



Universidad
Politécnica
de Cartagena

TRABAJO Fin de Grado

Curso 2013-2014

Grado en Ingeniería Civil

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

Los microplásticos como transportadores de
metales pesados en agua: Estudio Cinético.

Jose Luis Torres Bayona.

Director: Francisco Javier Bayo Bernal.

Agradecimientos.

En primer lugar me gustaría agradecer a Javier Bayo Bernal, su apoyo incondicional en este proyecto. Gracias por aconsejarme, guiarme y asesorarme en todo momento.

Agradecer al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental la disposición de todos los espacios y materiales necesarios, así como, la resolución de numerosas dudas e inquietudes.

A mi familia y compañeros por todo el apoyo moral que he recibido sobre todo en los momentos más complicados y me han ayudado en todo momento y sobre todo por alentarme a continuar y nunca tirar la toalla, gracias por estar siempre conmigo.

Muchas gracias.

Índice

Abstract.....	6
1. OBJETIVOS.....	7
2. ANTECEDENTES.....	8
2.1. Contextualización.....	8
2.2. Microplásticos. Origen, tipos, procedencia y deposición.....	11
2.3. Factores y efectos del microplásticos que afectan a la toxicidad del medio ambiente.....	12
2.4. Características de los polímeros plásticos.....	15
2.5. Características del polietileno.....	16
2.6. Actualidad de los microplásticos.....	18
2.6.1. Iniciativa en EEUU.....	18
2.6.2. Declaración de Lanzarote 21 de Junio del 2016 en España.....	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
3.1. Elección de las muestras.....	22
3.2. Extracción de microplásticos.....	23
3.3. Puesta en marcha de los experimentos.....	25
3.4. Aplicación de distintas técnicas analíticas.....	29
3.4.1. Espectrometría de masas de plasma acoplado (ICO-MS).....	29
3.4.2. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser.....	31
3.5. Concentración de microplásticos en las cremas.....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1. Concentración de microplásticos en las cremas.....	33
4.2. Estudio de la distribución de tamaños de los diferentes microplásticos.....	34
4.3. Porcentajes de adsorción para cada tipo de microplástico.....	37
4.4. Estudio cinético de adsorción de metales pesados en agua destilada.....	39
6. CONCLUSIONES.....	45
7. BIBLIOGRAFÍA.....	46

Índice de figuras.

Fig.1. Evolución de la producción de plásticos (1950-2012). Fuente Plastics Europe., 2012.....	9
Fig.2. Evolución de la producción de plásticos (2004-2014). Fuente Plastics Europe., 2015.....	9
Fig.3. Reparto mundial de la producción de plásticos (2006-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.....	10
Fig.4. Reparto de la demanda de plásticos en Europa (2012-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.....	10
Fig.5. Progreso de reciclaje y recuperación de energía en Europa (2006-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.....	11
Fig.6. Principales mecanismos de difusión de los microplásticos e interacciones biológicas. Fuente: Wright et al., 2013.....	13
Fig.7. Ingestión de Larva de perca europea 'Perca fluviatilis' con microplásticos en su aparato digestivo.....	14
Fig.8. Estructura ampliada del polietileno de alta densidad. Fuente: Seymour and Carraher (2002).....	16
Fig.9. Figura estructural simulada de un polietileno de baja densidad ramificado. Fuente: Seymour and Carraher (2002).....	17
Fig.10. Estructura esquemática de polímeros de lineales, ramificados y entrecruzados. Fuente: Seymour and Carraher (2002).....	17
Fig.11. Dilución crema cosmética en agua caliente.....	23
Fig.12. Tamizado de las muestras.....	23
Fig.13. Tamizado de las muestras.....	23
Fig.14. Horno para la obtención de microplásticos.....	24
Fig.15. Microplásticos extraídos de las muestras A, B, C y D.....	24
Fig.16. Matraz aforado volumétrico con el contenido de la solución madre.....	26
Fig.17. Pesada de las muestras en balanza de precisión.....	26
Fig.18. Preparación de la muestra (Agitación).....	27
Fig.19. Preparación de la muestra (filtrado).....	28

Fig.20. Gradilla de los tubos de ensayo enumerados para su análisis.....	28
Fig.21. Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente	
AGILENT 7500CE. Fuente: SAIT UPCT.....	30
Fig.22. Master Sizer 2000LF de Malvern Instruments. Fuente: SAIT UPCT.....	32
Fig.23. Variación de color y tamaño en microplásticos. Fuente: Eriksen	
et al., (2013).....	33
Fig. 24. Distribución del tamaño de partículas de las diferentes	
muestras analizadas.....	35
Fig.25. Gráfica representativa del Cadmio.....	39
Fig.26. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cadmio según Freundlich....	40
Fig.27. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cadmio según Temkin.....	40
Fig.28. Gráfica representativa del Cobre.....	41
Fig.29. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cobre según Langmuir.....	42

Índice de tablas.

Tabla.1. Peso del microplástico por cada 100 gramos de cada muestra.....	33
Tabla.2. Muestras obtenidas del Mastersizer 2000.....	35
Tabla.3. Desviación estándar: Tamaño partícula y distribución.....	35
Tabla.4. Datos obtenidos del SAIT de la adsorción de cada muestra de metales	
pesados.....	37
Tabla.5. Concentración de cadmio en microplástico A.....	39
Tabla.6. Concentración de cadmio en microplástico B.....	41
Tabla.7. Concentración de cobre en microplástico A.....	41
Tabla.8. Concentración de cobre en microplástico B.....	42
Tabla.9. Concentración de cobre en microplástico C.....	43
Tabla.10. Concentración de níquel en microplástico A.....	43
Tabla.11. Concentración de plomo en microplástico A.....	44

Abstract.

La presencia de microplásticos (<5 mm \emptyset) en productos cosméticos y en artículos de aseo, forma parte de nuestra vida y rutina diaria, encontrándolos en jabones, pasta de dientes y limpiadores faciales (Fendall and Swell., 2009).

Inicialmente, todos estos compuestos eran formulados con exfoliantes naturales de carácter abrasivo, principalmente huesos triturados de diferentes frutas, pero el uso cada vez más frecuente de estos limpiadores por los consumidores de clase media de los países desarrollados, ha obligado a la industria a utilizar masivamente microplásticos como exfoliantes o blanqueadores en formulaciones cosméticas.

En muchos casos, los microplásticos se consideran bioquímicamente inertes, pero no los aditivos utilizados en su fabricación, llamados "plastificantes", que cambian sus propiedades para aumentar su vida media, otorgándole plasticidad, resistencia al calor o a la degradación microbiana (Cole et al., 2011). Además, su pequeño tamaño hace que sea tomado como alimento por el fitoplancton microscópico, entrando en la cadena alimentaria, que en última instancia, podría afectar a los seres humanos.

Su pequeño tamaño también hace que sean difíciles de eliminar en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional. Este trabajo analiza las principales características estructurales, de composición, distribución del tamaño de partícula y ecotoxicidad de los microplásticos presentes en cuatro limpiadores faciales.

Su composición elemental se estableció con un Mastersizer 2000 (Malvern, Worcs, Reino Unido) este instrumento de difracción láser se utilizó para conocer la superficie específica y la distribución del tamaño y para determinar la presencia de elementos se ha utilizado el Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente AGILENT 7500CE.

Los microplásticos contenidos en los cuatro limpiadores faciales muestran una gran variedad de áreas superficiales específicas. Estas partículas podrían actuar como absorbentes en el medio ambiente, llevando contaminantes orgánicos o metales pesados, en comparación con bioabsorbentes utilizados en otros experimentos (Bayo, 2012).

Las distribuciones de partícula medias fueron: 87,91 M (marca A), 73,60 M (marca B), 115,07 M (marca C), 185,15 M (marca D). La composición de estos microplásticos ha incluido dióxido de titanio como en el microplástico A y polietileno oxidado en el microplástico B que les hace tener una mayor absorción respecto a los microplásticos C y D.

1.OBJETIVOS.

General:

El presente trabajo tiene como objetivo principal la caracterización de los microplásticos presentes en productos de limpieza facial de elevado consumo, así como su importancia y destino una vez que han pasado a formar parte del agua residual.

Específicos:

1. Determinar la distribución media de tamaños y superficie específica de los microplásticos mediante dispositivo Mastersizer 2000.
2. Determinar la presencia de elementos en el agua analizada mediante el Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente AGILENT 7500CE.
3. Cálculo del porcentaje de adsorción para cada tipo de microplástico de los metales pesado utilizado en este trabajo (Cadmio, Cobre, níquel y Plomo).
4. Estudio cinético de adsorción de metales pesados en agua destilada del microplástico.
5. Estimar los efectos que, en base a sus características físico-químicas y de toxicidad, estos microcomponentes pueden ejercer sobre el medio ambiente.

2. ANTECEDENTES

2.1. Contextualización.

Una gran variedad de aguas superficiales y principalmente las aguas marinas están recibiendo constantemente una amplia gama de contaminantes resultado de la actividad del ser humano (antrópicos).

El primer plástico semisintético (nitrato de celulosa) fue descubierto a finales de la década de 1850 al modificar las fibras de celulosa con ácido nítrico. Muchos intentos de desarrollo y proyectos comerciales del nitrato de celulosa fracasarían después de su invento por británico Alexander Parkes, que lo presentó como el primer plástico del mundo en 1862. Fue comercializado inicialmente con el nombre de Parkesina y después Xylorita, y empezó a utilizarse industrialmente para fabricar objetos decorativos.

Centrándonos en nuestro estudio podemos destacar la gran variedad de contaminantes plásticos y sus derivados. Los plásticos son polímeros orgánicos sintéticos que provienen de la polimerización de monómeros extraídos del gas o del petróleo (Derraik., 2002, Rios et al.,2007), por lo tanto, su composición química es muy variada produciendo diferentes afecciones al medio ambiente.

El plástico viene derivado en gran medida de elementos pétreos. En la actualidad está en evidencia que este bien es cada vez más escaso y por consiguiente máspreciado. Por la difícil desintegración que tiene y sus afecciones al medio ambiente se está incrementando las técnicas de reciclaje del mismo, pero también porque el petróleo es más difícil de conseguir.

La producción anual de plásticos y compuestos de plástico se ha incrementado en los últimos años. Gran importancia han tenido los países emergentes de Asia, en la tabla de a continuación podemos ver el incremento de plásticos en el mundo, Mtonne en 2012 (PlasticsEurope, 2012).

Con un crecimiento continuo durante más de 50 años, la producción mundial en 2012 se elevó a 288 millones de toneladas un aumento del 2,8% en comparación con 2011. Sin embargo, en Europa, en consonancia con la situación económica general, la producción de plásticos disminuyó un 3% desde 2011 hasta 2012.

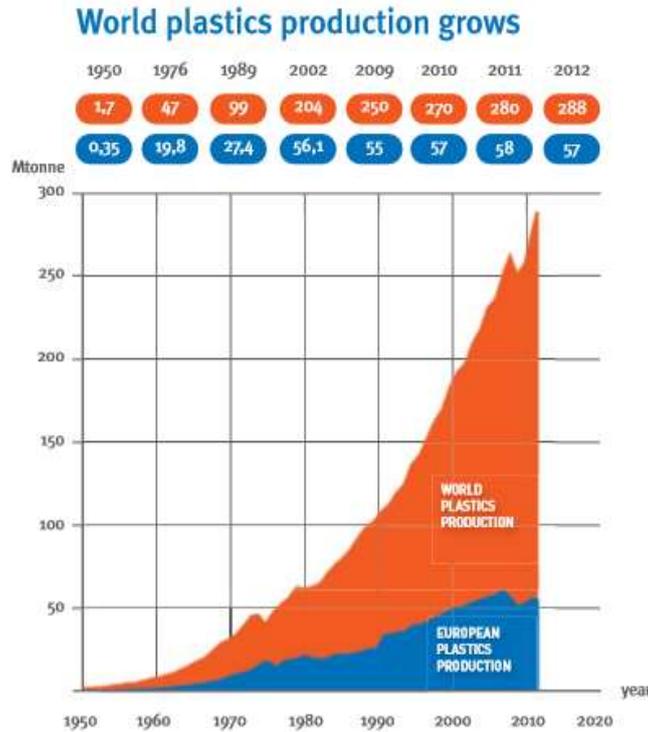


Fig.1. Evolución de la producción de plásticos (1950-2012). Fuente Plastics Europe., 2012.

En la ilustración inferior podemos observar el incremento de la producción de plásticos en los últimos años, recogiendo datos hasta el año 2014. Donde podemos ver el aumento progresivo cada año en el mundo alcanzando las 311 millones de toneladas en el año 2014. En Europa vemos una bajada de producción de plásticos tras el 2007 ocasionado por la crisis económica que está afectando a los países de la zona euro.

Plastics production is stable in Europe and grows globally

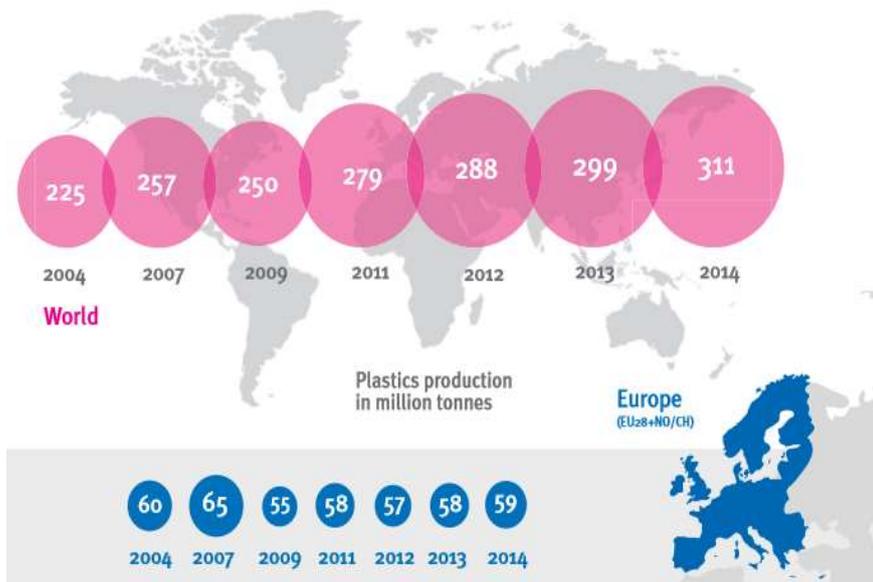


Fig.2. Evolución de la producción de plásticos (2004-2014). Fuente Plastics Europe., 2015.

El reparto de la producción de plásticos en el mundo es claramente dominado por las grandes potencias económicas como EE.UU, China y Europa, pero podemos ver como a lo largo de los años Europa y EE.UU han bajado su producción y sin embargo China aumentado su producción colocándose en el primer productor de plásticos del mundo.

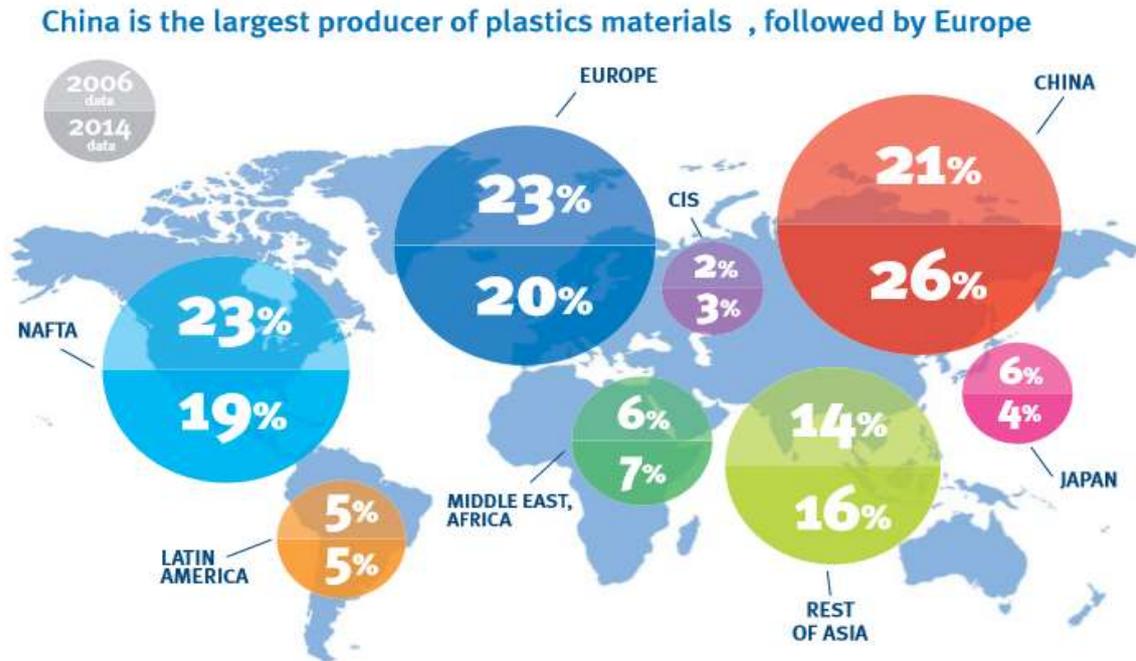


Fig.3. Reparto mundial de la producción de plásticos (2006-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.

En Europa podemos distinguir cinco países (Alemania, Italia, Francia, Reino Unido y España) por encima del resto que entre ellos abarcan dos terceras partes de la demanda total de plásticos en Europa.

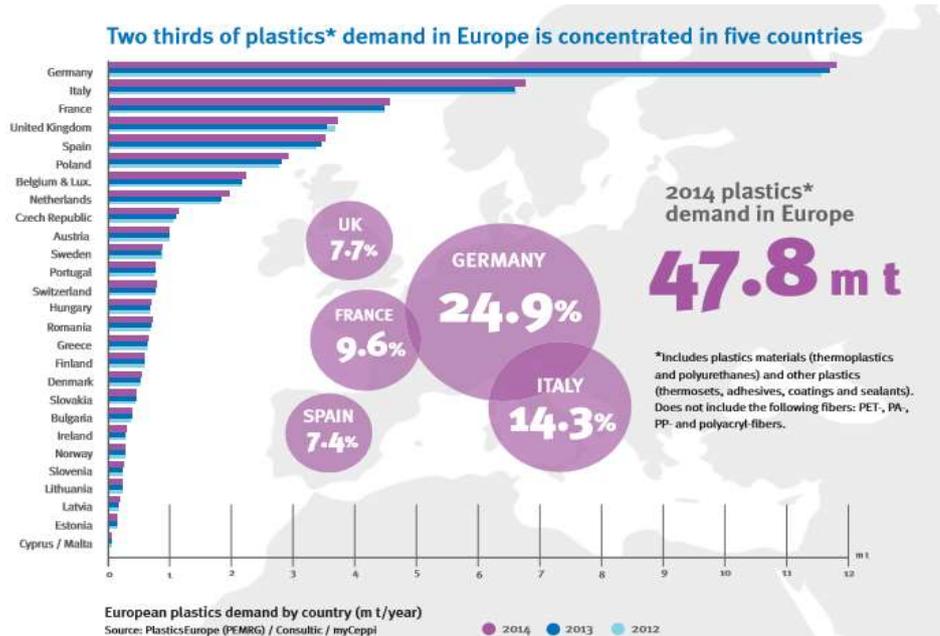


Fig.4. Reparto de la demanda de plásticos en Europa (2012-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.

En 2014, 25,8 millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo terminaron en los residuos aguas arriba. El 69,2% se recuperó a través de procesos de reciclado y recuperación de energía, mientras que el 30,8% fueron a vertedero.

Desde el año 2006 el reciclaje y la recuperación de energía han aumentado. El promedio anual de plásticos post-consumo de la generación de residuos 2006-2014 es de 25 millones de toneladas.

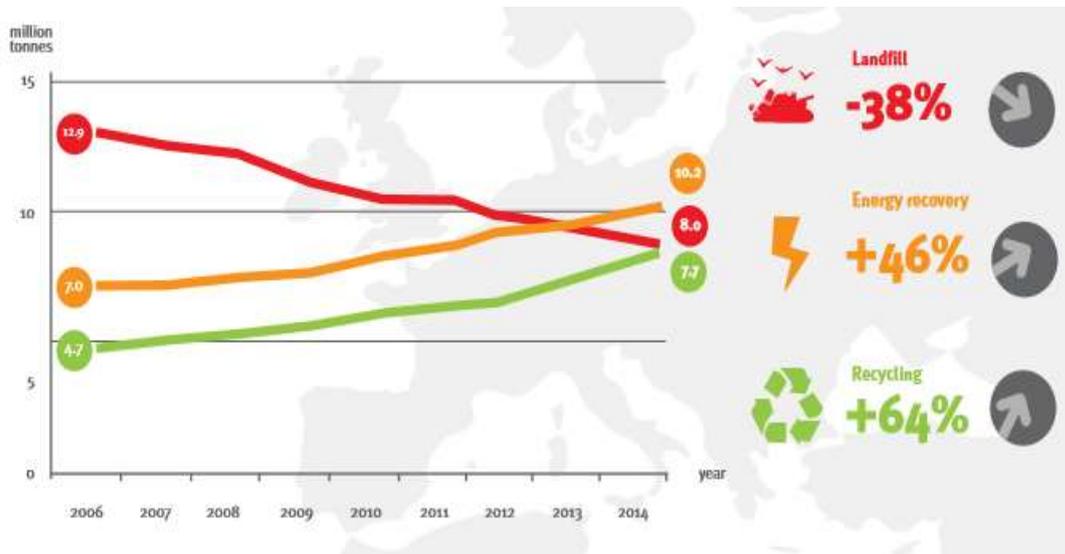


Fig.5. Progreso de reciclaje y recuperación de energía en Europa (2006-2014). Fuente Plastics Europe, 2015.

2.2. Microplásticos. Origen, tipos, procedencia y deposición.

Los microplásticos son pequeñas partículas de polímeros (generalmente polietileno, poliestireno o polipropileno) con un diámetro <5 mm. En las últimas cuatro décadas las concentraciones de estas partículas parecen haber aumentado significativamente en las aguas superficiales del océano y cuyo origen en el medio ambiente puede ser causado por varias causas.

Éste se encuentra en distintos materiales que cotidianamente se utilizan; encontramos plástico en todo a nuestro alrededor: en las bolsas del supermercado, en los juguetes para niños, en las botellas de agua y otros envases, bolígrafos, y en una lista muy extensa de artículos de consumo. Además en los últimos años se ha generalizado el uso de microplásticos en productos cosméticos como pueden ser jabones, limpiadores faciales e incluso dentífricos, formando parte de nuestra vida cotidiana (Fendall y Sewell, 2009).

Los microplásticos también se encuentran en los textiles sintéticos. Aguas residuales provenientes del lavado de ropa sintética, tales como polares o camisas, contienen más de 100 fibras por litro de agua. De acuerdo a un estudio realizado por Brown y colaboradores, en promedio unas 1.900 fibras de microplásticos pueden ser liberadas en un solo lavado. Fibras similares se han observado en los efluentes de aguas residuales y de lodos de costas cercanas a grandes centros urbanos.

A pesar de que la base del conocimiento esta en rápido crecimiento, el grado en que los microplásticos representan un peligro para la vida marina, y en el cual podrían proporcionar una vía para el transporte de sustancias químicas tóxicas a través de la cadena alimenticia, todavía se encuentra en evaluación. Una serie de iniciativas internacionales se encuentran en marcha para determinar los efectos físicos y químicos de los microplásticos en el océano, para así para identificar las formas de abordar este problema emergente.

Su mala disposición lleva a que la mayoría de estos plásticos terminen siendo arrastrados hasta las orillas de nuestras playas, entrando así a nuestros océanos y flotando a la deriva en el mar. El principal responsable de ello son las actividades humanas en donde nuestras acciones directas o indirectas llegan a tener consecuencias. El 100% de las muestras de arena de playas de todo el mundo contienen contaminación por microplásticos. Esto incluye lugares tan remotos como la Antártida.

Con el tiempo los microplásticos estarán sujetos a la degradación UV-y absorber materiales hidrófobos tales como los PCB, haciéndolos más pequeños y más tóxico en el largo plazo.

Para algunos autores el origen de los microplásticos está en que forman parte de la composición de numerosos productos industriales, son los denominados Microplásticos primarios (Cole et al., 2011). Otros autores consideran el origen principal de los microplásticos en la descomposición y fragmentación de macroplásticos (Andrady, 2011; Cole et al., 2011) y son llamados Microplásticos secundarios.

Los microplásticos secundarios se forman cuando los artículos plásticos de mayor tamaño se fragmentan. La velocidad a la que se produce la fragmentación es altamente dependiente de las condiciones del medio ambiente, especialmente de la temperatura y la cantidad de luz UV disponible.

Esta globalización del uso de microplásticos, en sustitución de exfoliantes naturales (Moore, 2008), ha producido un incremento del consumo en los distintos sectores industriales, que unido a su pequeño tamaño, impide que sean retenidos por los mecanismos actuales de depuración, convirtiéndolo en un contaminante mayoritario del medio marino (Browne et al., 2007).

2.3. Factores y efectos del microplásticos que afectan a la toxicidad del medio ambiente.

-Efectos físicos.

Los estudios han demostrado que los microplásticos pueden ser ingeridos por organismos marinos filtradores, tales como ostras y mejillones. Se ha observado que dichos organismos pueden cerrar la pared intestinal e inducir una reacción dentro del tejido. En una escala diferente, las ballenas barbadas, como la ballena franca del Atlántico Norte (*Eubalaena glacialis*) que se encuentra en peligro de extinción, se alimenta de copépodos y otros pequeños invertebrados filtrando grandes volúmenes de agua de mar.

Es posible que los microplásticos en el agua de mar presenten un factor de estrés adicional pudiendo obstruir el sistema filtro-alimentador dentro de su boca.

-Efectos químicos.

Los perfiles ecotoxicológicos de los compuestos añadidos a los plásticos para lograr ciertas propiedades (por ejemplo durabilidad, flexibilidad, resistencia a los UV), son generalmente bien conocidos. Lo que no se sabe con certeza suficiente es el grado en que estos aditivos pueden ser transferidos de una partícula de plástico a un organismo, y si al llevarse a cabo, esto daría como resultado un impacto significativo de los productos químicos en el organismo.

El agua de mar está contaminado con una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Muchos plásticos absorben contaminantes orgánicos en un alto grado, como el pesticida DDT y bifenilos policlorados (PCB). Estos compuestos pueden causar efectos crónicos sobre la salud humana, incluyendo la interrupción del sistema hormonal (disrupción endocrina), induciendo cambios genéticos (mutagenicidad) y el cáncer (carcinogénesis).

Una vez ingeridos por peces, aves y mamíferos marinos, los compuestos que penetran en la estructura del plástico, puede comenzar a filtrarse hacia sus tejidos. La tasa y la dirección de la transferencia de los compuestos tóxicos, persistentes y bioacumulativos, dependerá del ambiente químico en el intestino del organismo y los niveles existentes de estos compuestos en el tejido.

A continuación podemos ver de forma esquemática las interacciones y efectos que potencialmente pueden producir los microplásticos en el medio marino.

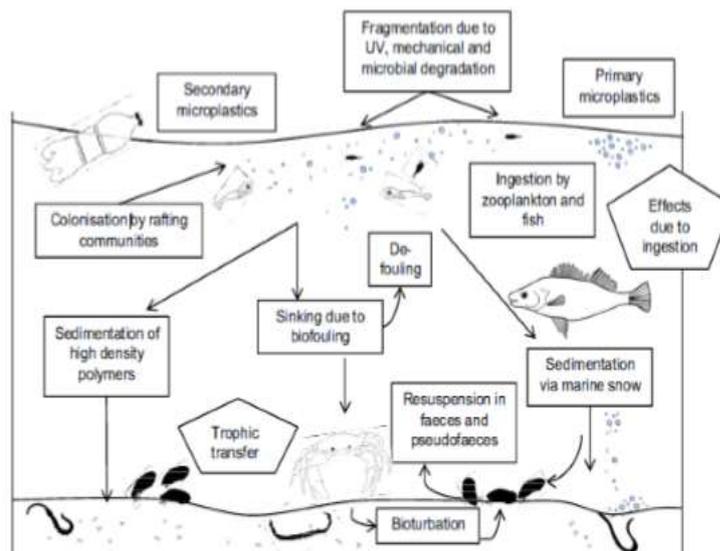


Fig.6. Principales mecanismos de difusión de los microplásticos e interacciones biológicas. Fuente: Wright et al., 2013.

Un estudio de investigadores de la Universidad de Uppsala (Suecia) ha analizado con detalle el impacto de los microplásticos en la perca (*Perca fluviatilis*), en el mar Báltico. Los microplásticos alteran el nacimiento, el crecimiento y la alimentación de la perca europea. La exposición a grandes concentraciones de partículas plásticas inhibe el nacimiento, disminuye los índices de crecimiento y altera las preferencias de alimentación de las larvas de la perca y, además, no permite que el pez responda a las señales de los depredadores.

Las larvas de peces analizadas parecen hacerse adictas al plástico y aparentan aborrecen el plancton que sirve de alimento normal en otros ejemplares en el medio natural sin contaminación.

Los mecanismos por los cuales los microplásticos afectan a los huevos, embriones y larvas de los organismos acuáticos, que son particularmente vulnerables a los contaminantes acuáticos, son especialmente oscuros.



Fig.7. Ingestión de Larva de perca europea '*Perca fluviatilis*' con microplásticos en su aparato digestivo. Fuente:(*Science* 2016, DOI: 10.1126/science.aad8828).

Los científicos Oona M. Lönnstedt y Peter Eklöv recolectaron embriones y larvas de percas del mar Báltico. En acuarios de laboratorio, se expusieron estos especímenes a diferentes concentraciones de microplásticos de polietileno, incluso a concentraciones muy elevadas en comparación con las que se encuentran en la naturaleza. Entre varios resultados obtenidos, observaron que la exposición de embriones a microplásticos disminuyó el éxito de nacimiento en un 15%. Los peces criados en las concentraciones más altas de microplásticos fueron significativamente más pequeños que los peces criados en concentraciones medias. (<http://www.lavanguardia.com/natural/20160603/402261683033/microplasticos-contaminacion-efectos-peces.html>.)

2.4. Características de los polímeros.

-Temperatura de transición vítrea (Tg): Es aquella temperatura a partir de la cual el polímero adquiere propiedades características del vidrio. Esta temperatura es característica de cada polímero, si el polímero se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea se vuelve rígido y quebradizo. Dependiendo del uso del mismo nos interesará enfriarlo por encima o por debajo de su Tg. Esta temperatura es exclusiva de los polímeros en estado amorfo.

-Capacidad Calorífica: Cantidad de calor requerida para incrementar un grado Celsius la temperatura de un gramo de polímero.

-Viscosidad: Es la medida de la resistencia al flujo. Es el resultado cooperativo entre segmentos de polímero en estado líquido, se encuentra limitado por el enmarañamiento de cadena, las fuerzas intermoleculares, la presencia de agentes refuerzo y por los enlaces cruzados.

-Tacticidad: Distribución de los radicales del polímero en el espacio.

-Flexibilidad: En los polímeros amorfos, más allá del estado vítreo, depende de un tipo determinado de movimiento de flexión de los segmentos de las cadenas del polímero. Esta flexibilidad aumenta cuando hay muchos grupos metileno (o átomos de oxígeno entre los grupos rigidizantes de la cadena. En cambio esta flexibilidad disminuye si existen en las estructuras del polímero grupos tales como: p-fenileno, amida, sulfona o carbonilo.

-Cristalinidad: Cuando la estructura de un polímero es regular, este se empaquetará en forma de cristales. Cualquier defecto que reduzca la regularidad constitucional va a afectar negativamente a esta propiedad.

A medida que aumenta la cristalinidad en un polímero:

- Aumenta la densidad.
- Aumenta la rigidez, resistencia y dureza.
- La resistencia al calor.
- Si el polímero es transparente en estado amorfo, se convierte en un sólido opaco cuando cristaliza.

-Resistencia: En los polímeros existen diferentes tipos de resistencia entre los que cabe destacar los siguientes:

- Resistencia a la tracción. Un polímero será resistente a la tracción cuando soporte fuerzas axiales que tienden a alargarlo.

- Resistencia a la compresión. Un polímero será resistente a la tracción cuando soporte fuerzas axiales que tienden a compactarlo.
- Resistencia a la flexión. Los polímeros tendrán resistencia a la flexión si es capaz de soportar cargas que provoquen movimientos flectores en su sección transversal.
- Existen otras resistencias tales como: resistencia al impacto, resistencia a la torsión etc.

2.5. Características del polietileno.

El polietileno es químicamente el polímero más simple. Los polímeros son macromoléculas que se caracterizan por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. El polietileno se trata de una molécula lineal no ramificada con la siguiente estructura:

El polietileno se puede clasificar en dos grupos principales:

1. El polietileno de alta densidad (HDPE), es una molécula de cadena lineal que está constituida por átomos de carbono concatenados unidos mediante enlaces covalentes. Los átomos de carbono se unen entre sí formando ángulos de enlace tetraédricos característicos ($109,5^\circ$ aproximadamente). Además la distancia entre átomos de carbono es de 1.54 Angstroms. Debido a la rotación de los enlaces carbono-carbono estas cadenas rara vez se encuentran en forma lineal si no que aparecen formando una gran variedad de formas y conformaciones. Los ejemplos más utilizados de polietilenos de alta densidad son la parafina y el decano.

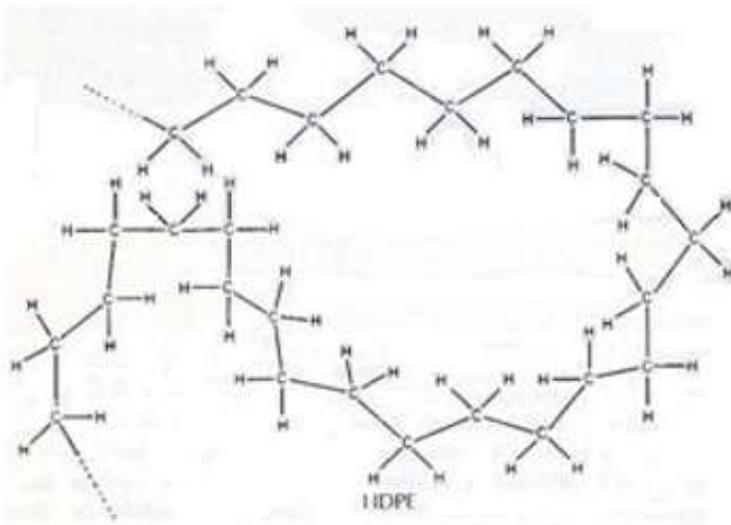


Fig.8. Estructura ampliada del polietileno de alta densidad. Fuente: Seymour and Carraher (2002).

2. El polietileno de baja densidad (LDPE), es un polímero ramificado que presenta extensiones de cadenas o ramas de secuencias de polietileno en diversos puntos de ramificación espaciados irregularmente a lo largo de la cadena. Estas ramificaciones incrementa el volumen y disminuye la densidad del polímero. Los últimos avances científicos y tecnológicos han permitido conseguir, mediante procesos a baja presión, polietilenos de baja densidad prácticamente lineales. La linealidad suministra resistencia mientras que la ramificación otorga tenacidad.

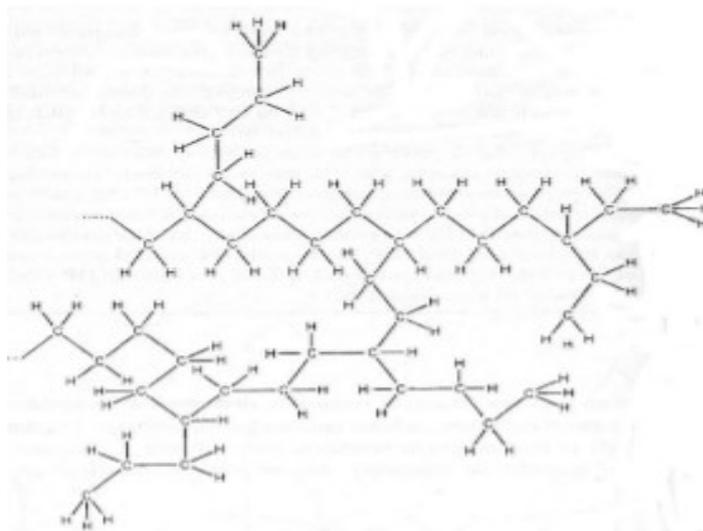


Fig.9. Figura estructural simulada de un polietileno de baja densidad ramificado. Fuente: Seymour and Carraher (2002).

Por lo tanto, en cuanto a estructura, los polímeros se pueden clasificar en las siguientes categorías:

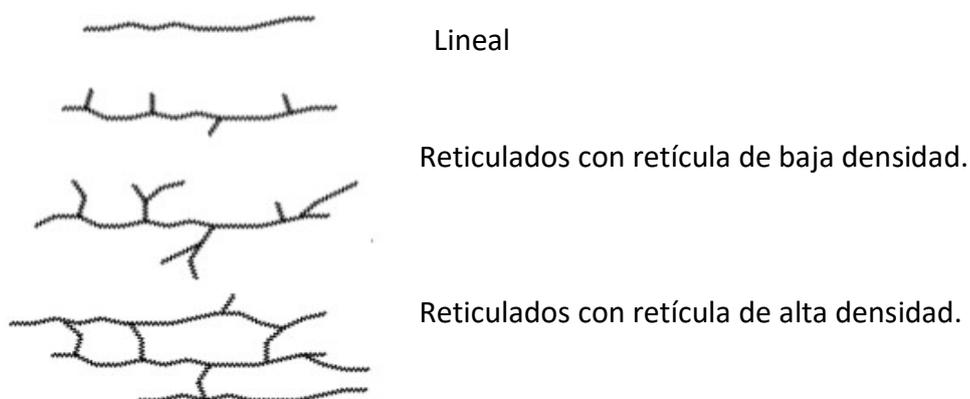


Fig.10. Estructura esquemática de polímeros de lineales, ramificados y entrecruzados. Fuente: Seymour and Carraher (2002).

2.6. Actualidad de los microplásticos.

En la actualidad podemos ver numerosos propuestas y cambios para mejorar la producción de microplásticos en cosméticos y productos de unos cotidianos y su posterior vertido al medio ambiente mediante leyes e iniciativas en muchos países.

2.6.1. Iniciativa en EEUU.

Los congresistas Fred Upton y Frank Pallone, de los partidos Republicano y Demócrata de los Estados Unidos, respectivamente, introdujeron un proyecto de ley federal que prohibiría las microesferas de plástico en productos de aseo personal, de forma similar a las regulaciones que se habían aprobadas en algunos estados.

La fabricación, comercio y uso de jabones, pasta de dientes y productos cosméticos con microperlas o microesferas de plástico estará prohibido en Estados Unidos a partir de julio de 2017, según una ley firmada el pasado 28 de diciembre por el presidente Barak Obama después de casi un año de tramitación.

La *Microbead-Free Waters Act* pretende evitar que el uso de pequeñas partículas de plásticos en productos de consumo provoque contaminación y daños importantes en el medio ambiente, en especial en lagos, ríos y el mar. Estados Unidos se convierte de esta forma en uno de los primeros países del mundo que prohíbe una nueva utilización de los plásticos que agrava el problema global de la contaminación por mala gestión de los residuos.

La investigación pone de manifiesto el tremendo problema ambiental que producen estas esferas en los Estados Unidos. Se calcula que 8.000 millones diarios de estas microperlas acaban en los hábitats acuáticos del país. Una cifra que equivale a las dimensiones de 300 pistas de tenis, en opinión de los responsables del estudio.

Estos 8.000 mil millones de microesferas estimadas representan el 1% del total de 800 mil millones de las que se filtran, actualmente, por los sistemas de alcantarillado diarios, en los Estados Unidos. Los expertos advierten que gran cantidad de esas esferas acaben como lodo en plantas de aguas residuales. Aguas que se propagan como fertilizantes sobre terrenos agrícolas. Estos residuos que riegan los terrenos conservan intactas las microesferas que van a parar a las vías navegables y en última instancia a los océanos. Ello causa la mayoría de los problemas medioambientales, tal y como se desprende de la investigación, que recoge las opiniones y puntos de vista de investigadores y científicos de siete instituciones diferentes.

Diversas organizaciones de consumidores, ecologistas y científicos de todo el mundo han reclamado durante los últimos meses la adopción de medidas legales para prohibir el uso de este tipo de pequeñas partículas de plástico en productos de consumo. Entre muchas otras voces en esta 'guerra' contra los microplásticos, después de la aprobación de ley en Estados Unidos el Partido Verde del Reino Unido ha reclamado una legislación similar en las islas británicas.

2.6.2. Declaración de Lanzarote 21 de Junio del 2016 en España.

Los días 25, 26 y 27 de mayo se celebró MICRO 2016 la primera conferencia internacional sobre los microplásticos realizada en la Reserva de la Biosfera de Lanzarote, Canarias, España. Tomados como origen el taller MICRO 2014 de Plouzané, Francia y el seminario MICRO 2015 en Piran, Eslovenia, MICRO 2016 ha sido la oportunidad de compartir el conocimiento disponible, identificar cuestiones emergentes e implicar a la comunidad científica en la Declaración de Lanzarote.

Nosotros, los 46 miembros del comité científico de MICRO 2016, firmamos la Declaración de Lanzarote en nombre de los 632 participantes en las 200 comunicaciones presentadas durante la conferencia. A partir de este material científico y técnico en esta declaración resumimos los puntos más remarcables, nos posicionamos como comunidad científica y establecemos el primer hito para el proceso colaborativo que nos llevará a MICRO 2018.

-Puntos más remarcables de MICRO 2016:

Esta declaración cubre todos los tipos de microplásticos.

Existe una necesidad de mantener y mejorar la relación entre los esfuerzos en investigación y las políticas públicas a nivel regional, nacional e internacional como: OSPAR, NOWPAP, MEDPOL, la Directiva europea marco sobre la estrategia marina, etc. Se han encontrado microplásticos en casi todos los lugares investigados de mares, océanos y zonas costeras del Planeta, incluyendo los lugares más remotos del Planeta. Aunque menos investigadas, también se han encontrado en masas de agua dulce y medioambientes terrestres.

La presencia masiva de microplásticos y su impacto ha sido demostrada por más de 50 investigaciones alrededor del mundo.

Se ha demostrado por muchas investigaciones que los microplásticos son ingeridos por diversas especies y el riesgo de transferencia a los humanos ha sido evidenciado gracias al estudio en especies comerciales de peces, moluscos y crustáceos. Las algas también han sido identificadas como un vector de transmisión de los microplásticos a la cadena trófica.

La coincidencia entre las zonas de alta concentración de microplásticos con zonas de alimentación de organismos acuáticos es alarmante. Este hecho ha sido particularmente demostrado en poblaciones de rorcual común del Mediterráneo, mamíferos varados en Irlanda, tortugas de Chipre y de las Islas Canarias, y numerosas especies de aves.

La escorrentía superficial se ha evidenciado de forma robusta como un vector significativo de transporte de microplásticos, particularmente desde las carreteras en aéreas pobladas. Varios estudios confirman alta concentración de microplásticos en lodos de las estaciones depuradoras, poniendo en evidencia la necesidad de mejorar las condiciones de las plantas de tratamiento de aguas residuales y el conjunto del ciclo del agua en zonas altamente pobladas.

De estudios anteriores que identificaban comunidades microbianas en la superficie de algunos plásticos, nuevos estudios confirman este hecho y aportan datos sobre las características y evolución en el tiempo de estas comunidades microbianas.

La modelización aparece como una herramienta complementaria fundamental para identificar las fuentes, los recorridos y los sumideros potenciales de microplásticos.

El aumento de las investigaciones sobre nano-plásticos confirma el impacto de la degradación del plástico en tamaños ínfimos y la necesidad de mejorar la comprensión de esta nueva temática.

Para integrar los datos de los diferentes trabajos y proyectos necesitamos: (i) estandarizar la identificación y cuantificación de microplásticos; y (ii) explicitar las técnicas y metodologías utilizadas en los estudios no estandarizados. Existe igualmente una clara necesidad de armonizar las metodologías entre la ciencia profesional y ciudadana, teniendo presente la importancia de los beneficios colaterales por compartir metodologías, resultados y procesos.

La ciencia ciudadana contribuye al muestreo y monitoreo de los microplásticos. Los esfuerzos en participación y educación para mejorar la concienciación sobre el impacto de los microplásticos, contribuyen de forma inestimable en la mejora de la conexión entre el público en general y esta problemática. Percepciones y representaciones pueden cambiar gracias a la concienciación.

Trabajar para prevenir y mitigar la polución por microplásticos aporta beneficios más allá de reducir la polución y recuperar la integridad del medioambiente, como pueden ser la mejora de la salud pública y calidad de vida.

Las soluciones tecnológicas como las asociadas a la mejora de los procesos de reciclaje y a la reducción de materiales dañinos son necesarias, junto a la sustitución del plástico por materiales naturales biodegradables.

Debido al aumento de evidencias de las consecuencias medioambientales, junto al riesgo potencial que representan los microplásticos para la salud humana, debemos considerar el nivel de responsabilidad de la industria en el impacto de los microplásticos.

Acciones inmediatas son posibles y necesarias.

A partir de estos puntos y del conjunto del material compartido durante MICRO 2016 se declara que:

Existe una profunda preocupación por parte de la comunidad científica sobre los microplásticos, que están afectando claramente el conjunto de la biosfera.

Como consecuencia del aumento de la cantidad de microplásticos acumulados en el medioambiente, tenemos la obligación de compartir las investigaciones presentadas en MICRO 2016 y expandir nuestros horizontes de investigación. Para eso necesitamos colaboración y cooperación, a todas las escalas de local a global, entre todos los sectores y disciplinas, para mejorar el conocimiento, educación y concienciación. Estos procesos no deben retrasar la acción.

Jose Luis Torres Bayona.
Grado de Ingeniería Civil.

Con esta declaración reconocemos nuestra responsabilidad como individuos para cambiar nuestro comportamiento en lo relativo a la producción y al consumo de microplásticos, así como nuestra obligación de informar al conjunto de la sociedad de las implicaciones ambientales, económicas y de salud pública evidenciadas por los resultados de las investigaciones presentadas en MICRO 2016.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

El estudio se ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental y en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT), ambos pertenecientes a la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

3.1. Elección de las muestras.

Se ha partido de cuatro cremas exfoliantes, llamándolas A, B, C, D, cuya composición química se muestra a continuación:

Muestra A:

Water, Kaolin, Glycerin, butylene glycol, zea mays starch, corn starch, CI 7789, titanium dioxide, decyl glucoside, polyethylene, sodium laureth sulfate, chondrus crispus (carrageenan), Peg-7 glyceryl cocoate, benzyl salicylate, CI 42090 blue 1 lake, eucalyptus globules extract, eucalyptus globules leaf extract, limonene, linalool, menthol, phenoxyethanol, propylene glycol, pumice, salicylic acid, smithsonite, smithsonite extract, sodium hydroxide, tetrasodium edta, xanthan gum, zinc gluconate, parfum, fragrance (F.I.I. B43449/1).

Muestra B:

Aqua, PPG-15 stearyl ether, oxidized polyethylene, Glycerin, stearyl alcohol, cetyl betaine, salicylic acid, distearyldimonium chloride, sodium Lauryl sulfate, myristyl alcohol, PPG-30, BHT, steareth-21, steareth-2, alcohol denat, cetyl alcohol, arachidyl alcohol, behenyl alcohol, disodium edta, parfum, benzyl benzoate, benzyl salicylate, alpha-isomethyl ionene, hexyl cinnamal.

Muestra C:

Water, polyethylene, glycerin, sodium laureth sulfate, xanthan gum, PEG-60 hydrogenated castor oil, CI 42090 blue 1, CI 47005, acid yellow, CI 77007, ultramarines, coco-glucoside, decyl glucoside, disodium edta, hidroxipropyl guar, limonene, mentha piperita extract, peppermint leaf extract, salicylic acid, sodium benzoate, sodium lauroyl oat amino acide, solum diatomeae, diatomaceous earth, parfum, fragrance, phenoxyethanol, (FIL B48990/1).

Muestra D:

Aqua, polyethylene, carrot extract, fagus silvatica bud extract, hydrolyzed say protein, lactid acid, solanum lycopersicum (tomato), fruit/leaf/stem extract, citrus lemon fruit extract, citrus grandis (grapefruit) fruit extract, vaccinum myrtillus extract, citric acid, malic acid, glycine, alanine, creatine, aloe barbadensis leaf extract, urea, glycerin, polysorbate f0 80, triethanolamine, propylene glycol, disodium edta, saccharide hydrolysate, parfum, magnesium, iodopropynyl, butylcarbamate, hexyl cinnamol, methylpropialnol, geraniol, limonene, hydroxihexyl, carboxaldehyde, C.I. 19140, C.I. 14720.

3.2. Extracción de microplásticos.

Primeramente colocamos 1,60 g de la crema cuyo microplástico deseamos extraer en un matraz y la diluimos en un litro de agua del grifo en vaso de precipitado de 2 litros de capacidad, conviene que sea a elevada temperatura sobre unos 40-50°C. Colocamos en agitador orbital a 60 rpm durante 30 minutos, emulando así las condiciones de uso de estos productos de cuidado personal



Fig.11. Dilución crema cosmética en agua caliente.

A continuación se criba de la muestra para la obtención del microplástico. En este estudio no hemos realizado la criba por tamaños, sino con un mismo tamaño de tamiz para cada muestra.

Se utilizó un tamiz de 0.160mm de luz de paso para la criba del microplástico.



Fig.12. Tamizado de las muestras.



Fig.13. Tamizado de las muestras.

Una vez realizado este tamizado y correspondiente separación de las muestras, secamos estos microplásticos en una estufa a 60°C de temperatura durante 24 horas, momento en el que bajamos la temperatura a 50°C y mantenemos otras 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo retiramos las muestras de la estufa lo más cuidadosamente posible.



Fig.14. Horno para la obtención de microplásticos.

Y mediante la utilización de pinceles, embudo cónico y cucharillas extraeremos de cada tamiz el microplástico y conservaremos cada uno en un envase de vidrio para no contaminar las muestras hasta el final del trabajo.

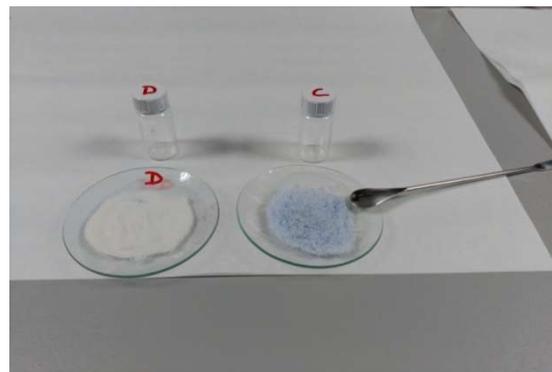


Fig.15. Microplásticos extraídos de las muestras A, B, C y D.

3.3. Puesta en marcha de los experimentos.

Para la puesta en marcha de los experimentos se realizó una solución madre de 1 litro. En ella se añadió al litro de agua destilada con 1.5 gramos de cada sal, todo ello contenido en un matraz aforado de 1 litro de capacidad. Estas sales son las siguientes: Cadmio, Cobre, Níquel y Plomo.

La solución madre de metales pesados se preparó en agua ultra pura de un sistema Milli-Q Elix 3 (Millipore, Bedford, MA, EE.UU.) con sales de grado reactivo analítico de Cd (II) $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, Ni (II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, Cu (II) $[\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ y Pb (II) $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (Panreac, Barcelona, España), hasta una solución final de 1 g / l, tal y como se ha realizado en otros estudios (Bayo, 2012).

Los experimentos de adsorción por lotes se llevaron a cabo en 100 ml en matraces Erlenmeyer que contienen 50 ml de solución sintética y una dosis de 0,1 g de cada microplástico analizado, en un agitador orbital a 150 rpm durante 24 h a temperatura ambiente (298 K). Debido a la adsorción de plomo ha demostrado ser varias veces mayor que otros metales pesados (Hawari y Mulligan, 2007; Bayo, 2012), se utilizó una concentración más baja en la mezcla de Pb (II).

Antes de obtener los resultados analíticos, las muestras se filtraron usando una unidad de filtro de jeringa de 0,45 micras impulsada PVDF Millex® (Millipore, Bedford, MA, EE.UU.). Se obtuvieron un total de 48 muestras para analizar su adsorción, llevados a cabo por duplicado y utilizando muestras en blanco.

Las capacidades de adsorción se calcularon por balance de masa. Un ICP-MS (plasma acoplado inductivamente - Espectrómetro de Masas) de Agilent 7500CE ICP-MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU.) equipado con la tecnología de células de helio colisión se utilizó para las mediciones de Cd (II), Pb (II), Cu (II) y Ni (II). Se proporciona con un nebulizador concéntrico MicroMist y cámara de pulverización de tipo Scott, con conos de interfaz de níquel. Las muestras se introdujeron usando un automuestreador CETAC ASX-520.

- Nitrato de Cadmio tetrahidratado $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pm} = 308.49 \text{ g/mol}$
- Nitrato de Níquel hexahidratado $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pm} = 290.81 \text{ g/mol}$
- Sulfato de Cobre pentahidratado $(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pm} = 249.68 \text{ g/mol}$
- Nitrato de Plomo $(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Pm} = 331.20 \text{ g/mol}$

Como nuestra disolución madre aparece con un pH muy elevado añadimos cierta cantidad HCl para bajar el pH de la solución hasta 2.44 ya que son mas solubles a pH ácido. Esta solución será conservada en frio en el frigorífico para así mantenerla en buen estado durante el transcurso de los diferentes análisis.

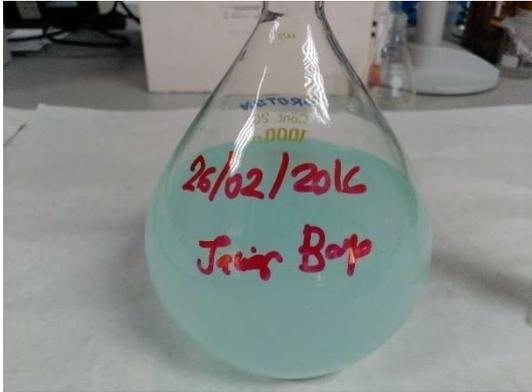


Fig.16. Matraz aforado volumétrico con el contenido de la solución madre.

Una vez obtenida la solución madre, mezclaremos cada microplástico por separado en un matraz Erlenmeyer. Con esto tenemos cinco matraces Erlenmeyer, uno para cada microplástico (A, B, C, D) y uno sin añadir microplástico que servirá como blanco del experimento.

En cada matraz irá contenido 50 ml de la solución madre, que con ayuda de una probeta mediremos la cantidad precisa a analizar que verteremos en los matraces y a estos añadimos 0.1 gramos del microplástico correspondiente. Es conveniente ser precisos en esta medición por lo que utilizamos una balanza de precisión, con cuatro cifras significativas. Colocamos progresivamente con ayuda de una cucharilla nuestro microplástico en el pesa-sustancias y vamos añadiendo el mismo hasta alcanzar el peso deseado.



Fig.17. Pesada de las muestras en balanza de precisión.

Una vez conseguido el peso deseado añadimos la cantidad de microplástico pesada a cada matraz junto con 50 ml de solución madre, teniendo listos los cuatro matraces con sus respectivos microplásticos mas el blanco del experimento (sin ningún microplástico).

Para ver el comportamiento de las sales disueltas con los microplásticos, lo que haremos será simular el comportamiento que pueden tener ambos en movimiento. Para ellos pondremos los matraces en un agitador a 150 rpm y durante diferentes periodos de tiempo.



Fig.18. Preparación de la muestra (Agitación).

Posteriormente transcurridas las horas paramos el agitador y sacamos nuestras muestras. El siguiente proceso será extraer las diferentes muestras para ver el comportamiento entre ambos al cabo de este periodo. Para la extracción introducimos una jeringa de 10 ml acompañada de una aguja en el matraz para sacar una porción de la muestra, retiramos la aguja y le colocamos un filtro de $0.45 \mu\text{m}$ a la aguja. Presionando con la intensidad necesaria para no colapsar el filtro y vertemos la cantidad de muestra ya filtrada en un tubo de ensayo.

Repetimos esta operación dos veces por cada muestra, utilizando filtros y jeringas nuevos y limpiando la aguja con agua destilada para evitar la contaminación entre muestras. En total para este periodo de tiempo tenemos diez tubos de ensayo, dos por muestra para hallar el valor medio entre ambas. Con la ayuda de un rotulador marcamos cada tubo de ensayo para poder identificarlo a la hora de los análisis (A, B, C, D, 0 / A', B', C', D', 0')



Fig.19. Preparación de la muestra (filtrado).

Este proceso se realizara para un periodo de tiempo de agitación de 72, 48 y 24 horas obteniendo finalmente 30 tubos de muestras respectivamente señalizados, 10 para 72 horas, 10 para 48 horas y 10 para 24 horas. Todos estos tubos de ensayo se colocarán en una gradilla y enumerados del 1 al 30 para una mejor identificación ya que todas estas muestras las enviaremos a analizar al SAIT.



Fig.20. Gradilla con los tubos de ensayo enumerados para su análisis.

3.4. Aplicación de distintas técnicas analíticas.

Una vez obtenidos los tubos de ensayo con su correspondiente enumerado para su mejor identificación serán enviados al SAIT (UPCT), para que con una serie de instrumentos se analicen las muestras obtenidas.

3.4.1. Espectrometría de masas de plasma acoplado (ICP-MS).

La espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente ICPMS es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra.

-ESPECTRÓMETRO DE MASAS DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE AGILENT 7500CE

El equipo es capaz de realizar análisis en un rango de concentración de nueve órdenes de magnitud, con las siguientes características:

- Automuestreador CETAC ASX-510 de 201 posiciones.
- Cámara de nebulización tipo Scott refrigerada con Peltier.
- Nebulizador concéntrico MicroMist
- Conos de níquel
- Generador de radiofrecuencia de 27,12 MHz y 1600 W de potencia máxima
- Antorcha de cuarzo tipo Fassell con posicionamiento automatizado en los tres ejes

- Control del flujo másico de argón en el plasma, línea auxiliar, línea de ajuste y gas portador.
- Filtro de masas cuadrupolar hiperbólico de 3 MHz de frecuencia y 2-260 uma de rango de masas
- Detector simultáneo digital/analógico con 9 órdenes de magnitud de intervalo dinámico lineal
-
- Sensibilidad:
 - Li (7) ≥ 8 Mcps/ppm
 - Y (89) ≥ 20 Mcps/ppm
 - Tl (205) ≥ 12 Mcps/ppm
- Fondo (para 5 uma) ≤ 5 cps
- Óxidos (en CeO+) $\leq 1,0\%$
- Cationes divalentes (en Ce2+) $\leq 3,0\%$
- Límites de detección (como 3σ):
 - Be (9) ≤ 2 ppt
 - In (115) ≤ 1 ppt
 - Bi (209) ≤ 1 ppt
- Celda de colisión-reacción
- Acoplamiento a cromatógrafo iónico



Fig.21. Espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente AGILENT 7500CE. Fuente: SAIT UPCT.

3.4.2. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser.

La difracción láser determina el tamaño de partícula según el principio básico de que las partículas grandes dispersan la luz a ángulos bajos y las partículas pequeñas dispersan la luz a altos ángulos. El instrumento mide la energía de la luz dispersada sobre un rango de ángulos y traduce esta información en la distribución de tamaño de partícula. Para ello es necesario utilizar un modelo de dispersión y conocer las propiedades ópticas del material. Por su rapidez y automatización, es el método más extendido para el análisis de tamaño de partícula en su rango de trabajo. Es de gran aplicación para conocer la textura de un suelo, pudiendo ser utilizado para el estudio granulométrico de cualquier material en polvo, tanto seco como disperso en un fluido.

-ANALIZADOR MASTERSIZER 2000LF DE MALVERN INSTRUMENTS

Este aparato permite medir el tamaño de partícula en un rango de 0,02 a 2000 μm . Tiene las siguientes características:

BANCO ÓPTICO

- Láser de He-Ne combinado con una fuente de luz azul de estado sólido de baja longitud de onda para la medida de partículas submicrónicas.
- Compensación por la solución de Mie.
- Alineamiento automático de láser.
- 5 segundos de tiempo de análisis.

UNIDADES DE DISPERSIÓN

- "Hydro 2000G" para dispersión en agua. Cuenta con ultrasonidos, agitación y caudal controlados.
- "Scirocco 2000" para dispersión seca. Cuenta con presión y vibración controladas.
- "Hydro 2000SM" para dispersantes diferentes al agua, corrosivos, de alto valor económico, o con altas tasas de sedimentación.

El ensayo en nuestras muestras se realizó con la unidad de dispersión Hydro 2000G para dispersión en agua. Cuenta con ultrasonidos, agitación y caudal controlados.



Fig.22. Master Sizer 2000LF de Malvern Instruments. Fuente: SAIT UPCT.

3.5. Concentración de microplásticos en las cremas.

Para hallar la concentración de microplásticos de cada crema lo que haremos será mediante la balanza de precisión pesar una cierta cantidad de la crema y procedemos al proceso anteriormente descrito de dilución con agua, filtrado en tamiz, secado en estufa y extracción del microplástico y una vez obtenido volvemos a pesar la cantidad resultante y ya tenemos una referencia de la cantidad de microplástico por cada 100 gramos de crema utilizada.

4. RESULTADOS Y DISCURSIÓN.

El análisis a simple vista de los microplásticos extraídos nos mostraba que:

- Los microplásticos son visibles a simple vista, sin necesidad de utilizar microscopía.
- Existen importantes variaciones de tamaño y morfología entre los microplásticos de una misma muestra.
- Los microplásticos pueden tener diferentes tonalidades que en muchos casos de estar relacionada con la composición química de los mismos.
- Las diferentes casas comerciales utilizan diferentes concentraciones y tipos de microplásticos.



Fig.23. Variación de color y tamaño en microplásticos. Fuente: Eriksen et al., (2013).

4.1. Concentración de microplásticos en las cremas.

No todas la cremas tienen la misma concentración de microplásticos, como podemos ver a continuación en los resultados obtenidos.

Tabla.1. Peso del microplástico por cada 100 gramos de cada muestra.

	<i>Peso microplástico por cada 100 gramos</i>
<i>Crema A</i>	2,17038 g
<i>Crema C</i>	7,7920 g
<i>Crema D</i>	4.969270 g

4.2. Estudio de la distribución de tamaños de los diferentes microplásticos.

El tamaño medio de los microplásticos de las muestras analizadas se encuentra entre 70 y 190 μm . Estos tamaños medios son muchos más pequeños que los otorgados por Fendall and Sewell, 2009, en un estudio con muestras similares, cuyos tamaños se encuentran entre 196 y 375 μm .

Si comparamos estos valores con estudios de microplásticos en las aguas superficiales (ya sean ríos u océanos), encontramos una gran variedad de resultados. Eriksen et al. (2013) en su estudio de microplásticos en aguas superficiales encontraron y caracterizaron microplásticos albergando estos un tamaño entre 355 μm y 4,75 mm. En cambio, Cauwenberghe et al., (2013), extrajeron microplásticos de los fondos marinos, con tamaños similares a los nuestros, entre 60 y 180 μm . Este tamaño tan pequeño de nuestros microplásticos va a influir de forma determinante el efecto sobre los distintos organismos del medio acuático, los cuales, van a ingerir estas sustancias al confundirlos con micronutrientes (Moore, 2008). Muchos autores, tales como Setala et al (2014) o Browne et al (2008) han demostrado la ingesta de microplásticos con un tamaño alrededor de 10 μm , por lo que pueden introducirse en la cadena trófica con cierta facilidad.

La ingesta de microplásticos con tamaño $<2000 \mu\text{m}$ se ha observado en numerosas especies de organismos tales como: bivalvos, equinodermos, poliquetos, briozoos etc (Thompson et al, 2004 y Ward and Shumway, 2004).

En cuanto a la homogeneidad, la marca C fue la más semejante en tamaño con el 99,62% de las partículas distribuidas entre 10 y 250 μm de tamaño, correspondiente al valor más bajo Span, es decir, $0,975 \pm 0.050$. Por el contrario, a pesar del 78,58% y el 80,97% de frecuencia de volumen de partículas para las marcas A y D, respectivamente, también variaron entre 10 y 250 micras, hubo una disparidad en la distribución de tamaño más amplia. La presencia de nanopartículas en ambas marcas los haría más propensos a ser ingeridos por los bivalvos que se alimentan por filtración y pequeños organismos planctónicos, como copépodos, que pasan a la acumulación y en los niveles superiores de la cadena alimentaria (Fendall y Sewell, 2009). Curiosamente, el limpiador facial A fue uno de los más baratos (39,67 € / L) y la marca D el más caro (106,75 € / L).

Los microplásticos contenidos en los cuatro muestras muestran una gran variedad de áreas superficiales con una media mínima de $0.059 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.001 \text{ m}^2/\text{g}$ para el gel exfoliante C hasta una media máxima de $4,7 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2.151 \text{ m}^2/\text{g}$ para el gel limpiador A. Es evidente, que incluso para los valores más bajos, estas partículas pueden actuar como adsorbentes en el medio ambiente transportando contaminantes orgánicos o metales pesados, en comparación con otros bioadsorbentes utilizados en otros ensayos (Bayo, 2012).

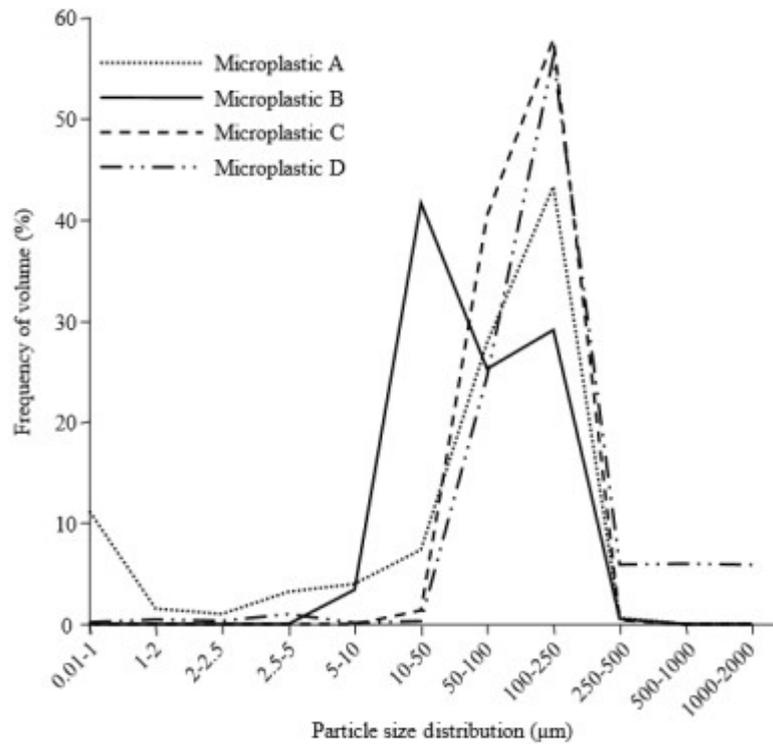


Fig. 24. Distribución del tamaño de partículas de las diferentes muestras analizadas.

Tabla.2. Muestras obtenidas del Mastersizer 2000

Microplástico A	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Análisis 6	Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	MEDIA
SSA (m ² /g)	6.59	4.57	3.69	6.45	4.68	0.213	7.66	5.03	4.07	4,7725
SPAN	2.136	1.747	1.615	2.425	1.992	1.523	2.365	1.771	1.671	1,9161
APD (µm)	78.424	91.096	95.294	72.475	92.462	103.719	71.183	88.627	97.868	87,9053
Microplástico B	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Análisis 6	Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	MEDIA
SSA (m ² /g)	0.193	0.168	0.155	0.195	0.181	0.163	0.204	0.179	0.162	0,1777
SPAN	3.059	2.257	2.011	2.932	2.350	2.034	3.105	2.367	2.060	2,4638
APD (µm)	67.978	78.170	83.009	66.905	71.220	78.449	63.208	73.303	80.124	73,5962
Microplástico C	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Análisis 6	Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	MEDIA
SSA (m ² /g)	0.0612	0.0584	0.0606	0.0598	0.0599	0.0608	0.0589	0.0574	0.0572	0,0594
SPAN	0.928	1.021	0.932	1.002	0.988	1.004	1.054	0.933	0.912	0,9749
APD (µm)	110.340	118.236	111.508	114.909	114.298	112.977	117.950	117.758	117.626	115,0669
Microplástico D	Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3	Análisis 4	Análisis 5	Análisis 6	Análisis 7	Análisis 8	Análisis 9	MEDIA
SSA (m ² /g)	0.101	0.946	0.0513	0.0521	0.0506	0.0509	0.146	0.134	0.111	0,1825
SPAN	0.998	1.031	0.864	0.975	1.023	0.884	3.193	3.993	4.421	1,9313
APD (µm)	127.793	137.060	129.567	130.701	136.180	131.372	292.323	308.806	272.506	185,1453

Tabla.3. Desviación estándar: Tamaño partícula y distribución.

Muestras	SSA (m ² /g)	APD(μm)	Span
Microplástico A	4.776 ± 2.151	87.905 ± 11.418	1.916 ± 0.330
Microplástico B	0.178 ± 0.017	73.596 ± 6.761	2.464 ± 0.448
Microplástico C	0.059 ± 0.001	115.067 ± 3.003	0.975 ± 0.050
Microplástico D	0.183 ± 0.028	185.145 ± 80.123	1.931±1.487

Specific Surface Area (SSA):

El área superficial específica es un parámetro dominante en modelos para la permeabilidad y en el transporte de una especie que puede adsorber sobre las superficies minerales por unidad de peso o volumen de un sólido particulado. La superficie específica se expresa generalmente como metros cuadrados de superficie por gramo de sólido. Aquí vamos a factorizar la densidad de grano y expresar el área de superficie específica tal como metros cuadrados por centímetro cúbico de sólido.

Un promedio característico de las dimensiones de las cavidades internas, canales, o poros de un cuerpo poroso o de partículas de una fase finamente divididas de un sistema disperso. La superficie específica se expresa la relación de la superficie total de una sustancia porosa o dispersada en un medio dado a su volumen o masa. La superficie específica es proporcional a la dispersidad; es decir, que es inversamente proporcional al tamaño de partícula de la fase dispersa. La capacidad de adsorción de los adsorbentes, la eficacia de los catalizadores sólidos, y las propiedades de los materiales de filtro todos dependen de la magnitud de la superficie específica.

Los valores de la superficie específica son 500-1.500 m² / g para los carbones activados, hasta 800 m² / g para los geles de sílice, no más de 70 resinas de intercambio iónico macroporosas m² / g, y menos de 10 m² / g para los portadores de diatomeas para cromatografía gas-líquido. La superficie específica caracteriza la dispersidad de tales materiales en polvo como materiales de carga, pigmentos, los combustibles en polvo, y aglutinantes minerales. Los valores de la superficie específica de estos materiales por lo general oscilan entre varias décimas de 1 m² / g a varias decenas

m² / g.

La superficie específica se determina generalmente por la cantidad de gas inerte absorbida por el material o de acuerdo con la permeabilidad al aire de una capa de polvo o de material poroso. Los métodos de adsorción proporcionan los valores más fiables.

4.3. Porcentajes de adsorción para cada tipo de microplástico.

En el siguiente paso lo que haremos será hallar el porcentaje de adsorción de cada metal pesado para cada muestra, procedemos al calcularlo mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ ADSORCIÓN} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

-Donde:

C_i es la concentración de metal pesado en la muestra 0, sin microplástico (blanco) en mg/l

C_t es la concentración de metal pesado en cada muestra con microplásticos en mg/l.

Tabla.4. Datos obtenidos del SAIT de la adsorción de cada muestra de metales pesados.

	Cd(II)	Ni(II)	Cu(II)	Pb(II)
	Agua	Agua	Agua	Agua
MB-A	16.42%	36.72%	43.13%	4.73%
MB-B	28.23%	50.15%	28.78%	10.28%
MB-C	--	--	1.03%	1.02%
MB-D	--	--	--	4.67%

Debido a la poca adsorción que los microplásticos mostraban por los metales pesados, resultado que después se discutirá, para el estudio cinético se emplearon los datos adecuados independientemente del tiempo del experimento.

La absorción de metales pesados en agua destilada varió de 0% a un máximo de 50,15% para Ni (II) en MB-B, tal como se presenta en la Tabla 3. El estado de oxidación de polietileno en MB-B podría ser responsable de la mayor capacidad de adsorción de este microplástico de metales pesados cargados positivamente, en comparación con las otras tres marcas.

Aunque hubo una selectividad relativa de cuatro marcas hacia Pb (II) iones en agua destilada, ya que este metal pesado estaba presente en todos los procesos de adsorción, a pesar de una menor concentración de Pb (II) en las muestras, este hecho desapareció durante MAR.

Resultados similares han sido reportados previamente en la adsorción de metales pesados en condiciones de competencia en una mezcla de iones metálicos, estando siempre Pb (II) el elemento con la mayor afinidad por diferentes adsorbentes (Nourbakhsh et al., 2002, Hawari y Mulligan, 2007; Bayo, 2012). Guven y Akinci (2013) también informaron que la acumulación de Pb fue el más alto de todos los metales estudiados en los sedimentos contaminados procedentes de Turquía.

Varias posibles explicaciones para este resultado podría estar relacionado con aspectos estrictamente físicos del proceso de absorción, debido a que un radio iónico grande y un radio menor hidratado de Pb (II) iones que para los otros tres metales pesados analizados; es decir, Cd (II), Ni (II) y Cu (II). Menos fuertemente iones hidratados son preferibles acumulados por los sorbentes (Hawari y Mulligan, 2007). Además, la baja cantidad de metales pesados adsorbidos sobre microplásticos apoya la idea de solamente un mecanismo físico que participan en el proceso de adsorción. Se ha propuesto una interacción no específica entre los metales pesados y la superficie hidrofóbica del medio plástico (Holmes et al., 2012), con una relativamente baja importancia de microperlas como reservorios de metales pesados. Sin embargo, estos microplásticos podrían significar un medio de transporte para los metales pesados fácilmente biodisponibles para los diferentes organismos en las aguas superficiales abiertos (Ashton et al., 2010), en las que estos componentes contaminados flotan.

Guven y Akinci (2013) informaron de una mayor eficiencia de la solubilización de los metales pesados incluidos en partículas finas que para los incluidos en las partículas gruesas de sedimentos contaminados. Debido a que la absorción de equilibrio era diferente de acuerdo con el tamaño de partícula, de adsorción se puede atribuir a un fenómeno de superficie sin una capacidad de metales pesados para penetrar en la microperla, en contraste a la absorción de metales pesados en componentes naturales (Bayo, 2012). Sin embargo, para MB-A la presencia de TiO₂ en la formulación podría actuar como un potenciador para la adsorción de metales pesados en comparación con MB-C y MB-D, la promoción de la formación de complejos de superficie cargadas negativamente en la estructura del polietileno. Resultados similares se han reportado Mohan y Pittman (2007) para la eliminación de As (III) y As (V) por el dióxido de titanio nanocristalino.

4.4. Estudio cinético de adsorción de metales pesados en agua destilada.

De cada uno de los cuatro metales pesados con los datos obtenidos del SAIT de la concentración inicial del metal pesado en el agua con el microplástico y la cantidad del contaminante en el agua en equilibrio.

Para hacer estas gráficas hemos tenido q seleccionar los valores positivos q son los que utilizaremos ya que muchos de esos valores no son válidos por lo que obtendremos en algunos casos falta de datos para realizar un buen resultado.

CADMIO

Para el cadmio solo hemos obtenidos valores válidos de concentración para el microplástico A y B.

Tabla.5. Concentración de cadmio en microplástico A.

Concentración inicial con MP A (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP A (mg/l)
2,42599	1,5108
1,63959	1,2463
1,53284	1,26678
1,94712	1,64183

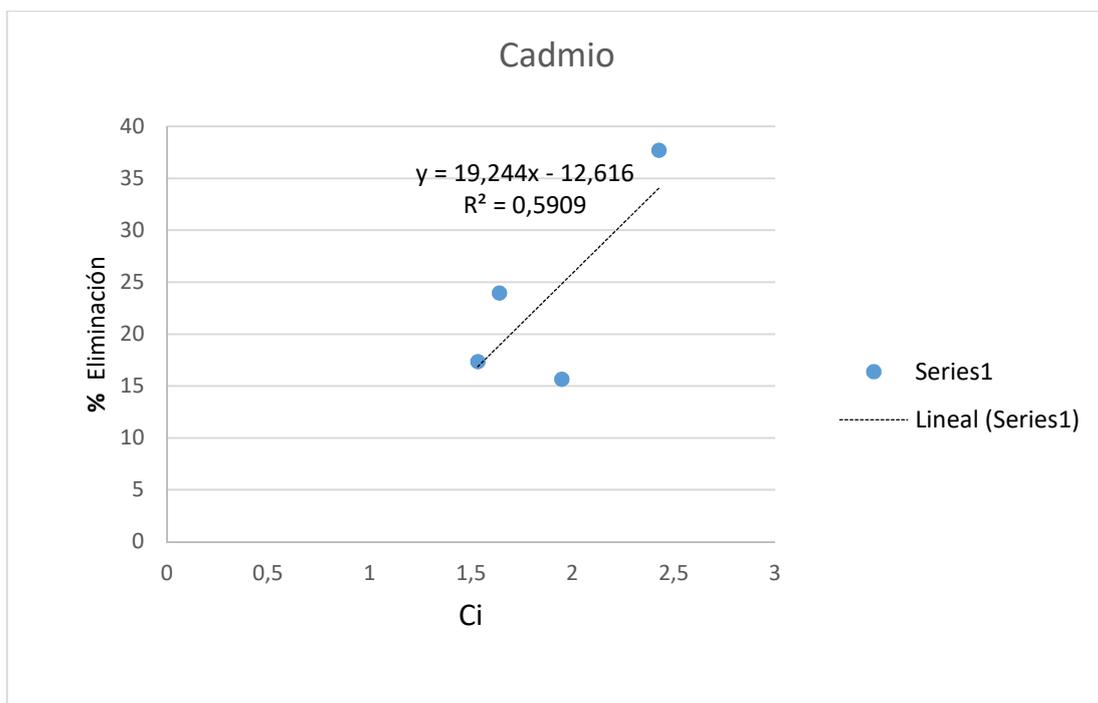


Fig.25. Gráfica representativa del Cadmio.

Ahora procedemos a la representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich y Temkin con los datos ya obtenidos anteriormente.

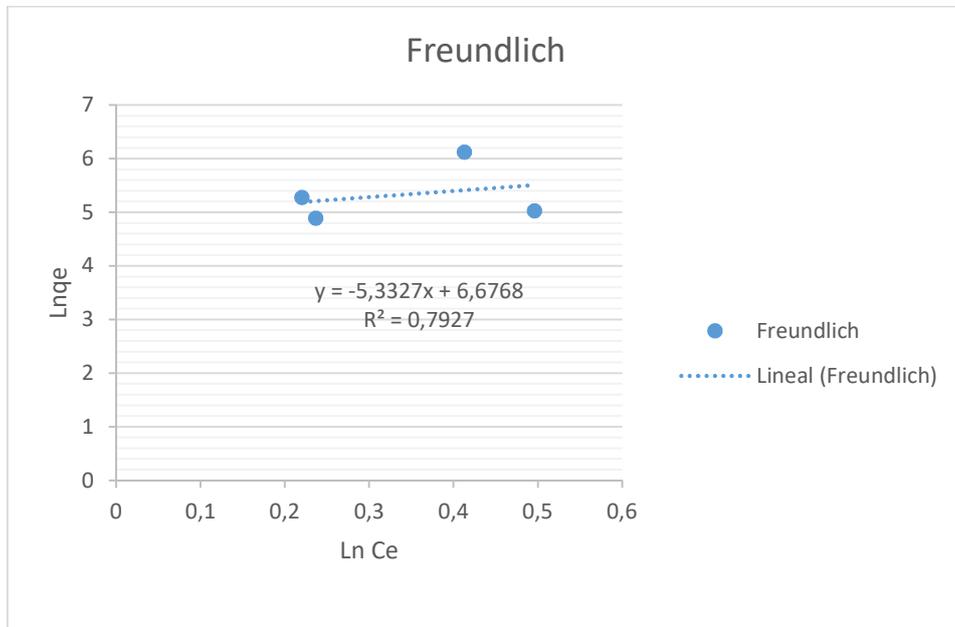


Fig.26. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cadmio según Freundlich.

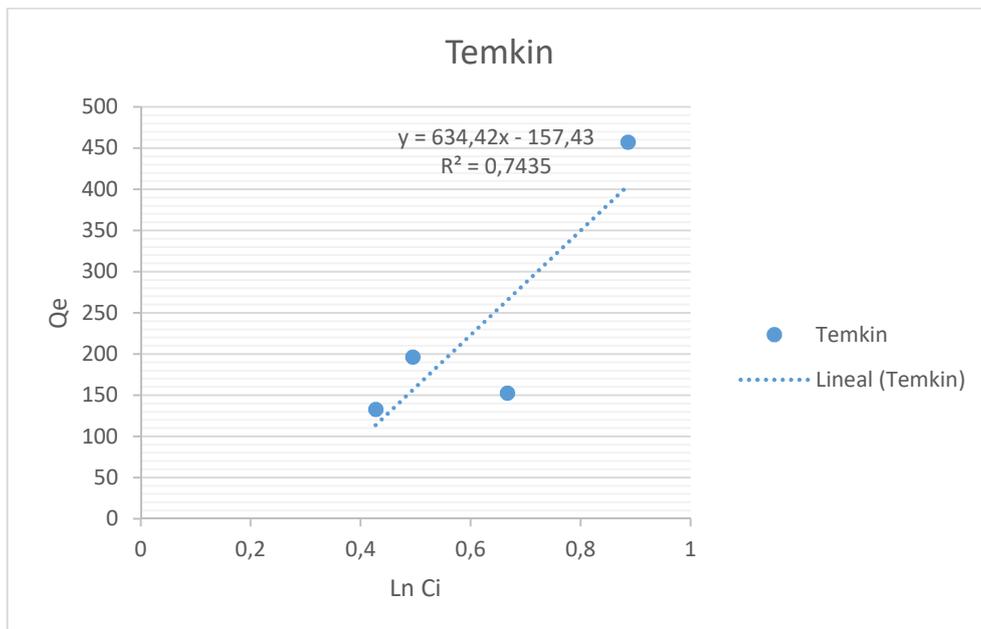


Fig.27. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cadmio según Temkin.

Tabla.6. Concentración de cadmio en microplástico B.

Concentración inicial con MP B (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP B (mg/l)
0,853	0,722
2,426	2,233
1,533	0,62
1,947	1,878

Con los datos obtenidos de la concentración de cadmio en microplástico B no tenemos resultados válidos ya que tenemos resultados negativos y los resultados no se ajustan a un análisis aceptable por lo que tampoco podremos hacer una representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich, Langmuir y Temkin.

COBRE

Para el cobre hemos obtenidos valores válidos de concentración para el microplástico A, B y C.

Tabla.7. Concentración de cobre en microplástico A.

Concentración inicial con MP A (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP A (mg/l)
1,78	1,006
1,524	1,124
1,642	1,277

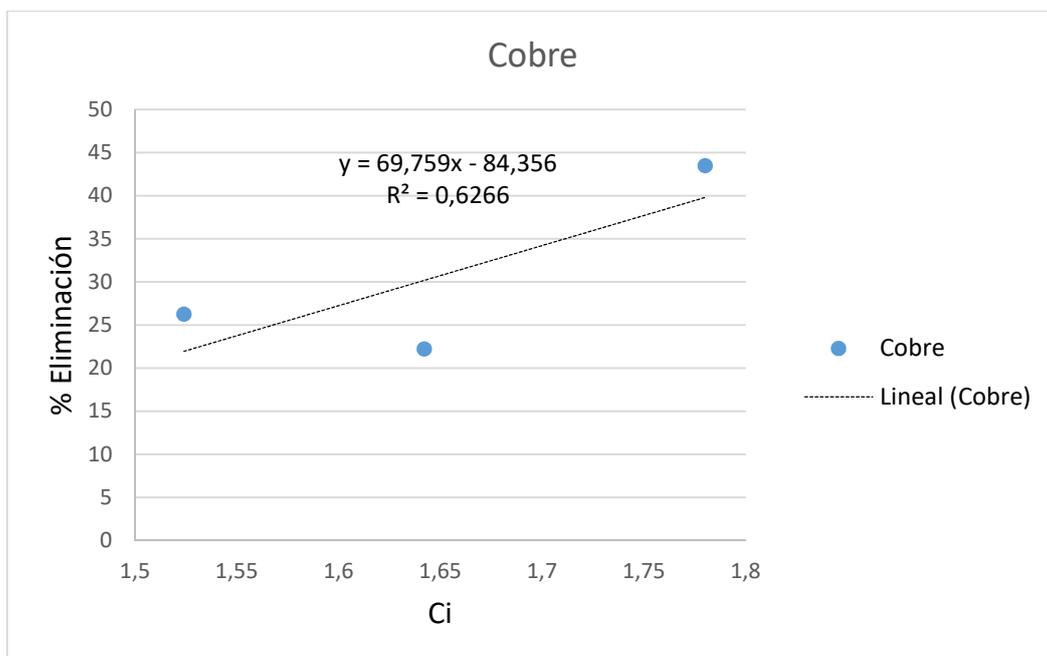


Fig.28. Gráfica representativa del Cobre.

Ahora procedemos a la representación gráfica de isoterma linealizada según Langmuir con los datos ya obtenidos anteriormente ya que es el único que obtendremos una representación válida.

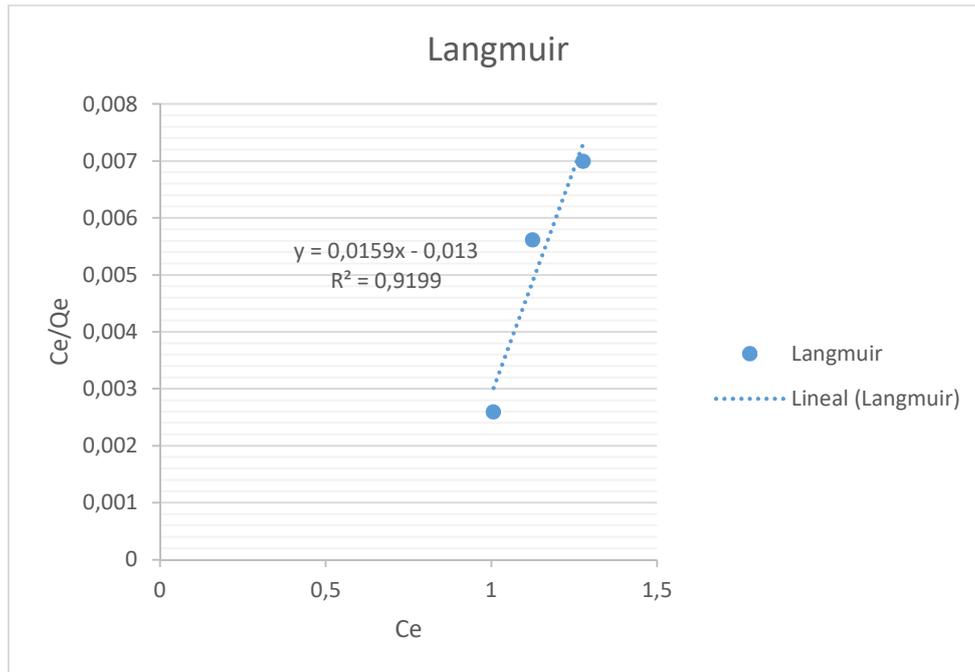


Fig.29. Gráfica representa la isoterma linealizada del Cobre según Langmuir.

Tabla.8. Concentración de cobre en microplástico B.

Concentración inicial con MP B (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP B (mg/l)
0,644	0,457
1,78	0,1506
1,524	0,757
1,642	1,498

Con los datos obtenidos de la concentración de cobre en microplástico B no tenemos resultados válidos ya que tenemos resultados negativos y los resultados no se ajustan a un análisis aceptable por lo que tampoco podremos hacer una representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich, Langmuir y Temkin.

Tabla.9. Concentración de cobre en microplástico C.

Concentración inicial con MP C (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP C (mg/l)
1,2007	1,004
1,78	1,398
1,524	1,52
1,642	1,613

Con los datos obtenidos de la concentración de cobre en microplástico C no tenemos resultados válidos ya que tenemos resultados negativos y los resultados no se ajustan a un análisis aceptable por lo que tampoco podremos hacer una representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich, Langmuir y Temkin.

NÍQUEL

Para el níquel solo hemos obtenidos valores válidos de concentración para el microplástico A.

Tabla.10. Concentración de níquel en microplástico A.

Concentración inicial con MP A (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP A (mg/l)
0,41011	0,34
0,794	0,456
0,378	0,24
0,61	0,386

Con los datos obtenidos de la concentración de níquel en microplástico A no tenemos resultados válidos ya que tenemos resultados negativos y los resultados no se ajustan a un análisis aceptable por lo que tampoco podremos hacer una representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich, Langmuir y Temkin.

PLOMO

Para el plomo solo hemos obtenidos valores válidos de concentración para el microplástico A.

Tabla.11. Concentración de plomo en microplástico A.

Concentración inicial con MP A (mg/l)	Concentración en equilibrio con MP A (mg/l)
0,251	0,231
0,253	0,249
0,322	0,306
0,3025	0,299

Con los datos obtenidos de la concentración de plomo en microplástico A no tenemos resultados válidos ya que tenemos resultados negativos y los resultados no se ajustan a un análisis aceptable por lo que tampoco podremos hacer una representación gráfica de isoterma linealizada según Freundlich, Langmuir y Temkin.

6. CONCLUSIONES.

Se ha llevado a cabo el estudio y análisis de los microplásticos contenidos en cuatro limpiadores faciales comerciales, con objeto de examinar sus características físicas y químicas, así como su toxicidad para el medio ambiente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, podemos extraer las siguientes conclusiones para el presente Trabajo Fin de Grado:

- Se presenta una gran variabilidad de tamaños para cada uno de los microplásticos estudiados en los cuatro limpiadores faciales, encontrándose las muestras analizadas en tamaños medios entre 70 y 190 μm , siempre inferiores a los encontrados en otros estudios similares.
- La presencia de polietileno como constituyente de los microplásticos incluidos en los limpiadores faciales analizados, con una densidad específica inferior a 1, hará que estos floten en la columna de agua, provocando un mayor impacto en los organismos planctónicos por su mayor biodisponibilidad.
- El amplio rango de tamaños y formas detectadas hace que estos microplásticos estén bastante disponibles para los primeros organismos más pequeños de la cadena trófica.
- Únicamente la muestra de la marca A presentó valores de toxicidad mayor por encima de lo establecido en nuestro Decreto 16/1999 de vertidos industriales al alcantarillado, debido a la presencia de titanio en su composición. Las muestras B, C y D presentan unos valores no válidos para su estudio por lo que no podemos tener una buena referencia para una conclusión correcta.
- La adsorción de metales pesados en agua destilada varió de 0% a un máximo de 50,15% para Ni (II) en microplástico B. El estado de oxidación de polietileno en él podría ser responsable de la mayor capacidad de adsorción de este microplástico de metales pesados cargados positivamente, en comparación con las otras tres marcas.
- En relación a la adsorción de cada metal pesado en cada microplástico, el cadmio presentó valores positivos solamente en el microplástico A al igual que el cobre mientras que los demás metales pesados no presentaron resultados válidos en los microplásticos por mala adsorción de estos en cantidades reducidas.
- Por lo que se puede decir que el microplástico A es el que mayor adsorción recibe de estos metales y este hecho se puede deber a que presenta el mayor volumen de entre ellos con una media máxima de $4,7 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2.151 \text{ m}^2/\text{g}$ para el gel limpiador A.
- La legislación deberá adaptarse a este nuevo contaminante y regular su uso, tamaño y composición, para minimizar los impactos sobre el ecosistema y la cadena trófica.

7. BIBLIOGRAFÍA.

Universidad Politécnica de Cartagena. Disponible en www.upct.es/sait
Consulta: el 05/07/2016.

Plastics Europe (2013). *Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery in Europe*; Plastics Europe, Association of Plastic. Manufacturers: Brussels.

Plastics Europe (2015). *Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery in Europe*; Plastics Europe, Association of Plastic. Manufacturers: Brussels.

Andrady, A.L., (2011). *Microplastics in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin, 62, 1596-1605.

Andrady, A.L., (2011). *Microplastics in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin, 62, 1596-1605
Brown, M.A., et al., (2011). *Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks*. Environmental Science & Technology, 45, 21, 9175-9179.

Fossi, M.C., et al. (2012). *Are baleen whales exposed to the threat of microplastics? A case study of the Mediterranean fin whale (Balaenoptera physalus)*. Marine Pollution Bulletin, 11, 2374-79.

Lebreton, L.C.-M., et al., (2012). *Numerical modeling of floating debris in the world's oceans*. Marine Pollution Bulletin, 64, 653-661.

GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) Working Group 40, 'Sources, fate and effects of micro-plastics in the marine environment – a global assessment'. www.gesamp.org/work-programme/workgroups/working-group-40 Consulta: el 05/07/2016.

GPML (Global Partnership on Marine Litter), <http://www.gpa.unep.org/index.php/global-partnership-on-marine-litter>.
Consulta: el 05/07/2016.

Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. O.M. Lönnstedt, P. Eklöv. Science. 3 June 2016
<http://science.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaf8697>
Consulta: el 05/07/2016.

Ashton, K., Holmes, L., Turner, A., (2010). *Association of metals with plastic production pellets in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin 60, 2050–2055.

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.

Claessens, M.; Van-Cauwenberghe, Lisbeth.; Vandegehuchte, M. and Janssen C. (2013) *New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms*. Marine Pollution Bulletin 70 227–233.

Cauwenbergue, L.; Vanreusel, A.; Mees, J and Janssen, C. (2013) *Microplastics pollution in deep-sea sediments*. Environmental Pollution 182 495e499.

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.

J. Bayo, G. Esteban, J. Castillo, The use of native and protonated grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.) for cadmium (II) biosorption: equilibrium and kinetic modelling, Environ Technol., doi: 10.1080/09593330.2011.592227.

J. Bayo, Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (*Citrus paradisi* L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II). Chemical Engineering Journal 191 (2012) 278-287.

Gregg, S., and K. Sing. Adsorbtsiia, udel'naia poverkhnost', poristost'. Moscow, 1970. (Translated from English.)
Kouzov, P. A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylei i izmel'chennykh materialov, 2nd ed. Leningrad, 1974.

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.

Derraik, J., (2002). *The pollution of the marine environment by plastic debris: areview*. 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 1a13.

Wright, S.; Thompson, R. and Galloway, T. (2013). *The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review*. Environmental Pollution. 178, 483e492.

Xiaoyan, M.; Xiaochang, W.; Huu, N.; Wenshan. G.; Maoni, W and NA. W. (2014). *Science of the total environment*. 468-469. 1-11.

Fendall, L and Sewell, Mary. (2009). *Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers*. Marine Pollution Bulletin 58 1225–1228.