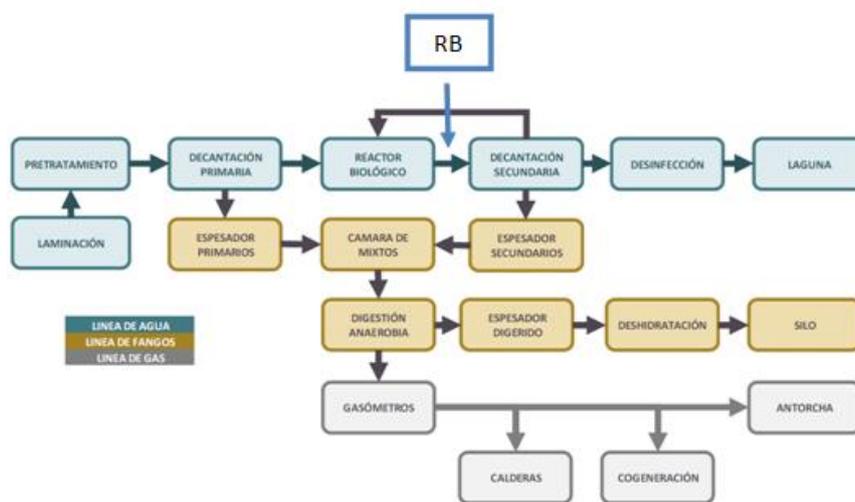


Figura 26. Tercer punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beza.

La recogida de muestra en este tercer punto se inició casi desde el inicio del estudio, en el mes de noviembre, y las cantidades recogidas cada día de muestra fueron muy superiores a las anteriores, puesto que el agua residual ya había superado el tratamiento biológico y se facilitaba el trabajo de laboratorio.

Durante los nueve meses de muestreo se analizaron 46,7 litros de agua, que originaron un total de 140 partículas, de las cuales el 71,4% eran microplásticos, el 8,6% eran aditivos plásticos y el 20,0% restante otros compuestos. Así pues, con el 37,1% del agua analizada se obtuvo el 35,9% de partículas encontradas.

Tabla 8. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del reactor biológico.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	(Part./litro)
MICROPLÁSTICOS	2,4 ± 1,6
ADITIVOS	0,3 ± 0,2
OTROS	0,6 ± 0,5

Se ha observado una correlación positiva y estadísticamente significativa entre el total de micropartículas encontradas en el decantador primario y las del reactor biológico ($r = 0,879$, $p < 0,01$), lo que indica una estabilidad en los procesos de depuración que tienen lugar en el tratamiento secundario.

La Figura 27 muestra la concentración de los diferentes microplásticos encontrados a la salida del reactor biológico, e identificados mediante espectroscopía de infrarrojo.

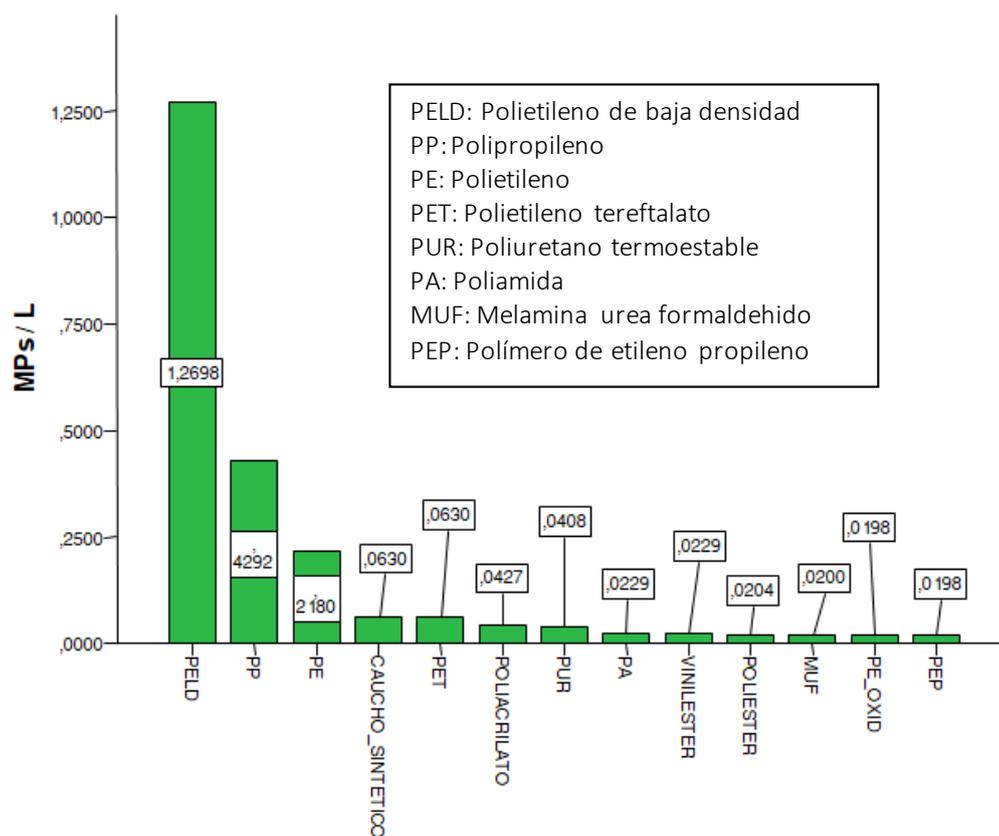


Figura 27. Clasificación de las micropartículas plásticas por litro encontradas a la salida del reactor biológico.

En este tercer punto de muestreo aparece como compuesto principal, en el 49,3% de las micropartículas encontradas, el polietileno de baja densidad; es decir, el 71,0 % de los microplásticos encontrados en el reactor biológico de la planta de tratamiento fue polietileno de baja densidad. En segundo lugar aparece el polipropileno. Estas cifras podrían justificarse con la *Figura 28*, correspondiente con un gráfico publicado por PlasticEurope, en el que se muestra que los materiales plásticos más demandados en Europa son las poliolefinas.

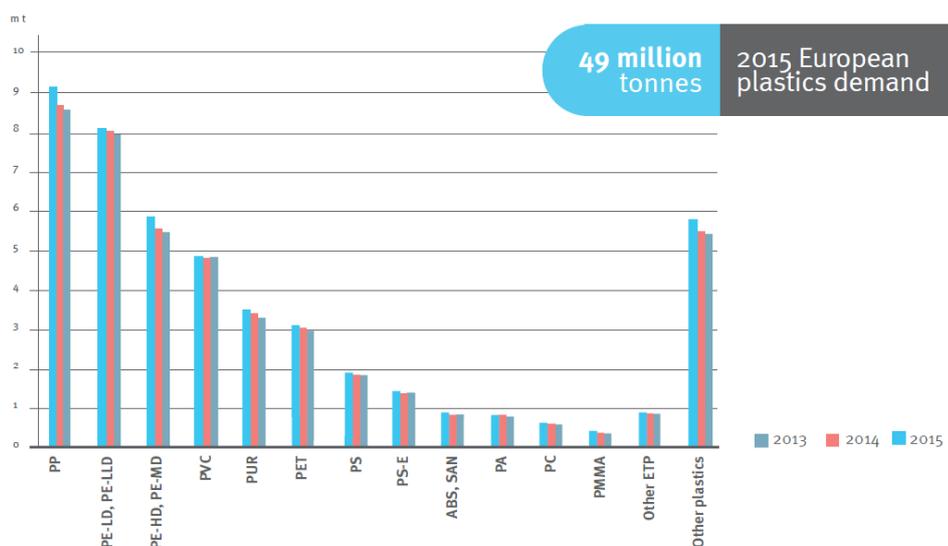


Figura 28. Demanda por tipo de polímero en la Unión Europea [Fuente: PlasticsEurope (PEMRG)/Consultic/myCeppi].

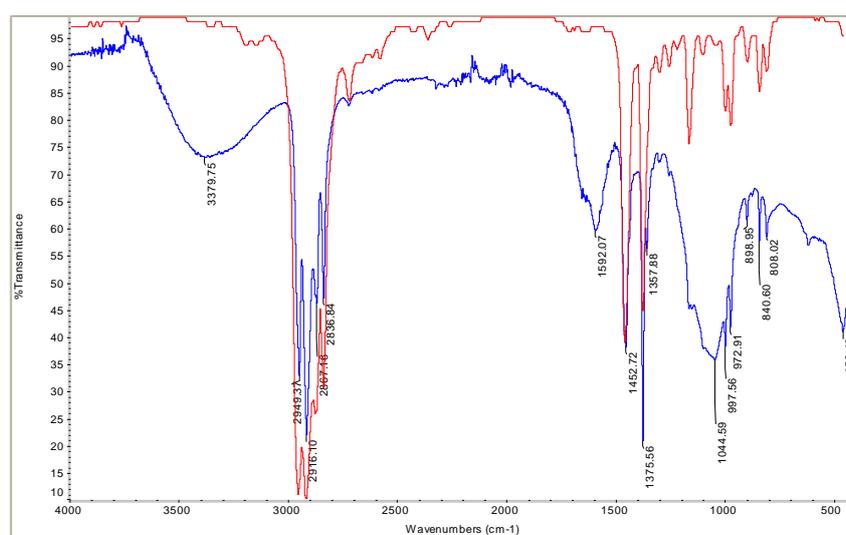


Figura 29. Comparativa entre el espectro de absorción de la muestra del reactor biológico del 4 de junio de 2017 (azul) y el espectro de absorción del polipropileno.

Por otro lado, el grupo de partículas clasificadas como otros redujo notablemente sus cifras pasando, pasando de un 70-80 % a un 20 % en este punto de muestreo. Este descenso se debe a la desaparición de un gran número de compuestos jabonosos en el proceso de depuración, que generalmente quedan en los fangos, tanto primarios como secundarios.

El valor medio de microplásticos obtenidos en los litros de agua estudiada fue de $2,4 \pm 1,6$ MPs/L, observándose una reducción del 30% respecto al punto del desbaste.

Las Figuras 31 y 32 muestran imágenes de distintas partículas microplásticas aisladas en las muestras de agua procedentes de la salida del reactor biológico, con colores y formas similares a los encontrados en los puntos de muestreo anteriores. La presencia de fibras plásticas puede indicarnos una procedencia del lavado de materiales fibrosos (Claessens *et al.*, 2011) que en el proceso de centrifugado serían desprendidas de los tejidos por acción mecánica e incorporadas al agua residual (Habib *et al.*, 1998; Browne *et al.*, 2011).

5.2.3.5. MICROPLÁSTICOS EN LAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL DECANTADOR SECUNDARIO

La recogida de muestra a la salida del decantador secundario fue el punto de inicio del estudio, puesto que es el agua que finalmente entra en contacto con el medio receptor. La primera muestra se tomó en el mes de septiembre y finalmente se procesaron 70,85 litro, es decir, el 56,2 % del agua total analizada, donde se encontraron tan solo el 15,1 % de micropartículas.

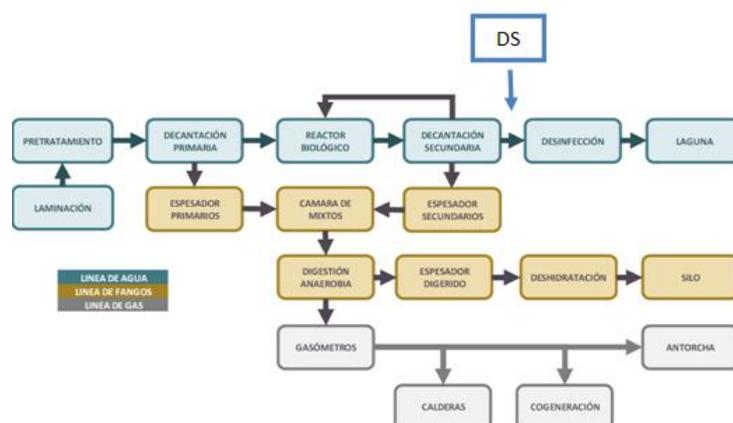


Figura 30. Cuarto punto de recogida de muestras en la EDAR Cabezo Beaza

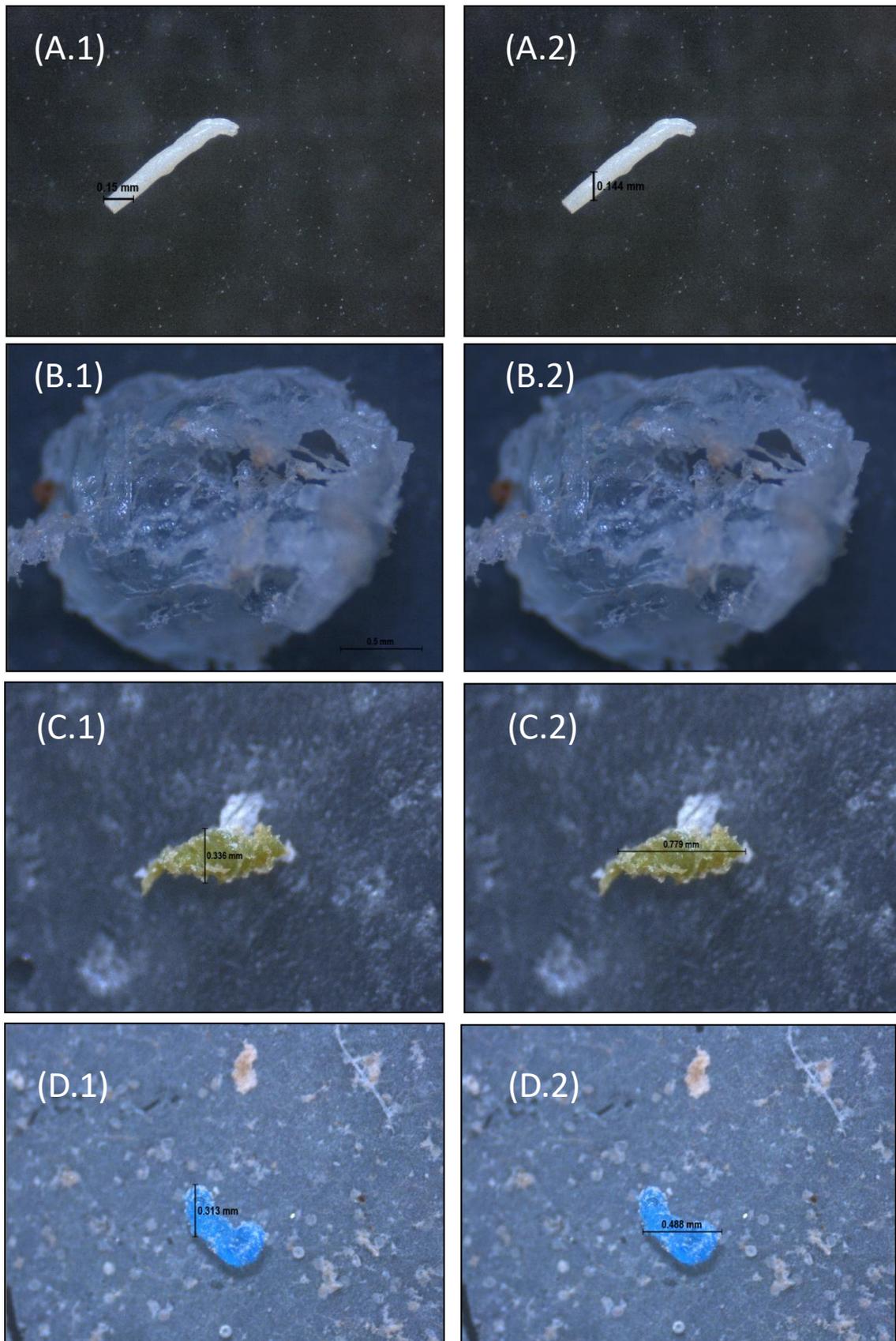


Figura 31. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma RB. (A.1) y (A.2) Polietileno tereftalato. (B.1) y (B.2) Polipropileno. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polietileno.

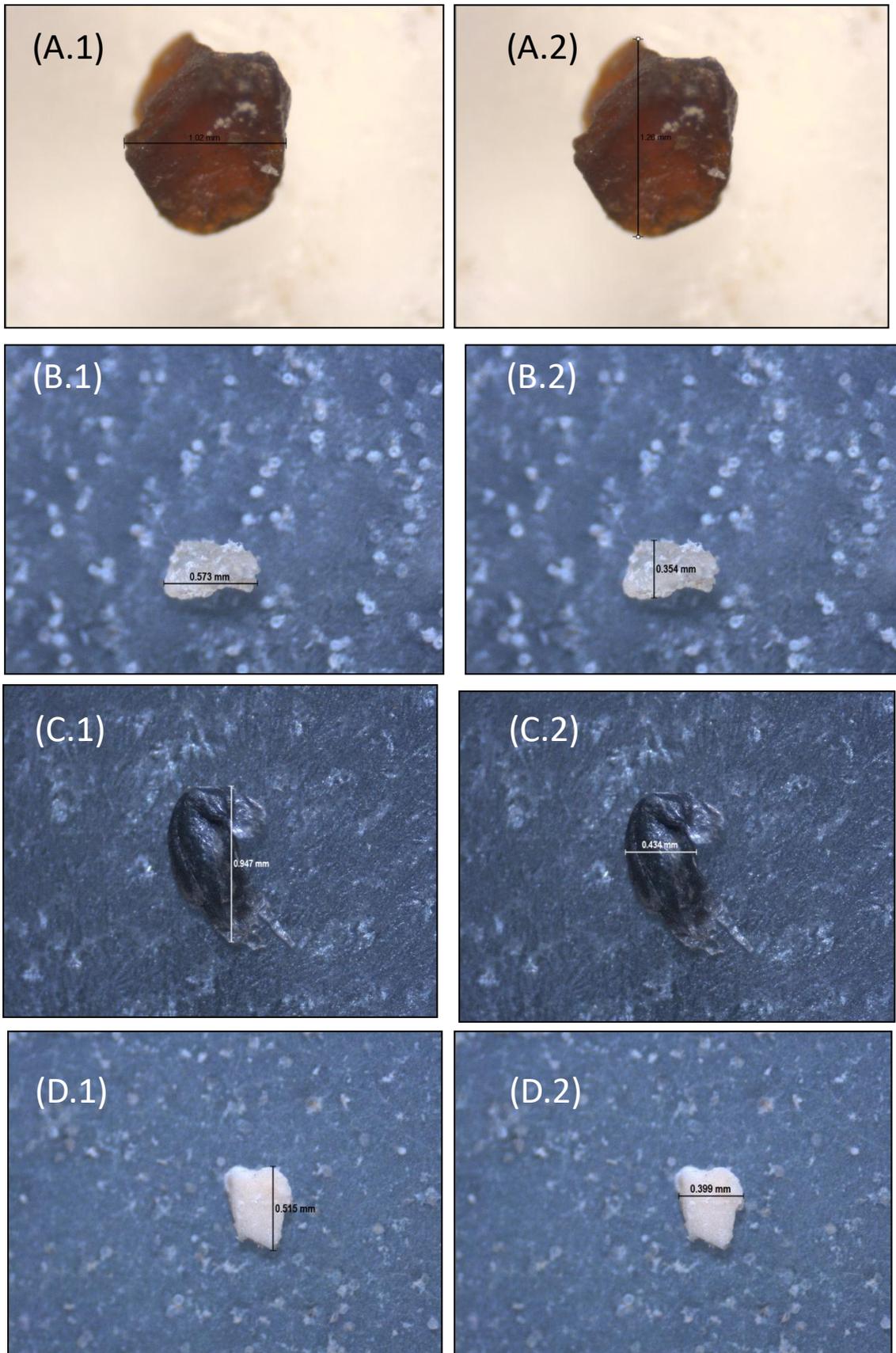


Figura 32. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma RB. (A.1) y (A.2) Polietileno. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polipropileno.

Una vez analizado las micropartículas con espectrometría de infrarrojo, fueron clasificadas como microplásticos, aditivos plásticos y otros. Tras esta clasificación, sólo 25,4 % eran microplásticos, frente a un 57,6 % de partículas no plásticas. La reducción fue, por tanto, del 92,9% de microplásticos tras su paso por la depuradora.

Tabla 9. Resumen de la concentración de micropartículas encontradas a la salida del decantador secundario.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	(Part./litro)
MICROPLÁSTICOS	0,2 ± 0,1
ADITIVOS	0,2 ± 0,1
OTROS	0,6 ± 0,5

La Figura 33 recoge la concentración de los principales microplásticos encontrados en el agua depurada, antes de su salida de la depuradora.

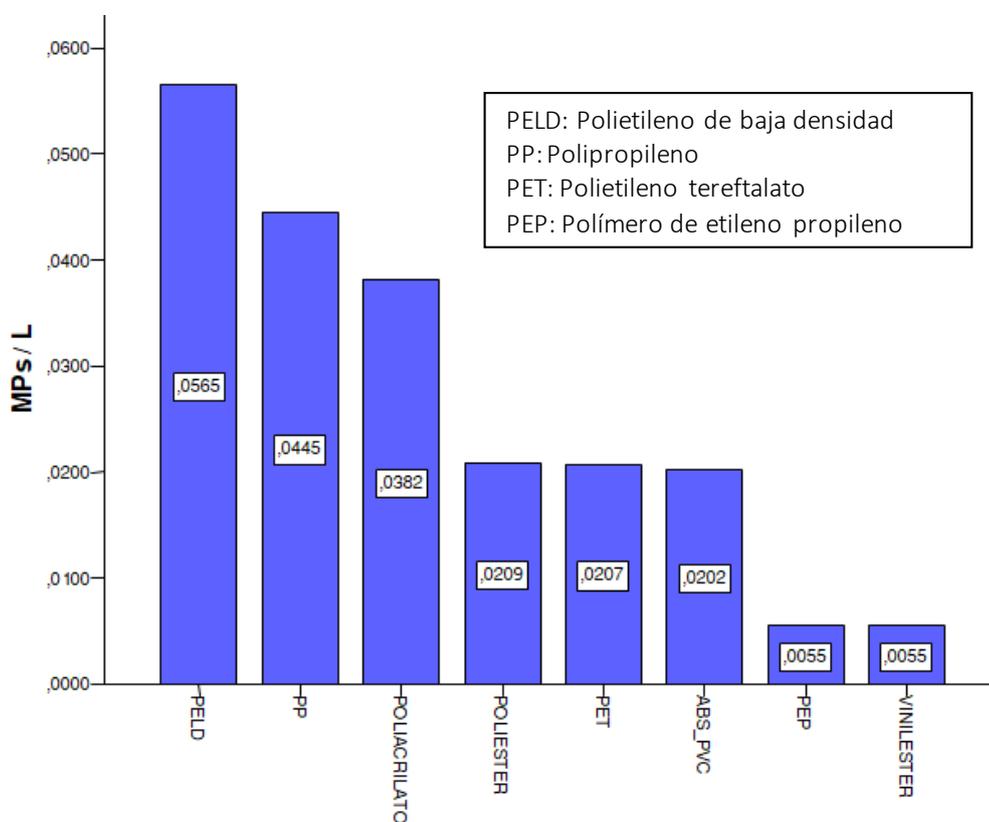


Figura 33. Clasificación de los microplásticos por litro encontradas a la salida del decantador secundario.

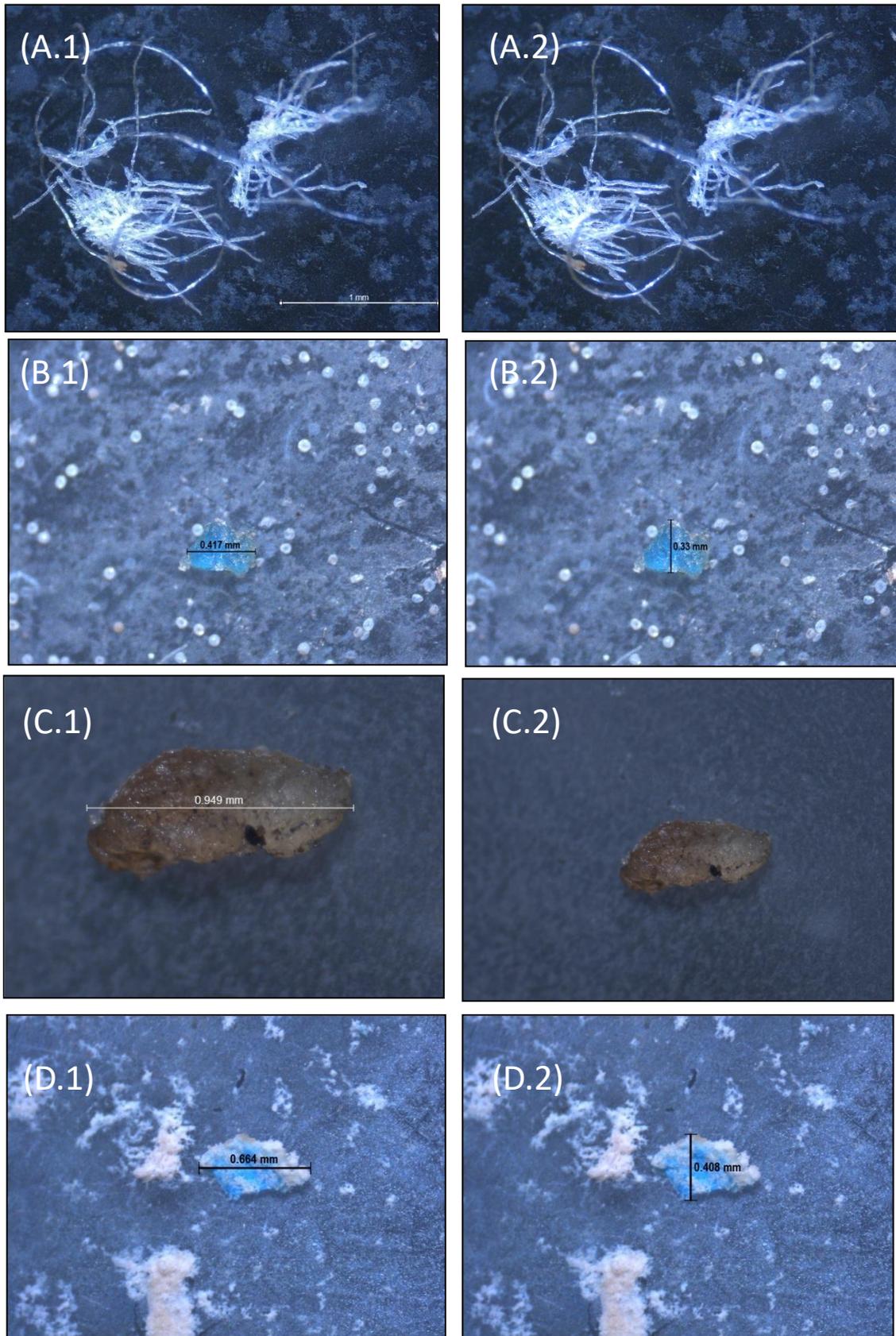


Figura 34. Imágenes de microplásticos encontrados en la toma DS. (A.1) y (A.2) Polietileno tereftalato. (B.1) y (B.2) Polietileno de baja densidad. (C.1) y (C.2) Polietileno de baja densidad. (D.1) y (D.2) Polietileno.

A pesar de la mayor dificultad para encontrar micropartículas en el agua depurada, la morfología y las tonalidades de éstas no variaban a lo largo de los distintos procesos de depuración, tal y como se muestra en la *Figura 34*.

Otro de los motivos que explica la constante aparición del polietileno y el polipropileno es su densidad; ambos cuentan con valores entorno a 0,90-0,92 g/cm³, por lo que es más fácil que se encuentren durante más tiempo en la columna de agua, a diferencia de otros como el poliestireno que es más fácil que sedimente (Thomson *et al.*, 2004). Andrady (2011) justifica de esta misma forma la presencia de este tipo de microplástico en la superficie de mares y océanos.

Categorías or clases	Aplicaciones comunes	Densidad específica
Polietileno (PE)	Bolsas de plásticos, anillos de six-pack de cerveza	0.91-0.94
Polipropileno (PP)	Soga, tapas de botella	0.90-0.92
Poliestireno expandido (PS)	Boyas, copas	0.01-1.05
Agua de mar		~ 1.02
Polyestireno (PS)	Utensilios, embalaje	1.04-1.09
Policloruro de vinilo flexible (PVC)	Bolsas, tubos	1.16-1.30
Poliamida o nylon	Soga	1.13-1.15
Polietilentereftalato (PET)	Botellas	1.34-1.39
Resina de poliéster + fibra de vidrio	Textiles	>1.35
Acetato de celulosa	Filtros de cigarro	1.22-1.24

Figura 35. Aplicaciones y densidad de los principales plásticos (Fuente: Andrady, 2011).

En lo que se refiere al grupo de partículas definido como otros, los compuestos derivados del ácido octadecanoico o el estearato cálcico desaparecieron casi por completo, siendo la mayoría micropartículas de celulosa no retenidas en los fangos y que alcanzan la decantación secundaria.

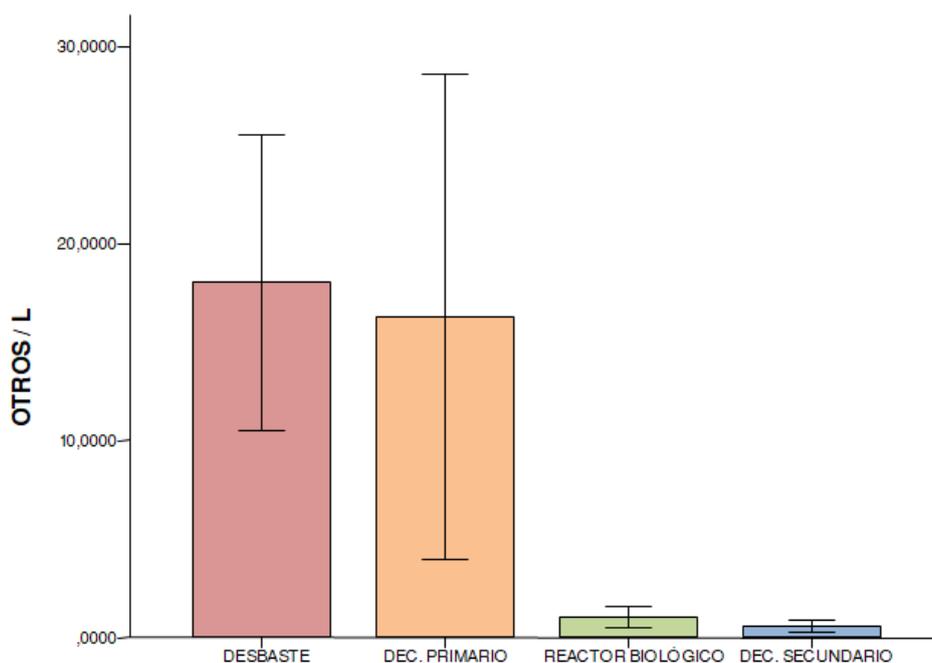


Figura 36. Evolución de otras partículas distintas a los microplásticos en los cuatro puntos de muestreo (part./litro).

En general, podemos decir que, en lo que se refiere a microplásticos, a pesar del alto porcentaje de reducción (92,9%), por la estación depuradora pueden pasar hasta 35.000 m³ de agua al día, por lo que estaríamos hablando de unos 7 millones de microplásticos emitidos diariamente, aproximadamente unos 2.600 millones al año, que confirman el importante papel de las EDARs, por una parte en la reducción significativa de los microplásticos puestos en el agua residual, aunque también con un papel importante como fuentes de microplásticos al medio ambiente.

Tabla 10. Número de microplásticos por litro y porcentaje de reducción en cada punto de muestro.

Punto de muestreo	Ratio (MPs/L)	Porcentaje de reducción (%)
Desbaste	3,40 ± 3,05	0
Decantador Primario	2,88 ± 2,01	15,3
Reactor Biológico	2,38 ± 1,63	30,0
Decantador Secundario	0,24 ± 0,23	92,9

La gran cantidad de microplásticos reducidos en los procesos de decantación se han encontrado en trabajos realizados sobre la línea de fangos con anterioridad (Olmos, 2015), también enviados al medio ambiente, por formar parte, muchos de ellos, de abonos para cultivos del Campo de Cartagena.

Otros estudios europeos publican resultados similares a los recogidos en este trabajo. Así, Magnusson y Norén (2014) publicaron tasas de eliminación de microplásticos del 99%, en una EDAR sueca que atiende a 14.000 habitantes equivalentes. El trabajo de estos autores presenta ratios mucho más bajos que los obtenidos en nuestro estudio, aunque es su caso, la identificación de los microplásticos fue exclusivamente visual.

Sin embargo, el estudio realizado en Glasgow por Murphy *et al.* (2016) indica un valor promedio de 0,25 MPs/L a la salida de la estación depuradora, ratio muy parecido al obtenido en la EDAR Cabezo Beaza de Cartagena. Por otro lado, Ziajahromi *et al.* (2017) sugiere que, aunque se detectan concentraciones bajas de microplásticos en los efluentes de aguas residuales, las EDAR aún tienen el potencial de actuar como vía para liberar microplásticos, dados los grandes volúmenes de efluentes descargados al medio.

A pesar de la similitud entre los diversos estudios, en la comparación también influye el día, la hora, el grado de urbanización, es decir la cuenca circundante, por lo que aún sigue siendo difícil estimar con mucha precisión la contribución real de la emisión de microplásticos por las plantas de tratamiento y, más aún, seleccionar la mejor tecnología disponible para dicha eliminación.

Ante la situación expuesta, varios son los expertos que plantean estrategias para solventar el gran problema medioambiental causado por los microplásticos.

Europa debe ser líder en la reducción de residuos de plástico, es la última frase publicada en el informe de la Conferencia Europea de Expertos y recogida en las "Recomendaciones para la estrategia de la UE sobre plásticos" del pasado 8 de junio, en la que se propone la reducción de los artículos de plástico de un solo uso, como son las bolsas de plástico, ya que dicha reducción también implicaría una disminución en la formación de microplásticos (Wu *et al.*, 2017).

Dicha propuesta ya ha sido llevada a cabo en Alemania con satisfactorios resultados, puesto que se consiguió en un año y de forma voluntaria, según expone Kai Falk, Director Gerente de la Federación Alemana de Venta al Por Menor, en el mismo informe. Se propone, como posible solución, un aumento de la concienciación pública, sensibilizando a los consumidores sobre los impactos negativos que los plásticos provocan y un mejor sistema de recolección de residuos plásticos.

La mejora de la reutilización, reciclaje y recuperación de plásticos también fue uno de los temas tratados en dicha conferencia. Esta idea también ha sido expuesta en otros artículos, en los que afirman una disminución de los desechos plásticos que llegan a los ríos y océanos, y por consiguiente una disminución de la tasa de acumulación de microplásticos, con la mejora en las infraestructuras destinadas a dichas actividades (Wu *et al.*, 2017).

Otra estrategia para la reducción de microplásticos es la eliminación de las microesferas plásticas de los productos de cuidado personal. Numerosas empresas como L'Oreal, Colgate-Palmolive o Johnson and Johnson, entre otras, se están comprometiendo de forma voluntaria a la eliminación de estos microcontaminantes de sus cosméticos, aunque es realmente la legislación la que se tiene que encargar de esta tarea. En 2015, el Gobierno de los Estados Unidos introdujo una ley que prohibía la venta de productos para el cuidado personal con microesferas plásticas para 2017 (www.beatthemicrobead.org). Asimismo, otros países como Canadá, Australia e incluso varios países europeos (Holanda, Austria, Bélgica y Suecia) están promoviendo la eliminación o prohibición de microesferas plásticas (www.aquahoy.com). Por todo esto, y a la luz de los resultados publicados, es posible que más países adopten prohibiciones similares eliminando así una fuente importante de estos microcontaminantes.

También es importante tener en cuenta el punto de vista de las empresas fabricantes siendo necesario motivar el empleo de estas recomendaciones con acciones como la de dar preferencia a los productos que contienen una alta proporción de material reciclado y dar preferencia a los productos etiquetados con la etiqueta ecológica de la

UE (European Expert Conference “Recommendations towards the EU Plastics Strategy”, 2017).

Focalizando las estrategias para el caso de las estaciones depuradoras de agua residual, mejorar su eficiencia en la eliminación de microplásticos parece ser la única solución posible pero, debido a la poca información obtenida hasta la fecha resulta improbable detectar cual sería el tratamiento a reforzar o a modificar. La lógica pueda hacernos pensar que la implantación de un reactor de membranas (MBR) favorecería la retención de microplásticos en la planta, aunque nada de esto ha sido aún demostrado.

5.3. EVOLUCIÓN DIARIA DE MICROPLÁSTICOS EN LA DEPURADORA

Este trabajo también aborda el estudio de las variaciones y la evolución de los microplásticos en la depuradora a lo largo del día. Para ello, se contó con muestra tomadas por la mañana, entre las 9:00 h y las 10:00 h, y por la tarde, entre las 15:00 y las 16:00 h.

Las muestras tomadas por la mañana supusieron el 59,7% del agua analizada, y en ellas se encontró el 40,5% del total de partículas. Los porcentajes de cada uno de ellas se recogen en la Tabla 12.

Tabla 11. Resumen de las micropartículas encontradas en las muestras tomadas por la mañana.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	158	
MICROPLÁSTICOS	59	37,3 %
ADITIVOS	23	14,6 %
OTROS	76	48,1 %

La mayor cantidad de micropartículas plásticas recogidas por la mañana aparecieron a la salida del reactor biológico, mientras que las no plásticas aparecían a la salida del desbaste y de la decantación primaria, por los motivos ya expuestos anteriormente.

En cuanto a las muestras de tarde, representaron el 40,3% del agua analizada, encontrándose en ellas el 59,5% de partículas restantes. En la Tabla 13 se presenta el resumen de los distintos tipos de partículas para las muestras de tarde.

Tabla 12. Resumen de las micropartículas encontradas en las muestras tomadas por la tarde.

TOTAL DE PARTICULAS ENCONTRADAS	232	
MICROPLÁSTICOS	81	34,9 %
ADITIVOS	20	8,6 %
OTROS	131	56,5 %

En cuanto a la evolución de las concentraciones de microplásticos por litro de agua, se observó un incremento en los tres primeros puntos de muestreo y un descenso en la salida, tal y como se recoge en la Tabla 14.

Tabla 13. Cantidad de microplásticos y aditivos por litro en las muestras de mañana y de tarde.

Punto de muestreo	Muestra_Mañana (MPs/L)	Muestra_Tarde (MPs/L)
Desbaste	3,21 ± 2,80	3,60 ± 3,69
Decantador Primario	2,01 ± 2,04	3,52 ± 2,00
Reactor Biológico	1,91 ± 1,40	2,82 ± 1,75
Decantador Secundario	0,25 ± 0,23	0,22 ± 0,26

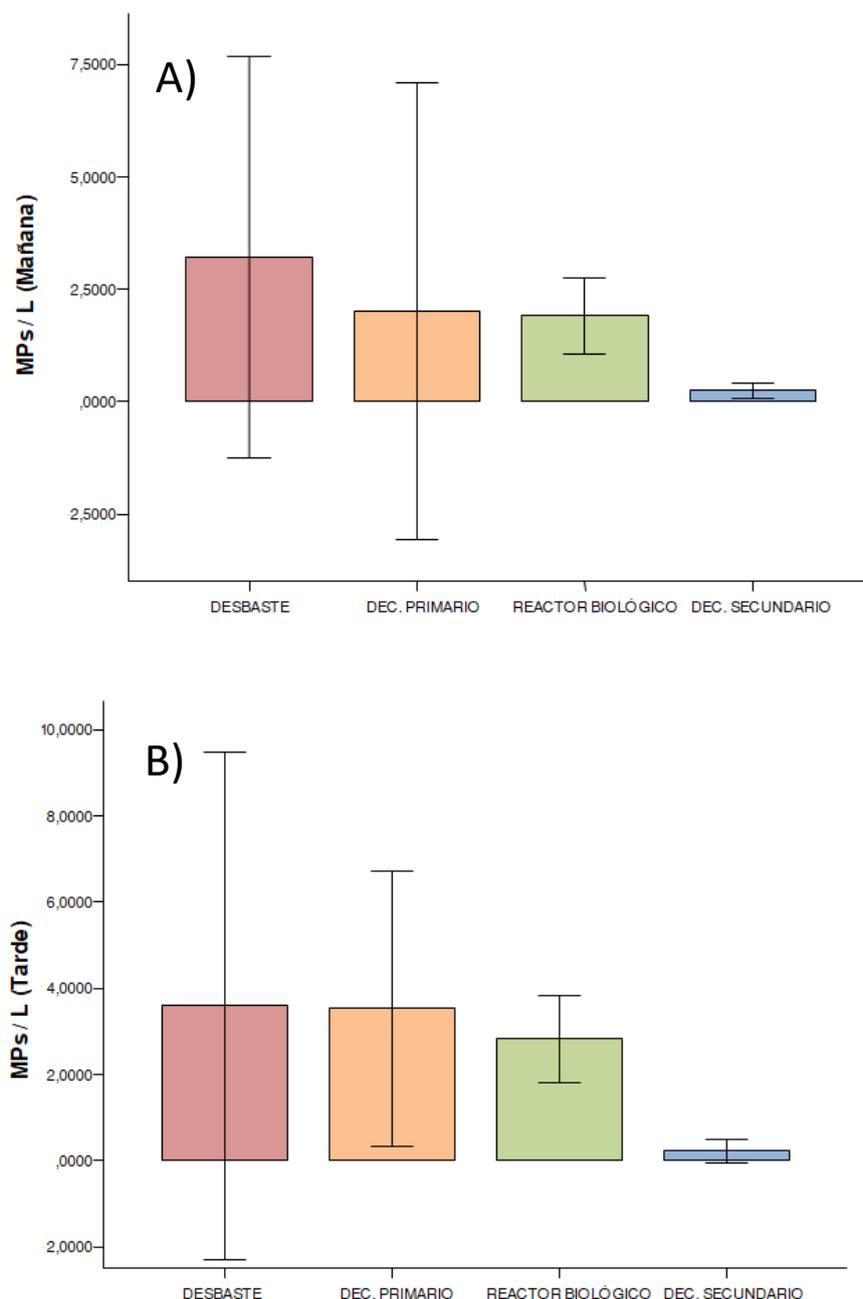


Figura 37. Concentración de microplásticos por la mañana (A) y por la tarde (B) a lo largo de la estación depuradora.

Por lo tanto, la actividad diaria se hace notar en cuanto a la concentración de todos los microplásticos encontrados en la depuradora, que aumentan a partir de las 15:00 h, cuando llega el agua residual procedente de toda la actividad de viviendas e industria. Sin embargo, a la salida del decantador secundario, la concentración permanece casi invariable, disminuyendo incluso un poco, lo que nos indica una estabilidad por parte

de la depuradora en la retención de microplásticos, independientemente de las concentraciones a lo largo de todo el proceso.

A pesar de estas tendencias en las variaciones de los distintos tipos de micropartículas encontradas, sólo aparece estadísticamente significativa la variación de “otros” en el reactor biológico, siendo superior para la tarde ($1,07 \pm 0,74$ partículas/L) que para la mañana ($0,24 \pm 0,23$ partículas/litro) (F -Snedecor = 9,201, $p < 0,05$). Este hecho confirma el aporte que desde los domicilios debe de hacerse, en cuanto a la presencia de jabones en el agua residual.

5.4. EVOLUCIÓN ESTACIONAL DE MICROPLÁSTICOS EN LA DEPURADORA

La Tabla 15 presenta las variaciones en la concentración media de microplásticos por litro de agua depurada, es decir, a la salida de la planta de tratamiento, y según la estación del año.

Tabla 14. Concentración de microplásticos por litro de agua depurada según la estación del año.

ESTACIÓN DEL AÑO	Ratio (MPs/L)
OTOÑO	0,46 ($\pm 0,05$)
INVIERNO	0,28 ($\pm 0,27$)
PRIMAVERA	0,15 ($\pm 0,17$)
VERANO	0,13 ($\pm 0,26$)

Aunque puede apreciarse una disminución de la concentración de microplásticos desde el otoño hasta el verano, la realidad es que no aparecieron diferencias con significación estadística. En cualquier caso, esta tendencia pudiera estar relacionada con el mayor uso de prendas, y su lavado, en épocas más frías, cuyas fibras sintéticas podrían acabar en el efluente de la depuradora, tal y como ya han señalado otros autores (Browne *et al.*, 2011; Napper y Thompson, 2016).

Sin embargo, sí que aparecieron diferencias estadísticamente significativas en la concentración de microplásticos en el desbaste ($F = 25,639$; $p < 0,05$), alcanzándose la concentración media más alta en verano (8,01 MPs/L) y la mínima en invierno (0,96 MPs/L).

Todos estos resultados podemos calificarlos de preliminares en este estudio, siendo necesarios más años de análisis para poder claramente observar la influencia que las estaciones tienen en la concentración de estos contaminantes.

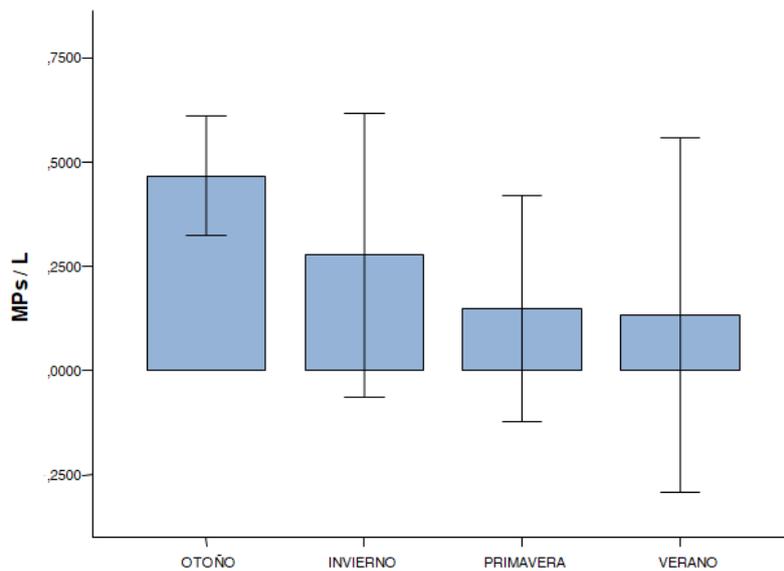


Figura 38. Concentraciones de microplásticos a la salida del decantador secundario según las estaciones del año.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 6. Conclusiones

6. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio de la presencia de microplásticos y aditivos plásticos en la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) Cabezo Beaza de Cartagena, empleando para ello muestras de varias de las etapas que tienen lugar en el proceso, durante el período comprendido entre septiembre de 2016 y julio de 2017. De los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones para este Trabajo Fin de Máster:

1. Se han procesado, en total, 125,98 litros de agua, en los que se aisló un total de 390 partículas de tamaño inferior a 5 mm de diámetro, siendo el 35,9% de ellas polímeros microplásticos y el 11,0% aditivos plásticos.
2. No es posible la determinación correcta de microplásticos solo con microscopía óptica, tal y como establecen otros autores, haciéndose imprescindible el uso de la espectrometría de infrarrojo para la identificación correcta de estos microcontaminantes mediante contraste con las bibliotecas de referencia.
3. La simple observación óptica tampoco permite, a nuestro juicio, discriminar entre microplásticos primarios y secundarios sin cometer con ello errores, a pesar de las formas más redondeadas de unos y más asimétricas de los otros.
4. Los principales aditivos plásticos encontrados fueron estabilizadores de PVC, dióxido de titanio, el surfactante ETTA, el estabilizador térmico MTM y el MEWM, empleado en la industria de la automoción y textil con varias funciones. Se observó una reducción significativa de cada uno de estos aditivos plásticos en el proceso de depuración del agua, desapareciendo algunos de ellos en las muestras de agua procedentes del decantador secundario.
5. En las muestras recogidas tras el desbaste del agua residual apareció el 27,9% del total de micropartículas analizadas, siendo el poliacrilato el polímero más frecuente, empleado, entre otros, en recubrimientos, pinturas y adhesivos, seguido del polietileno de baja densidad.
6. De la misma forma, el polímero más frecuente encontrado en las muestras del decantador primario fue el poliacrilato, seguido de caucho sintético, usado en prendas de vestir, neumáticos, artículos impermeables, etc. La reducción en la

- concentración de microplásticos tras el decantador primario respecto del desbaste fue del 15,3%.
7. El 70,9% de las micropartículas analizadas en las muestras del reactor biológico resultaron ser microplásticos, identificándose fundamentalmente polietileno de baja densidad, seguido de polipropileno, los polímeros más demandados en Europa. La reducción en la concentración de microplásticos observada en el reactor biológico respecto del desbaste fue del 30%.
 8. Finalmente, en las muestras de agua del decantador secundario apareció el 14,9% del total de micropartículas identificadas, siendo el 25,9% de las mismas microplásticos, fundamentalmente polietileno de baja densidad y polipropileno.
 9. La reducción final conseguida en el proceso de depuración respecto a los microplásticos fue del 92,9%, similar a los datos presentados por otros autores en estudios similares realizados en Europa.
 10. Es imprescindible que la legislación europea se adapte a estos nuevos microcontaminantes, regulando su uso, tamaño y composición, para minimizar así los impactos sobre los ecosistemas y la cadena trófica, al igual que se está empezando a hacer otros países del mundo.

La influencia de las depuradoras en la descarga de
microplásticos y aditivos plásticos a las aguas
superficiales

Capítulo 7. Referencias Bibliográficas

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrady, A. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1596–1605.
- Andrady, A.L.; Neal, M.A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 364, 1977-1984.
- Arthur, C. and J. Baker (eds.). 2011. Proceedings of the Second Research Workshop on Microplastic Debris. November 5-6, 2010. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-39.
- Avendaño Sarmiento, L. *Iniciación a los plásticos*. Barcelona: Centro Español de Plásticos, 1992. 153p. ISBN 84-404-7752-X.
- Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M. C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. *Water research*, 46(3), 571-583.
- Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C. and Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 364, 1985-1998.
- Barón, E.; Bosch, C.; Máñez, M.; Andreu, A.; Sergio, F.; Hiraldo, F.; Eljarrat, E. and Barceló, D. (2015). Temporal trends in classical and alternative flame retardants in birds eggs from Doñana Natural Space and surrounding areas (south-western Spain) between 1999 and 2013. *Chemosphere*. 138, 316-323.
- Barón, E.; Eljarrat, E. and Barceló, D. (2012). Analytical method for the determination of halogenated norbornene flame retardants in environmental and biota matrices by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1248, 154-160.
- Bayo, J.; López-Castellanos, J and Puerta, J. (2016). Operational and Environmental conditions for efficient biological nutrient removal in an urban wastewater treatment plant. *Clean - Soil Air Water* 2016, 44 (9), 1123-1130.

- Bayo, J.; Martinez, A.; Guillen, M.; Olmos, S.; Roca, M.J.; Alcolea, A. (2017). Microbeads in commercial facial cleansers: Threatening the environment. *Clean - Soil Air Water* 45 (7): en prensa
- Belhaneche-Bensemrf, N.; Bedda, A. (2001). Study of the properties of PVC/ABS blends. *Macromolecular Symposia* 176: 145-153.
- Benner, J.; Helbling, D.; Kohler, H.; Wittebol, J.; Kaiser, E.; Prasse, C.; Ternes, A.; Albers, C.; Amand, J.; Horemans, B.; Springael, D.; Walravens, E and Boon, N. (2013). Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes?. *Water Research*. 47. 5955-5976
- Brown, R.P. (2001). *Polymers in Sport and Leisure: Rapra Review Report* 135. 12(3): 43-52.
- Browne, M.; Crump, P. and Niven, J. (2011). Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*, 45, 9175-9179.
- Browne, M.; Dissayanake, A.; Galloway, T.; Lowe, D. and Thompson, R. (2008). Ingested microplastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5026–5031.
- Carr, S.A.; Liu, J.; Mees, Tesoro, A.G. (2016) Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research* 91, 174-182.
- Cauwenbergue, L.; Vanreusel, A.; Mees, J and Janssen, C. (2013) Microplastics pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution* 182 495-499.
- Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Disponible en: <http://www.cedex.es> Consulta: 05/07/2017.
- Claessens, M.; De Meester, S.; Van Landuyt, L.; De Clerck, K. and Janssen, C. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin* 62 2199–2204.
- Claessens, M.; Van-Cauwenberghe, L.; Vandegheuchte, M. and Janssen C. (2013) New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin* 70 227–233.

- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Galloway, T.S., 2015. The impact of polystyrene microplastics on feeding, function and fecundity in the marine copepod *Calanus helgolandicus*. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2), 1130-1137.
- Cole, M.; Lindique, P.; Halsband, C. and Galloway, T. (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin* 62 2588–2597.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; de Santa María, L.C. (2003). Polietileno: Principais Tipos, Propiedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13.
- Derraik, J. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* 44, 842–852.
- Do Sul, J. and Costa, M. (2013) The present and future of microplastics pollution in the marine environment, *Environmental Pollution* xxx 1-13.
- Erkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.* 75, 63-82.
- Eriksen, M.; Mason, S.; Wilson, S.; Box, C.; Zellers, A.; Edwards, W.; Farley, H. and Stephen, A. (2013). Microplastics pollution in the surface waters of the Laurentian great lakes. *Marine Pollution Bulletin* 77 (2013) 177–182.
- Eriksen, M.; Maximenko, N. and Thiel, M. (2013). Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre. *Marine Pollution Bulletin*. xxx
- Estahbanati, S.; Fahrenfeld, N.L. (2016). Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere* 162: 277-284.
- European Expert Conference “Recommendations towards the EU Plastics Strategy”, 2017.
- Fang, L.; Song, Y.; Zhu, X.; Zheng, Q. (2009). Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride. *Polymer Degradation and Stability* 94: 845-850.

- Fendall, L. and Sewell, M. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin* 58 1225–1228.
- Gallagher, A., Rees, A., Rowe, R., Stevens, J., Wright, P., 2016. Microplastics in the Solent estuarine complex, UK: an initial assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 102 (2), 243-249.
- Geoscopio. Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) “Cabezo Beaza”. Disponible en: <http://www.geoscopio.net/> Consulta: 22/04/2017.
- Google Maps. Disponible en: <https://www.google.es/maps/> Consulta 18/06/2017.
- Grosu, E.; Râpă, M.; Tomescu, A.; Nemeş, E.; Zaharescu, T.; Jipa, S.; Setnescu, R.; Vasile, C. (2003). Radiation processing of elastomer materials for medical uses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208: 220-224.
- Habib, D.; Locke, D.C. and Cannone, L.J. (1998). Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products, and sewage treatment plant effluents. *Water, Air, & Soil Pollution*. 103, 1-8.
- Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R.C.; Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3060–3075.
- Halim, K. A. A., Farrell, J. B., & Kennedy, J. E. (2013). Preparation and characterisation of polyamide 11/montmorillonite (MMT) nanocomposites for use in angioplasty balloon applications. *Materials Chemistry and Physics*, 143(1), 336-348.
- <http://es.nanocaco3powder.com/pvc-stabilizer/calcium-zinc-stabilizer/pvc-stabilizer-calcium-zinc-stabilizer.html> Consulta: 25/08/2017.
- <http://polyurethanes.org/> Consulta: 15/09/2017
- <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/> Consulta: 14/09/2017.
- <http://www.aquahoy.com/es/noticias/general/23354-paises-europeos-piden-prohibir-el-uso-de-microplasticos-en-detergentes-y-cosmeticos-para-salvar-a-los-bivalvos> Consulta: 05/07/2017.

<http://www.quiminet.com/> Consulta: 7/02/2017.

Hummel, D.O. (2002). Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods. Springer Science and Business Media. 566 pp.

Huntsman Corporation. A guide to thermoplastic polyurethanes. Disponible en: <http://www.huntsman.com/polyurethanes/>. Consulta: 25.09.2017.

Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation (2011). Disponible en: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> Consulta: 24/04/2015.

Jeong, K.M.; Hong, Y.J.; Saha, P.; Park, S.H.; Kim, J.K. (2014). Novel polymer composites from waste ethylene-propylene-diene-monomer rubber by supercritical CO₂ foaming technology. Waste Management & Research 32(11): 1113-1122.

Juárez, D.; Balart, R.; Ferrándiz, S. and García, D. (2013). Study and analysis of polymers styrene–butadiene derivatives.

Kamagata, K., Saito, T., & Toyama, M. (1970). The methods of measuring tackiness of pressure sensitive adhesive tapes. The Journal of Adhesion, 2(4), 279-291

Landsiedel, R., Ma-Hock, L., Van Ravenzwaay, B., Schulz, M., Wiench, K., Champ, S., Schulte, S., Wohlleben, W., Oesch, F., 2010. Gene toxicity studies on titanium dioxide and zinc oxide nanomaterials used for UV-protection in cosmetic formulations. Nanotoxicol. 4, 364-381.

Leslie, H.A.; Van Velzen, M.J.M. and Venthaak, A.D. (2013). Microplastic survey of the dutch environment. IVM Institute for Enviromental Studies.

Lithner, D.; Damberg, J.; Dave, G.; Larsson, A. (2009). Leachates from plastic consumer products - Screening for toxicity with *Daphnia magna*. Chemosphere, 74(9), 1195-1200.

López-Castellanos, J. (2017). Herramientas para la optimización en la eficiencia de explotación de una EDAR urbana: Aplicación de técnicas quimiométricas a datos de depuración e hidrociclado para la limpieza de digestores anaerobios. Tesis doctoral por la Universidad Politécnica de Cartagena.

- Maag, H. (1984). Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(2): 259-267.
- Magnusson, K. and Norén, F. IVL Swedish Environmental Research Institute. (2014). Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant.
- Maleki, A., Pajootan, E., Hayati, B. (2015). Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 51, 127-134.
- Mansfield, C.M., Alloy, M.M., Hamilton, J., Verbeck, G.F., Newton, K., Klaine, S.J., Roberts, A.P., 2015. Photo-induced toxicity of titanium dioxide nanoparticles to *Daphnia magna* under natural sunlight. *Chemosphere* 120, 206-210.
- Masura, J., et al. 2015. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.
- Matsuguma, Y.; Takada, H.; Kumata, H.; Kanke, H.; Sakurai, S.; Suzuki, T.; Itoh, M.; Okazaki, Y.; Boonyatumanond, R.; Zakaria, M.P.; Weerts, S.; Newman, B. (2017). Microplastics in sediment cores from Asia and Africa as indicators of temporal trends in plastic pollution. *Arch Environ Contam Toxicol* (2017) 73:230–239
- McGovehn, M.S. (1999) Can coatings protect wastewater treatment systems? *Concrete Construction* Abril: 1-3.
- Mesch, K.A.; Kugele, T.G. (1992). Use of organotin stabilizers—risk assessment analysis. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 14(3): 131-134.
- Mihailović, D., Šaponjić, Z., Radoičić, M., Radetić, T., Jovančić, P., Nedeljković, J., Radetić, M. (2010). Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 79(3), 526-532.
- Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Loder, M.G., Primpke, S., Gerds, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* 108, 365-372.

- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater Treatment Works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 50 (11), 5800e5808.
- Napper, I.E.; Thompson, R.C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin* 112(1); 39-45.
- Natta, G., & Crespi, G. (1962). Properties of ethylene-propylene copolymers and of terpolymers containing unsaturation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 61(171), 83-95.
- Pasquali, R.C.; Chiappetta, D.A.; Bregni, C. (2005). Los copolímeros en bloques anfifílicos y sus aplicaciones farmacéuticas. *Acta Farmacéutica Bonaerense* 24(4): 610-618.
- Pistor, V.; Ornaghi, F.G.; Fiorio, R.; Zattera, A.J.; Oliveira, P.J.; Scuracchio, C. H. (2010). Devulcanization of ethylene-propylene-diene polymer residues (EPDM-r) by microwaves. *Polímeros* 20(3): 165-169.
- Plastics Europe (2016). *Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery in Europe*; Plastics Europe, Association of Plastic. Manufacturers: Brussels.
- Ramos Carpio, M. A.; María Ruiz, M.R. de. *Ingeniería de los materiales plásticos*. Madrid: Díaz de Santos, D.L. 1988. 386p. ISBN 84-86251-85-0.
- Ramos Carpio, M. A.; María Ruiz, M.R. de. *Ingeniería de los materiales plásticos*. Madrid: Díaz de Santos, D.L. 1988. 386p. ISBN 84-86251-85-0.
- Restrepo-Flórez, J.M.; Bassi, A. and Thompson, R. (2014). Microbial degradation and deterioration of polyethylene: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 88, 83-90.
- Rittmann, B.E.; Sutfin, J. A., & Henry, B. (1991). Biodegradation and sorption properties of polydisperse acrylate polymers. *Biodegradation*, 2(3), 181-191.
- Rocha-Santos, T. and Duarte, A. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. 65, 47-53.

- Rochman, C.M., Tahir, A., Williams, S.L., Baxa, D.V., Lam, R., Miller, J.T., Teh, F.C., Werorilangi, S., Teh, S.J., 2015. Anthropogenic debris in seafood: plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci. Rep.* 5, 14340.
- Rosas, M. E. and Fernández J.L. (2012). FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo (*Mangifera indica*). *Superficies y Vacío* 25 (1) 8-13.
- Ryan, P.G.; Moore, C.J.; van Franeker, J.A. and Moloney, C.L. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences.* 364, 1999–2012.
- Setälä, O.; Fleming, V. and Lehtiniemi, M. (2014). Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution* 185 77-83.
- Shaw, D.G. and Day, R.H. (1994). Colour- and form- dependent loss of plastic microdebris from the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 28 (1), 39-43.
- Shi, H., Magaye, R., Castranova, V and Zhao, J. (2013). Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology.*
- Shotyk, W., & Krachler, M. (2007). Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1560-1563.
- Talvitie, J and Heinonen, M., 2014. HELCOM 2014, BASE project 2012-2014: Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant
- Teuten, E. L.; Rowland, S. J.; Galloway, T. S. and Thompson, R. C. (2007). Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. *Environmental Science & Technology.* 41, 7759-7764.
- Thompson, R.; Olsen, Y.; Mitchell, R.; Davis, A.; Rowland, S.; John, A.; McGonigle, D and Russell, A. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? *Science* 304, 838.
- Thompson, R.; Moore, C.; vom Saal, F. and Swan, S. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2153–2166.

Thostenson, E.T., Ziaee, S.; Chou, T.W. (2009). Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites. *Composites Science and Technology* 69(6): 801-804.

Ugolini, A.; Ungherese, G.; Ciofini, M. and Lapuccio, A. (2013). Microplastic debris in sandhoppers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 129, 19-22.

Universidad Politécnica de Cartagena. Disponible en www.upct.es/sait Consulta: el 25/07/2017.

Web Beat the Microbead. Disponible en: <http://www.beatthemicrobead.org/es/politica> Consulta: 27/08/2017

Wegelin, M.; Canonica, S.; Alder, C.; Marazuela, D.; Suter, M.J.F.; Bucheli, Th.D.; Haefliger, O.P.; Zenobi, R.; McGuigan, K.G.; Kelly, M.T.; Ibrahim, P.; Larroque, M. (2001). Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles?. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 50(3), 125-135.

Wei-Min, W.; Yang, J.; Criddle, C.S. (2017). Microplastics pollution and reduction strategies. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2017, 11(1):6.

Wright, S.; Thompson, R. and Galloway, T. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*. 178, 483-492.

Wu, J.; Chen, T.; Luo, X. and Wang, Z. (2014). TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Management*. 34, 676-682.

Wu, W.M.; Yang, J.; Criddle, C.S. (2017). Microplastics pollution and reduction strategies. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 11(1): 1-4.

www.presse.inra.fr. Consulta: 27/08/2017.

www.sciencoc.com Consulta: 05/08/2017.

Yongfang, W. (2003). The contaminative status of organic tin compounds and its toxicity. *Chinese Journal of Food Hygiene* 3:21.

Zhu, J.; Imam, A.; Crane, R.; Lozano, K.; Khabashesku, V.N.; Barrera, E.V. (2007).

Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology* 67(7): 1509-1517.

Zhu, M.; Wang, H.; Keller, A.A.; Wang, T.; Li, F. (2014). The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths. *The Science of the Total Environment* 487: 375-380.

Ziaee, S.; Palmese, G.R. (1999). Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl-ester resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37(7): 725-744.

Ziajahromi, S.; Neale, P.A.; Rintoul, L.; Leusch, D.L. Frederic (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research* 112 (2017) 93-99.

Zubov, A.; Pokorny, J.; Kosek, J. (2012). Styrene-butadiene rubber (SBR) production by emulsion polymerization: Dynamic modeling and intensification of the process. *Chemical Engineering Journal* 207: 414-420.