



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

---

VARIABILIDAD EN LA  
ELIMINACIÓN DE METALES  
PESADOS DEBIDO A  
CONTAMINACIÓN POR  
MICROPLÁSTICOS

---

Proyecto fin de grado: Ingeniería civil



CURSO 2015-2016  
JOSÉ ÁNGEL MUÑOZ CAVA

Director: FRANCISCO JAVIER BAYO BERNAL

## Agradecimientos.

Ante todo, me gustaría dedicar este proyecto en memoria de mi padre recientemente fallecido y que gracias a él he podido estudiar a lo largo de estos últimos años.

Ante un proyecto relacionado con un tema tan específico y poco estudiado como son los microplásticos el mayor agradecimiento es para Javier Bayo, que ha defendido problemas con respecto al vertido de plásticos, por estar siempre con la mayor disponibilidad y con la mejor actitud en todas las etapas de la realización del proyecto tanto en el laboratorio como a la hora de transmitir los resultados.

Por otra parte, agradecer a la Universidad (UPCT) por prestar todos sus laboratorios necesarios para llevar a cabo los diversos estudios. Y agradecer también a Magdalena por estar disponible para realizar los diferentes ensayos en los laboratorios del SAIT.

También agradecer a toda mi familia por preocuparse en todo momento y en especial a mis padres y mi hermana por haberme apoyado y llevado en volandas hasta el fin de un ciclo como significa un proyecto fin de grado.

Por último, agradecer a mis amigos y compañeros que también han ayudado a seguir en algunos momentos más difíciles.

Por todo esto muchas gracias a todos.

## Índice.

Agradecimientos.....	1
Índice de figuras. ....	3
Índice de tablas.....	3
Abstract. ....	5
1. Objetivos.....	6
2. Antecedentes bibliográficos. ....	7
2.1. Contextualización.....	7
2.2. ¿Qué es un microplástico?.....	9
2.3. Polímeros plásticos. ....	11
2.3.1. Polietileno. ....	11
2.3.2. Características fundamentales de los polímeros. ....	13
2.4. Importancia en el medio ambiente (efectos). ....	14
2.4.1. Impacto en el medio marino.....	14
2.4.2. Efectos sobre la biota.....	15
2.4 Grado en el que afectan los microplásticos con respecto a su toxicidad y biodisponibilidad.....	17
2.5. Características de los metales pesados. ....	19
2.6. Políticas.....	20
3. Material y método.....	25
3.1. Composición química de las muestras.....	26
3.2. Extracción de los microplásticos.....	28
3.3. Valoración de la concentración de microplásticos por cada 100 ml de cada crema.....	30
3.4. Aplicación de técnicas analíticas: Mastersizer LF.....	31
3.4.1. Equipamiento. ....	31
3.5. Adsorción de microplásticos.....	33
3.5.1. Creación solución madre.....	33
3.5.2. Adsorción en presencia de agua destilada.....	34
3.5.3. Adsorción en presencia de aguas residuales. ....	37
3.5.3. Aplicación de técnica analítica útil a la adsorción: Espectrometría de masas de plasma. ....	37
3.5.3.1. Equipamiento. ....	37
4. Resultados y discusión.....	39

4.2. Mastersizer 2000. ....	40
4.2. Adsorción. ....	48
4.2.1. Comportamiento de la adsorción de metales ante distintos adsorbentes. .	50
4.2.2. Caso práctico de adsorción. ....	51
5. Conclusiones. ....	58
6. Bibliografía. ....	60

## Índice de tablas.

Tabla.1. Metales pesados tipo. ....	34
Tabla.2. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPA. ....	42
Tabla.3. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPB. ....	43
Tabla.4. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPC. ....	44
Tabla.5. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPD. ....	46
Tabla.6. Adsorbentes sintéticos. ....	51

## Índice de figuras.

Fig.1. 2014 World production of plastics materials. (plastics europe). ....	7
Fig.2. European plastics demand by country (plastics europe) ....	8
Fig.3. European plastics demand by segment and polymer type 2014. (Plastics europe)	8
Fig.4. Diferencias microplásticos primarios y secundarios (Estrategias Marinas de España) .....	9
Fig.5. Estructura polietileno a baja presión (Alta densidad). Fuente: Seymour and Carraher (2002) .....	11
Fig.6. Estructura polietileno a alta presión (Baja densidad). Fuente: <a href="http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com">tecnologiadelosplasticos.blogspot.com</a> .....	12
Fig.7. Declaración de Lanzarote (21 de junio 2016). Fuente: Universidad de las Palmas de Gran Canarias. (ulpgc) .....	21
Fig.8. Muestras de cosméticos a analizar. ....	26
Fig.9. Dilución crema cosmética en agua caliente. ....	28
Fig.10. Tamizado muestras. ....	29
Fig.11. Horno de secado. ....	29
Fig.13. Instrumento de pesaje. ....	30

Fig.14. Mastersizer 2000 LF de Malvern Instruments. ....	31
Fig.15. Matraz aforado. ....	34
Fig.16. Pesaje de microplásticos.....	35
Fig.17. Muestras en el agitador.....	35
Fig.18. Extracciones de muestras. Fig.19. Filtros, retención de los microplásticos. ...	35
Fig.20. Gradilla con los tubos de ensayo. ....	36
Fig.21. Variabilidad de microplásticos. Imagen: Microplásticos recolectados en las playas de Hawaii (NOAA Marine debris Program) .....	39
Fig.22. Imágenes SEM virgen y ovoide (K.Ashton et al.,2009) .....	41
Fig.22. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPA. ....	42
Fig.23. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPB. ....	44
Fig.24. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPC. ....	45
Fig.25. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPD. ....	46
Fig.26. Diferentes procesos de sorción. Fuente:(Appelo y Postma, 1993)	
Fig.27. Esquema proceso adsorción.....	49
Fig.28. Gráfico adsorción Agua destilada MPA.....	52
Fig.29. Gráfico adsorción Agua Residual MPA.....	53
Fig.30. Gráfico adsorción Agua destilada MPB.....	54
Fig.31. Gráfico adsorción Agua residual MPB.....	55
Fig.32. Gráfico adsorción Agua destilada MPC.....	56

## Abstract.

Abordamos el tema de los microplásticos contenidos en las cremas cosméticas, en un estudio que tiene como fin el comportamiento de esos microplásticos en presencia de aguas residuales. Estos pueden producir procesos de adsorción de posibles metales pesados contenidos en dichas aguas, pudiendo ser una vía de conducción de las mismas hasta diversos seres vivos llegando incluso a mamíferos de grandes dimensiones.

Estos tipos de microplásticos se han incrementado en los últimos años, ya que las empresas de cosméticos han podido rebajar costes gracias al bajo precio de los plásticos. Anteriormente eran utilizados como exfoliantes, materias primas naturales, del tipo de huesos o cáscaras de frutas. Ante el desorbitado vertido de microplásticos es bastante evidente que tendremos que volver a utilizar dichas materias primas u otras que no dañen el medio.

En dichas empresas cosméticas los microplásticos son alterados con aditivos para “mejorar” sus propiedades iniciales, lo que conlleva un cambio en sus propiedades y un incremento de las posibles afecciones al medio. Gracias a estos aditivos en la mayoría químicos y al pequeño tamaño de los microplásticos lo hacen un material altamente peligroso para los seres que en un futuro puedan ingerirlo e incluirlo en la cadena alimentaria de un medio marino cada vez más vulnerable.

Podemos también de una posible afección a nuestro organismo, al ser humano, y es que es evidente que puede circular por nuestras aguas o incluso ingerir alimentos que previamente lo hayan ingerido. No es un problema fácil de eliminar ya que el pequeño tamaño de los microplásticos hace casi imposible una buena filtración de aguas.

El estudio se ha enfocado principalmente en el análisis de cuatro muestras de cremas cosméticas que pueden ser encontradas con facilidad en cualquier armario de una familia cualquiera. Estas cremas han sido sometidas principalmente a dos estudios bien diferenciados.

Por un lado, se enfoca al análisis del tamaño de los microplásticos encontrados en las muestras, y se hace mediante un ensayo con el dispositivo Mastersizer. Éste nos ofrecerá datos concretos de distribución de tamaños, áreas superficiales, etc. Que nos harán de guía para hacernos una idea de la facilidad de adsorción de las diferentes muestras.

Por el otro lado se ha realizado un análisis mediante la espectrometría de masas de plasma de diferentes muestras de microplásticos en contacto tanto con aguas destiladas con alta concentración de metales pesados, como con aguas residuales. Estos análisis nos ofrecerán datos de adsorciones de metales pesados en los mencionados microplásticos.

A continuación, se explica lo expuesto en este breve resumen, profundizando en cada tema y llegando a diversas conclusiones de los diversos ensayos.

## 1. Objetivos.

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de la capacidad de adsorción que diferentes microplásticos contenidos en distintas cremas de limpieza facial tienen para retener metales pesados, tanto en agua destilada como en efluentes reales.

De una forma más concreta, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1. Proporcionar una visión generalizada del impacto que están causando los diferentes microplásticos en el medio ambiente.
2. Determinar la distribución media de tamaños y superficie específica de los microplásticos mediante dispositivo Mastersizer 2000.
3. Hacer una valoración general del contenido en peso de microplásticos en cada crema de estudio.
4. Adsorción de metales pesados por parte de los microplásticos en presencia de agua destilada.
5. Adsorción de metales pesados por parte de los microplásticos en presencia de aguas residuales.
6. Comparaciones de comportamiento de adsorción entre las mencionadas aguas.

## 2. Antecedentes bibliográficos.

### 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).

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.

Podemos hacernos una idea de la importancia mundial de los plásticos y el volumen de negocio que esto mueve.

A nivel europeo con datos del pasado año 2015 registró una empleabilidad directa de 1,48 millones de empleados con más de 62.000 empresas relacionadas al mismo, aportando unos 27 billones de euros a las finanzas públicas a nivel europeo. Con estos datos de las empresas destinadas al tratado de los plásticos se contabilizó un total de 7,7 millones de toneladas de residuos plásticos.

Un dato curioso que se puede extrapolar de diversos artículos a nivel europeo y mundial (plastics europe) es que la producción de plásticos en los últimos años ha seguido una dinámica estable sin producirse grandes aumentos sino manteniéndose estable en la unión europea. Sin embargo, a nivel mundial se puede observar que la producción de plásticos aumenta progresivamente a lo largo de los años. Esto puede ser debido a las fuertes medidas tomadas por la unión europea para frenar la fuerte contaminación. Por ejemplo, ya vemos como en la mayor parte de las cadenas de comercios es necesario comprar las bolsas de plástico y ofrecen una serie de alternativas, para reducir su consumo.

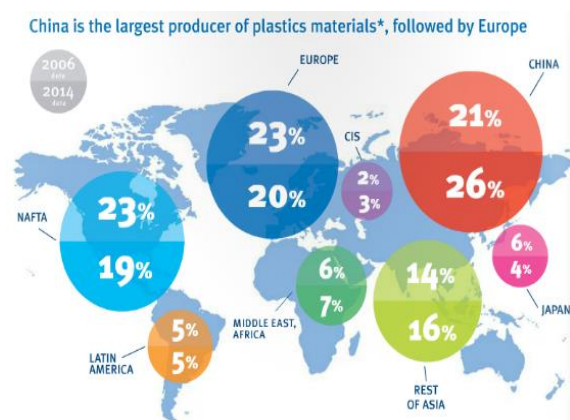


Fig.1. 2014 World production of plastics materials. (plastics europe).



Centrándonos en Europa vemos cómo se puede concretar que los dos tercios de la demanda de plásticos está concentrada en 5 países. Por orden de producción encontramos Alemania (24,9%), Italia (14,3%), Francia (9,6%), Reino Unido (7,7%) y España (7,4%).

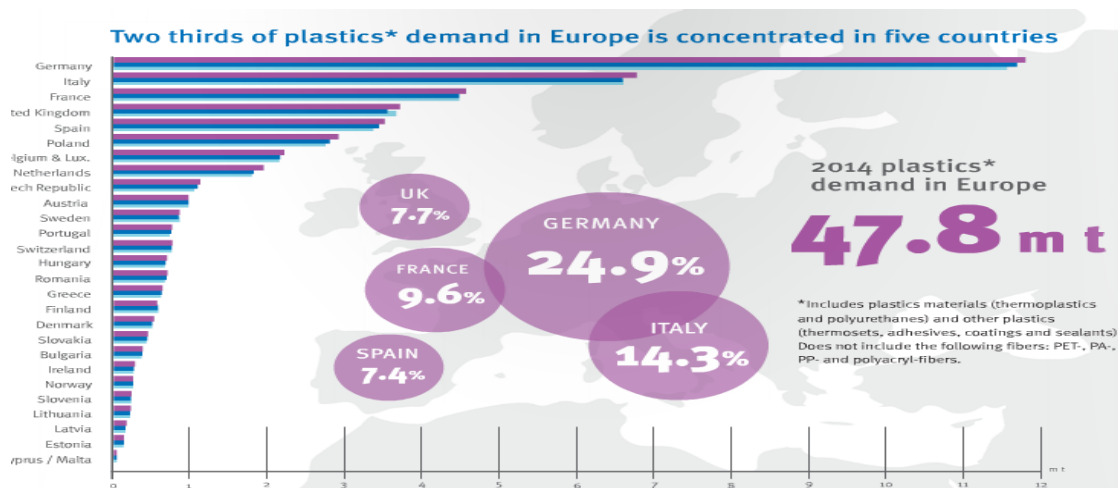


Fig.2. European plastics demand by country (plastics europe)

El Programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas señaló en 2015 a los **microplásticos** como el mayor contaminante actual en los océanos. Se calcula que en el mar hay casi 300 mil toneladas de pedazos de plástico y se han encontrado en los estómagos de más de 600 especies marinas.

Haciendo una pequeña valoración encontramos la demanda de cada tipo de plástico con relación al fin en el que van a ser utilizados. De forma gráfica y gracias a los estudios ofrecidos por plastics europe en un estudio de 2014 se aprecia como el polietileno y el polipropileno son de los plásticos más usados sobre todo en temas de envasado y construcción.

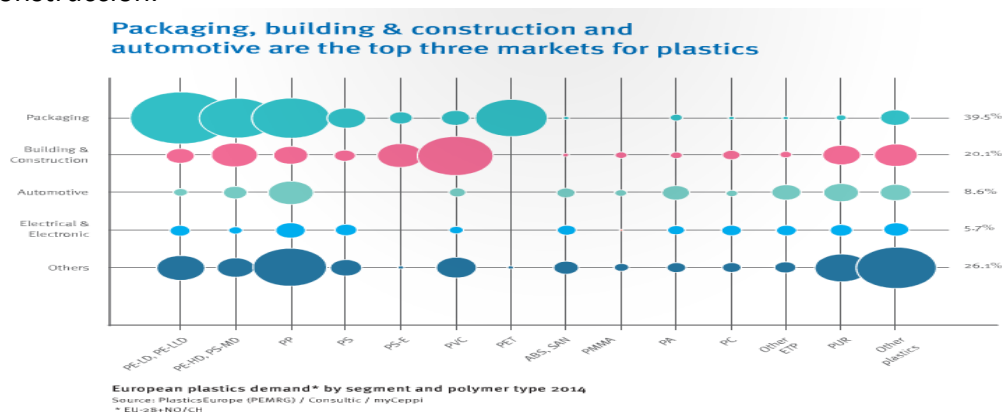


Fig.3. European plastics demand by segment and polymer type 2014. (Plastics europe)

## 2.2. ¿Qué es un microplástico?

Los microplásticos es un término relativamente reciente incorporado a nuestros diccionarios a principios de este siglo. Con este término podemos designar a las pequeñas partículas de polímeros con un límite superior hasta 5 mm (Barnes et al.,2009). Dentro de esta tipología extensa de polímeros plásticos los más comunes son el polietileno, poliestireno, polipropileno, etc.

En la actualidad este problema como se ha dicho anteriormente es un problema en auge, y cada vez se está investigando y sabiendo más sobre él. Con estos avances se puede hacer una clasificación más exhaustiva acerca de los microplásticos, dividiéndolos en:

- **Microplásticos primarios:** Son por lo general partículas plásticas que han sido creados para formar un tamaño microscópico, destinados al uso directo en cremas faciales y cosméticos (zitko and hanlon., 1991). También son comúnmente usados en chorros de aire de recubrimiento (Gregory,1996) además de utilizados en la medicina moderna (Petel et al.,2009) La mayor parte de los microplásticos primarios presentes en el medio ambiente provienen de productos industriales y domésticos. (Betts, 2008; Moore, 2008)
- **Microplásticos secundarios:** Son fragmentos de plásticos derivados de la descomposición de grandes escombros de plástico. Con el tiempo la acción de los procesos físicos, biológicos y químicos puede reducir la integridad estructural de los desechos plásticos dando lugar a su fragmentación (browne et al., 2007). Estos desechos dependen de factores externos que pueden condicionar su degradación como la radiación ultravioleta que oxida la matriz del polímero por lo que este se disgregará más rápidamente pero no desaparecerá. (Ryan., 2009 y Thompson., 2004)



**Fig.4. Diferencias microplásticos primarios y secundarios (Estrategias Marinas de España)**

Con esto podemos evidenciar que este tipo de contaminación puede provenir de diversas fuentes, por lo que va a ser muy difícil establecer controles y técnicas para poder eliminarlo, siendo ya difícil poder tenerlo controlado. Hoy en día muchas empresas de cosméticos han decidido cambiar estos microplásticos por ingredientes naturales como cascara de almendra, harina de avena o piedra pómez entre otros (Derraik., 2002, Fendall y Sewell., 2009).

Vemos como esta nueva tecnología ha aparecido de forma rápida y “repentina” sin poder generar las soluciones adecuadas para poder tratarlos con los medios actuales de retención debidos a su pequeño tamaño, llegando a convertirse en la actualidad en un contaminante predominante en el medio marino.

Se está poniendo de manifiesto que es un problema mayor y que está teniendo repercusiones a gran escala. En los últimos meses y gracias a una noticia ofrecida por la vanguardia se ha sabido que en 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.

<http://www.lavanguardia.com/natural/20160104/301189349183/prohibicion-microperlas-plastico-cosmeticos-contaminacion-estados-unidos.html>

## 2.3. Polímeros plásticos.

### 2.3.1. Polietileno.

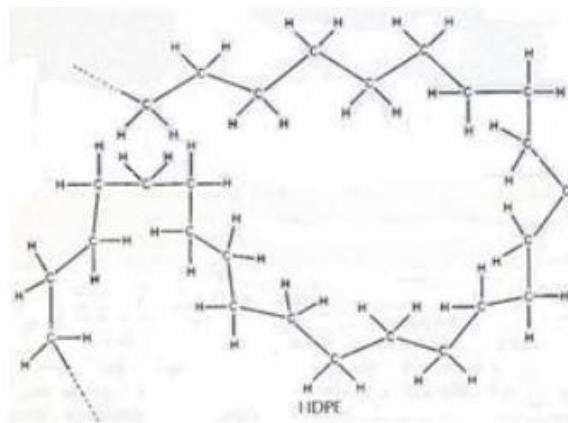
Los plásticos vertidos pueden ser de diferente naturaleza, pero en nuestro caso de estudio los microplásticos extraídos de las cremas cosméticas tienen su origen principal en el polietileno al ser el polímero más presente en la vida diaria.

Podemos estudiarlo como la molécula primaria de polietileno que nos dará una idea de su composición y los posibles efectos que puede albergar en nuestro estudio.

El origen de este polímero es proveniente del petróleo crudo que a partir de su calentamiento emite etileno. En la fábrica el etileno extraído ya puede ser transformado en polietileno. El polietileno en sí es la composición de muchas partes del etileno formando bloques, disponiéndose estos bloques en una especie de cuerdas formando ramales.

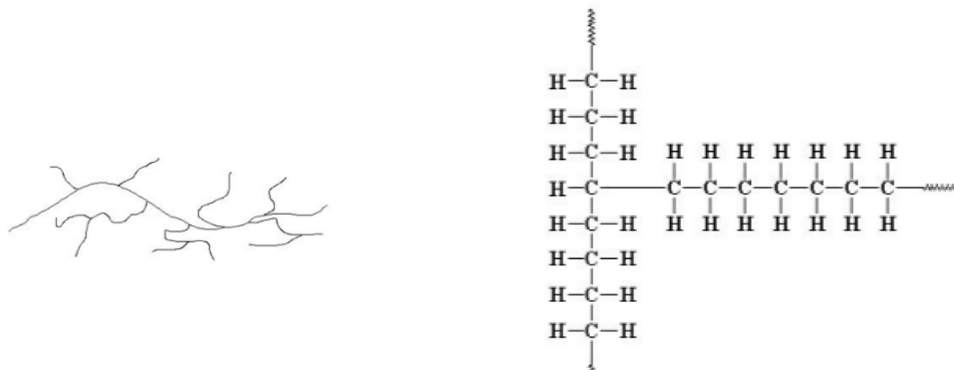
Desde la misma producción ya se le puede dar las características que se crean convenientes para el posterior aprovechamiento de los mismos en las cremas cosméticas. Es en este punto donde se le da el grado firmeza o elasticidad requerido o lo que es lo mismo se modifica su densidad y su fluidez. Este es un punto importante que repercutirá en el futuro del vertido del microplástico ya que según su densidad se podrá eliminar más fácilmente o si no es posible su eliminación podrá ser consecuentemente más fácil o difícil de ingerir por seres vivos según su disposición. La densidad dependerá de la cantidad de presión que se aplique durante su producción con las consiguientes distribuciones:

- Polietileno a baja presión: El resultado será una alta densidad del mismo (ramas robustas y duras).



**Fig.5. Estructura polietileno a baja presión (Alta densidad). Fuente: Seymour and Carraher (2002)**

- Polietileno a alta presión: El resultado será una baja densidad del mismo (Entrecruzamiento de ramas).



**Fig.6. Estructura polietileno a alta presión (Baja densidad).** Fuente: [tecnologiadelosplasticos.blogspot.com](http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com)

Ya en la práctica, se comercializa con las diferentes densidades de los polietilenos pudiendo definirse como:

- LDPE: Polietileno de baja densidad:

Es el polietileno por excelencia, el más antiguo. Presenta buenas características de suavidad, dureza y flexibilidad, lo que lo lleva a ser utilizado en artículos que precisen resistencia y flexibilidad. Como se ha comentado anteriormente es un polímero ramificado que presenta ramas de secuencias de polietileno en diferentes puntos de ramificación dispuestos irregularmente y espaciados a lo largo de la cadena.



- HDPE: Polietileno de alta densidad:

Este tipo de polietileno presenta alto grado de dureza y flexibilidad. Es una molécula de cadena lineal que es formada por átomos de carbono concatenadas unidos mediante enlaces covalentes, presentando una distancia entre átomos de 1.54 Angstroms y formando ángulos de enlace tetraédrico en su unión.



- LLDPE: Una mezcla de los dos tipos:

Este tipo de polietileno suele poder utilizarse en todo. Aúna las propiedades de los dos anteriores haciéndolo flexible y rígido. Suele estar enfocado a productos de mayor tamaño por su extrema dureza y ser prácticamente inflexible.

### 2.3.2. Características fundamentales de los polímeros.

Temperatura de transición vítrea (Tg): A partir de alcanzar esta temperatura el polímero adquiere propiedades características del vidrio. Cada polímero se le asocia una temperatura vítrea, en la que si el polímero se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea se vuelve rígido y quebradizo. Es responsabilidad del fabricante enfriarlo por encima o por debajo según el uso que se le quiera dar.

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

Viscosidad: Mide la resistencia al flujo, siendo el resultado cooperativo entre segmentos de polímero en estado líquido y encontrándose limitado por el entrecruzamiento de cadenas, las fuerzas intermoleculares, la presencia de agentes refuerzo y por enlaces cruzados.

Tacticidad: Es simplemente la forma en la que se encuentran dispuestos los grupos pendientes a lo largo de una cadena polimérica.

Flexibilidad: Centrándonos en los polímeros amorfos, más allá del estado vítreo, va a depender de un tipo determinado de movimiento de flexión de los segmentos de las cadenas del polímero. Cuando nos encontremos ante muchos grupos de metileno (CH<sub>2</sub>) o átomos de oxígeno entre los grupos rigidizantes de la cadena se puede presentar un aumento de la flexibilidad. Por el contrario, si se presentan grupos como p-fenileno, amida, sulfona o carbonilo en las estructuras del polímero esta flexibilidad disminuirá.

Cristalinidad: La estructura de un polímero si este sigue una disposición regular, se empaquetará en forma de cristales. A medida que se alteren la rugosidad constituyente del polímero irá afectándose a su constitución de forma negativa.

A medida que aumenta la cristalinidad en un polímero vemos que se pueden dar las siguientes circunstancias:

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

Resistencia: Hablando de polímeros podemos encontrar diferentes clases de resistencias como:

- Resistencia a la tracción: Éste resistirá a la tracción ante presencia de fuerzas axiales que tiendan a alargarlo.
- Resistencia a la compresión: Éste resistirá a la compresión ante presencia de fuerzas que tiendan a compactarlo.
- Resistencia a la flexión: Tendrán resistencia a flexión si son capaces de soportar cargas que provoquen movimientos flectores en su sección transversal.

## 2.4. Importancia en el medio ambiente (efectos).

### 2.4.1. Impacto en el medio marino.

Vivimos en una época en la que es evidente que los microplásticos están teniendo una tendencia creciente en generarse con su correspondiente impacto biológico y contaminante en organismos del medio marino que en este momento es emergente y todavía no se conoce a ciencia cierta hasta dónde puede llegar.

Con los estudios realizados hasta el momento se está evidenciando que estos microplásticos representan una amenaza para la biota (Medioambiente). Gracias a su tamaño relativamente minúsculo estos pueden afectar a un amplio rango de organismos marinos, mediante su ingesta directa o a través de la cadena trófica (Barnes;2009, Fendall and sewell, 2009).

Centrándonos en la ingesta de microplásticos por el medio, presenta un desafío para el ser humano entender cómo se comporta ya que es un problema reciente como ya se ha comentado. En la última década se han intensificado los estudios lo que está reportando datos importantes y curiosos que hay que analizar detenidamente. Uno de estos y de gran importancia es que los microplásticos se transmiten a lo largo de la cadena trófica natural del medio marino.

En el estudio de los invertebrados entre el 32 y el 100% de los muestreados presentaban restos de microplásticos (Inhof et al., 2013). Diversos animales marinos ingirieron microplásticos, también contenido en ellos organismos pelágicos y bentónicos incluyendo pepino de mar (Graham y thompson, 2009), mejillones (Browne et al.,2008, Farrell y Nelson, 2013), Langostas (Murray y Cowie, 2011), anfípodos, gusanos marinos y percebes (Thompson et al., 2004, Browne et al., 2013, Wright et al., 2013).

Algunos invertebrados como los pepinos de mar se alimentaron de partículas plásticas que se encontraban en suspensión o en los suelos bentónicos ingiriendo un desproporcionado número de partículas de plástico (Graham y Thompson, 2009).

Con respecto al hábitats marinos de los “pelágicos” los microplásticos son ingeridos por una serie de grupos de zooplancton (Cole et al., 2013 y Setälä et al., 2014) y por peces adultos y larvas (Carpenter et al.,1972; Browne et al., 2013; Lusher et al., 2013; Rochman et al., 2013b).

Gracias a estos estudios podemos hacernos una idea de los organismos marinos que más ingesta hace de estos microplásticos incluyendo en estos zooplacton, invertebrados y larvas.

Como se puede ver, puede afectar desde seres vivos minúsculos hasta animales de grandes dimensiones. Estudios demuestran que estos microplásticos pueden ser ingeridos por casi todo tipo de organismos marinos “filtradores” como pueden ser ostras o mejillones. En estos organismos filtradores su ingesta se adhiere a la pared intestinal y por el consiguiente se puede producir una reacción dentro del tejido.

Como contraste también hay estudios que avalan la ingesta de estos microplásticos por parte de ballenas barbadas (*Eubalaena glacialis*) en peligro de extinción, estos podrían obstruir el sistema filtro-alimentador dentro de la boca de la ballena. Han podido llegar a la ballena por la saturación de los mismos en el agua de mar o porque estas ballenas se alimentan de copépodos y demás pequeños invertebrados.

Otro estudio realizado en este caso mediante la disección de *Planktivorous*”, siendo estos cogidos en el giro central del pacífico norte y mostrando evidencias de que el 35% de los peces muestreados presentaban en sus tripas restos de microplásticos. Así en una gran variedad de especies se han realizado estudios para ver si contenían microplásticos.

En la actualidad se trabaja para encontrar métodos para analizar el alcance y como estudiar a los diferentes organismos por si presentan restos de dichos microplásticos para poder hacer clasificaciones de lugares, épocas y demás características en las que más se evidencien los mismos. Una de las formas puede ser haciendo disecciones a los organismos marinos en cuestión y otra forma de captar microplásticos en los diferentes tipos de heterótrofos inceptores ha sido gracias al uso de nano esferas.

#### 2.4.2. Efectos sobre la biota.

Los efectos físicos directos de estos microplásticos además de afectar a organismos marinos pueden abarcar otro rango de especies que engloba la biota marina, como por ejemplo pájaros que viven en la superficie del agua, crustáceos, etc. Indagando encontramos diferentes artículos donde se evidencia la ingesta de dichos microplásticos por aves. Datan de los años 60 los primeros estudios de este ámbito en las aves, y presentando datos en 1982 de un estudio a las aves fulmares donde el 94% de las mismas estudiada presentaba restos de plásticos. En dichos estudios se realizaron medias ponderadas de la contención aproximada de plásticos en el organismo de las aves siendo el resultado cuanto menos sorprendente y aportando un valor de unos 34 microplásticos por individuo. En esa época y posteriormente, la dinámica ha sido bastante elevada debido probablemente al poco control que se les exigía a las empresas que trabajaban con dicha materia prima. En los últimos años esta dinámica está viviendo un descenso en cierta medida, cosa que aporta un rayo de esperanza para el futuro.

Muchas empresas y marcas defienden la utilización de plásticos en sus cosméticos basándose en la idea de que los plásticos son biológicamente inertes, pero en la mayoría de los casos a estos se le aplican algunos aditivos para mejorar sus características proporcionándoles mayor resistencia al calor, baja oxidación, etc. Estos aditivos son una preocupación ambiental haciendo el plástico incluso menos degradable, pudiendo también introducir un potencial químico severo a la biota.

Diversos estudios ecotoxicológicos en los que se indaga en el efecto que los compuestos químicos tóxicos pueden tener sobre los seres vivos están ayudando a dar un valor de cómo estos aditivos pueden ser transferidos de una partícula de plástico a un organismo, y si este hecho se realizara cual sería el impacto de estos productos químicos en el organismo.



A parte de los aditivos que de por sí puedan haberse añadido a los plásticos para modificar su estructura debemos de tener en cuenta que en el agua de mar se encuentran gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos que los plásticos pueden llegar a adsorber con un alto grado de absorción. Ejemplos de contaminantes nocivos y peligrosos para el propio ser humano, pudiendo incitar a la interrupción del sistema hormonal, cambios en la genética e incluso favorecer a la formación de células cancerígenas. Estos contaminantes pueden ser por ejemplo el pesticida DDT o el bifenilos policlorados (PCB) entre otros.

Una vez haya sido ingerido por los diferentes organismos acuáticos o aves los compuestos que ya han penetrado en la estructura del plástico, pasaran a formar parte de sus tejidos al producirse la filtración. No se sabe a ciencia cierta qué cantidad exacta puede llegar a transferirse ni la cantidad del compuesto tóxico, su persistencia y bioacumulativos, por eso se hace una estimación que va a depender del ambiente químico en el intestino del organismo y los niveles existentes de estos compuestos en el tejido.

Por todo esto es imprescindible que se siga investigando y se intente llegar a conseguir la posible separación de la carga contaminante que se le adhiere al microplástico sugiriéndole ser un vector óptimo de contaminantes.

El impacto en la biota marina es el más conocido ya que se han realizado numerosos ensayos y está prácticamente testado el daño en el mismo. Con respecto a las aguas dulces los estudios son menores, pero en los últimos años se han multiplicado ofreciendo datos factibles de especies afectadas en las mismas.

Se ha demostrado que puede llegar a ser ingerido por cinco especies de invertebrados, especies de peces amphidromous (Una especie de pez de agua dulce). En las investigaciones primarias en aguas dulces con respecto a la ingestión por una variedad de invertebrados muestra que al igual que en los estudios marinos son ingeridos por animales a través de los hábitats, gremios de alimentación, etc. (Imhof et al., 2013), también han sido hallados en los niveles más básicos del organismo y diversas comunidades microbianas que incluyen heterótrofos, autótrofos, etc. Asociados a estos microplásticos (Zettler et al.,2013).

Es posible que grandes vertebrados asociados a las aguas dulces, por ejemplo, aves acuáticas puedan ingerir los microplásticos. Por ejemplo, aves como los faisanes de collar (*Phasianus colchicus*).

## 2.4 Grado en el que afectan los microplásticos con respecto a su toxicidad y biodisponibilidad.

Anteriormente ya hemos hablado de los posibles efectos, pero podemos extraer las siguientes conclusiones sobre el factor de afección al medio de estos microplásticos, a modo de resumen:

- Tamaño: Debido a su pequeño tamaño, esto hace que sea un factor condicionante con respecto a la biodisponibilidad del microplástico acarreado con ello la disposición de los organismos tróficos inferiores.

El problema que se presenta es que gran variedad de estos organismos no tienen una noción efectiva para seleccionar las partículas que ingieren, llegando a capturar cualquier cosa en su camino que presente un tamaño adecuado (Moore, 2008).

Un ejemplo significativo y evidente de la ingesta se pone de manifiesto en un estudio de las ballenas Balaenoptera redactado por Fossi et al. 2012 en el que se explica cómo esta ballena puede engullir unos 70.000 litros de agua de una sola vez, con la consiguiente probabilidad de que ésta contenga microplásticos. Siendo esta ballena una de las mayores filtradoras en el mundo como hemos dicho anteriormente.

- Densidad: Otro factor importante que va a marcar la biodisponibilidad de las partículas en la columna del agua es la densidad. Ya tenemos una noción de cómo esta puede influir, pero podemos complementarla aún más. Sabemos que según la densidad del microplástico este flotará más o menos en una columna de agua, pues bien, este factor hará que determinados organismos ingieran un tipo de microplástico y por consiguiente los demás. Un ejemplo de ello será los planctívoros, filtradores y alimentadores de suspensión que habitan en la parte superior tendrán más facilidad de ingerir microplásticos de baja densidad.
- Abundancia: Con el aumento en la abundancia de microplásticos en el medio marino, se va a alterar su biodisponibilidad en el medio y por lo tanto la posibilidad de que un organismo se encuentre con una partícula de microplástico se incrementará.
- Color: El color puede ser un factor determinante potenciando la probabilidad de ingestión, debido a su semejanza con diferentes presas. Los colores que pueden potenciar este efecto suelen ser el marrón, el blanco y el amarillo. (Shaw y Day (1994)). Hay diferentes estudios que prueban estas teorías, por ejemplo, en estudios realizados en la zona de Niantic Bay (EEUU) en el que el pescado sólo había ingerido microplásticos blancos opacos y se ve la evidencia selectiva del

pescado ya que en el medio había las mismas similitudes de microplástico transparente (Carpenter et al., 1972)

Una vez ya consumido por los diferentes organismos estos microplásticos pueden provocar asfixias, heridas internas o externas, llagas ulcerosas, bloqueos en el aparato digestivo, falsas sensaciones de saciedad, hambre, debilidad o la muerte (Gregory, 2009; Gall y Thompson, 2015). A pesar de esto los impactos sobre la ingesta con respecto a organismos marinos son en la gran mayoría desconocidos (Wright et al., 2013; Law y Thompson, 2014), pero con las diferentes investigaciones se están confirmando sus grandes impactos.

Si hablamos con respecto al agua dulce, las evidencias de los impactos son mucho más limitadas, tanto por el número de estudios llevados a cabo como los organismos estudiados.

## 2.5. Características de los metales pesados.

Conforme ha avanzado y desarrollado la actividad industrial en los últimos años se han incrementado los problemas ambientales como se está poniendo en evidencia en el deterioro de varios ecosistemas debido a la acumulación de contaminantes peligrosos como son los metales pesados. Son bastante utilizados en diversas industrias debido a su gran capacidad tecnológica.

Aparte del más que probable daño al medio ambiente, la salud humana puede verse afectada más allá de los ya certeros riesgos que presenta para los organismos vivos. Por ejemplo, los iones de Cadmio, Cobre, Níquel se ha demostrado que pueden causar daño renal, hepático, dermatitis crónica o asma. (Frebianto J. et al.)

Muchos han sido a lo largo de los años las tecnologías empleadas para eliminar metales pesados en las aguas residuales como la precipitación, flotación, intercambio de iones, técnicas electroquímicas o procesos biológicos entre otros métodos. Pero estos métodos pueden presentar una serie de inconvenientes debido a la baja eficiencia de rendimiento sobre todo cuando es utilizada con una pequeña cantidad de metales pesados, también por la necesidad de utilizar productos químicos costosos en algunos métodos y a los problemas en la eliminación.

Por motivos como este y gracias a su simplicidad y características de alta eficiencia, incluso para cantidades reducidas de metales pesados, la adsorción encabeza la solución más recomendada. El adsorbente por excelencia es el carbón activado demostrado útil para la eliminación de metales pesados, pero en tratamiento de aguas residuales no es del todo factible por su elevado precio y el costo asociado a la regeneración como resultado del alto grado de pérdidas en el proceso real.

## 2.6. Políticas

De unos años atrás no se tomaba en cuenta el impacto que podrían producir los microplásticos a los diferentes ecosistemas, pero con el paso del tiempo y tras diversos estudios se han incrementado las instituciones y políticas para paliar estos problemas con los microplásticos.

El mayor conocimiento con respecto a las aguas marinas, tanto de su expansión como de los impactos de los microplásticos frente a las aguas dulces. Reflejándose esto en que la mayoría de políticas de interés han sido dirigidas a la gestión de los sistemas marinos, aun así, son escasos.

Las iniciativas tomadas con respecto a los sistemas marinos se enfocan en alcanzar los siguientes objetivos:

- 1) Composición y la presencia de impactos.
- 2) Prevención de nuevas entradas de microplásticos o reducción de las cantidades totales en el ambiente.

Los esfuerzos por países punteros por dar soluciones a los diferentes problemas se ponen de manifiesto por ejemplo en Estados Unidos con la creación de la llamada "US Interagency Marine Debris Coordinating Committee (IMDCC), con apoyo de actividades nacionales e internacionales de recolección de desechos marinos y con las premisas ofrecidas por (EPA, 2013) que recomienda dar prioridad a las investigaciones sobre estos temas, la utilización de técnicas de monitorización, programas de educación y acciones reguladoras.

A nivel europeo, la European Commission's Marine Strategy Framework Directive (MSFD) ha designado un subgrupo técnico sobre la basura marina para así poder proporcionar tanto científicamente como técnicamente acciones para poder satisfacer los requerimientos que establece la MSFD. Estos requerimientos incluyen la identificación de las necesidades de investigación, desarrollo de protocolos de monitoreo y reducción de la basura en el medio marino.

Hay un apartado enfocado principalmente al estudio de los microplásticos y en el que se reconoce que existe una limitación en el conocimiento de acumulación, las fuentes de partida, impactos ambientales, patrones tanto espaciales como temporales y los posibles impactos físicos y químicos que pueden proporcionar los microplásticos (Galgani et al., 2010, 2013).

Como se ha dicho anteriormente las políticas se han desarrollado en la mayor parte con relación a la presencia de los microplásticos en aguas marinas, es solo en los últimos tiempos en los que la atención también ha recaído sobre las aguas dulces. Como ventaja

se puede entender que las aguas dulces pueden beneficiarse de las iniciativas tomadas para aguas marinas por Europe's MSFD y las actividades propuestas por US IMDCC.

Todas estas políticas derivan de autores que se dieron cuenta de la necesidad de la elaboración de políticas que pudiesen paliar en cierta medida el auge inmediato, así como legislaciones y aplicaciones con el fin de tratar la contaminación de microplásticos en aguas dulces (Moore et al., 2011, Free et al., 2014). Por otra parte, para paliar lo que respecta al papel potencial de los sistemas de agua dulce como vías de transporte de microplásticos de fuentes terrestres hasta los océanos (Lechner et al., 2014).

Con el paso del tiempo se viene incrementando la preocupación por estos temas, tanto que en los últimos años se vienen realizando diversas conferencias internacionales con el nombre de MICRO. En 2014 se empezó por talleres con sede en Francia, en 2015 se comenzó con los seminarios en Eslovenia y este último año el lugar elegido para seguir con esas conferencias ha sido nuestro país, concretamente Lanzarote. Esta última conferencia realizada en Lanzarote sirvió para compartir conocimientos, identificar cuestiones emergentes e implicar a la comunidad científica en la llamada **Declaración de Lanzarote (21 de junio de 2016)**.

En esta, 46 miembros del comité científico de MICRO 2016 firmaron la Declaración de Lanzarote en nombre de los 632 participantes en las 200 comunicaciones presentadas durante la conferencia. Gracias a esta declaración con material técnico y científico se resumen los puntos más importantes que se enunciarán a continuación y además ayudará a establecer una comunidad científica en este campo, construyendo los cimientos de la MICRO 2018.



*Fig.7. Declaración de Lanzarote (21 de junio 2016). Fuente: Universidad de las Palmas de Gran Canarias. (ulpgc)*

Puntos más significativos de MICRO 2016:

- En esta declaración se cubren 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.
- 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 (mamífero marino parecido a la ballena) 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 áreas 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: (1) Estandarizar la identificación y cuantificación de microplásticos; y (2) 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.

Estos puntos fueron expuestos en la llamada Declaración de Lanzarote que se creó a partir de los esfuerzos a nivel regional, nacional e internacional como, por ejemplo:

La convención de Londres (1972); la convención de Barcelona (1976); la Convención de MARPOL (1978); el Plan de Acción de los Mares del Asia Oriental (1981); la Convención de Abidjan (1984); la Convención de Cartagena (1986); la Convención de Bâle (1989); la Convención OSPAR (1992/1998/2002/2005/2006/2007); el Plan de Acción del Noroeste del Pacífico (1994); la Convención de Nairobi (1996); la Directiva Europea Marco de actuación en el ámbito de la política de Aguas (2000); la convención de Teherán (2003); La Directiva Europea Marco sobre estrategia marina (2008); el compromiso de Honolulu (2011); la Declaración de Manila (2012); el Plan Regional de Basura Marina del Mediterráneo (2014) y la Declaración de los Líderes del G7 (2015).

A partir de estos esfuerzos formulados a lo largo de los años con sus respectivos aportes de material e información y una vez definido los puntos más importantes anteriormente expuestos se llega a diferentes conclusiones, declarándose 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.
- Con esta declaración reconocemos nuestra responsabilidad como individuos para cambiar nuestro comportamiento en lo relativo a la producción y al consumo de microplástico, 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 MICROS 2016.

Por todo esto, los 46 miembros del comité científico, en nombre de los 632 participantes en las 200 comunicaciones presentadas en MICROS 2016, como representantes de la comunidad científica, hacemos un llamamiento al conjunto de la sociedad, al sector privado y al sector político para tener en cuenta la presente declaración y pasar del conocimiento a la acción.

### 3. Material y método.

Dentro de este apartado se va a comentar como se ha llevado a cabo cada uno de los procesos y métodos para la obtención de un resultado a cerca de la viabilidad en la eliminación de metales pesados es aguas residuales.

Podemos hacer una breve valoración de lo que vamos a tratar más adelante:

- Elección y composición de las muestras. (Datos sacados de estudios anteriores).
- Extracción de microplásticos de los cosméticos.
- Valoración de la concentración de microplásticos por cada 100 ml de cada crema.
- Caracterización del microplástico a través de Mastersizer 2000LF.
- Adsorción de microplásticos en contacto con metales pesados en aguas residuales (ESPECTRÓMETRO DE MASAS DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE AGILENT 7500CE)

Para comenzar con el estudio de lo anteriormente enunciado parto de unos datos ya estudiados y publicados en un trabajo fin de master en Ingeniería ambiental y procesos sostenibles, Martínez García, Andrés.

Este proyecto consiste en unos objetivos de estudio diferentes a ese proyecto, pero que vendrá desarrollado a partir del mismo. Por este motivo partimos de las mismas muestras de cosméticos y algún análisis de caracterización realizado en el pasado estudio.

### 3.1. Composición química de las muestras.

Partimos de cuatro muestras de cremas cosméticas bastantes habituales en las grandes superficies, cuya composición contiene microplásticos que los vamos utilizar como estudio. Estas cremas son principalmente cremas faciales y los cuatros son de diferentes marcas. Nosotros las vamos a designar como muestra A, muestra B, muestra C y muestra D, con sus respectivas composiciones químicas:



*Fig.8. Muestras de cosméticos a analizar.*

#### **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).

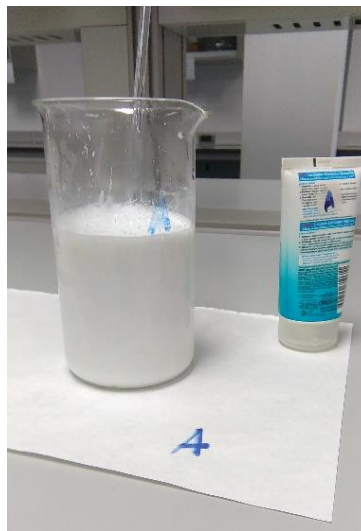
**Muestra D:**

Aqua, polyethylene, carrot extract, fagus silvatica bud extract, hydrolyzed soy protein, lactic acid, solanum lycopersicum (tomato), fruit/leaf/stem extract, citrus lemon fruit extract, citrus grandis (grapefruit) fruit extract, vaccinium 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 los microplásticos.

A priori y a grosso modo en la primera extracción de microplásticos de las cremas se ha realizado sin controlar la cantidad de miligramos de la misma vertida. Posteriormente si haré un inciso para comentar la concentración de microplásticos en cada una de las cremas y así poder hacer una valoración.

Colocamos una cantidad suficiente de crema en un matraz y procedemos a diluirla en un litro de agua con la ayuda de un vaso de precipitado y la mezcla con el agua a una temperatura de unos 50°C, y consecuentemente agitando la mezcla hasta conseguir una desintegración casi total de los microplásticos con respecto a la crema. Para emular las condiciones de uso de estos productos colocamos la pasta obtenida en un agitador orbital a 60 rpm durante 30 minutos.



*Fig.9. Dilución crema cosmética en agua caliente.*

Una vez conseguida una especie de pasta densa donde se diferencie los microplásticos disgregados de la masa, podemos seguir avanzando.

Ya podemos realizar la separación los microplásticos mediante la criba de la muestra líquida a través de una serie de tamices. Con la idea de unificar el proceso y utilizar los menos tamices posibles para prevenir la pérdida de microplásticos en cada uno de los mismos, se ha utilizado la criba con un solo tamiz para cada tipo de microplástico. Este tamiz ha sido escogido adrede consecuentemente con cada tipo de microplástico, sabiendo que el tamaño puede ser variable de unas cremas a otras. Para seleccionar el tipo de tamiz se hará una valoración visual y palpando llegando a decidir el valor adecuado del tamiz para cada crema.

En el estudio anterior que se realizó en el master de ingeniería ambiental ya comentado anteriormente se detalla una separación más efectiva por tamaños de grano de cada

microplástico que comentaré más adelante pero que no un órgano esencial en este estudio.

Para el cosmético A se utilizó un tamiz de 0.160 mm de luz de paso, mientras que para el cosmético B se utilizó un tamiz de 0.075 mm de luz de paso. Esto evidencia que los microplásticos contenidos en el cosmético B son de un tamaño inferior a los contenidos en el cosmético A.



*Fig.10. Tamizado muestras.*

Tanto para el cosmético C como para el D, se utilizan idénticos procesos solo que con tamaños de criba de 0.075mm y 0.160mm respectivamente.

De los antiguos estudios tenemos suficientes muestras para proceder a los primeros ensayos, por ese motivo no sacamos más.

Una vez finalizado este paso de tamizado y separación de las muestras, se procede al secado de los microplásticos mediante una estufa a 60°C de temperatura durante un periodo inicial de 24 horas. Una vez pasado dicho periodo de tiempo y para no afectar a las muestras se baja la temperatura a unos 50°C y se mantiene el tiempo necesario, en nuestro caso otras 24 horas. Este será el tiempo en el que se hace efectiva la pérdida de humedad del microplástico. Una vez transcurrido ese tiempo se procede a la retirada de ese microplástico del tamiz para pasarlo a un recipiente de vidrio. Este proceso debe ser lo más cuidadoso posible para evitar contaminaciones y poder interferir en estudios futuros. Para la retirada se utilizan pinceles, un embudo cónico y cucharillas todos ellos convenientemente limpios.



*Fig.11. Horno de secado.*



*Fig.12. Secado de muestras.*

### 3.3. Valoración de la concentración de microplásticos por cada 100 ml de cada crema.

Es interesante que, aunque no se puedan mencionar el nombre de las marcas de las cremas estudiadas si podemos hacer una valoración de la cantidad de microplástico que cada una puede albergar.

Para poder hacer una comparación adecuada de todas las cremas se hace una aproximación de la cantidad de microplástico por cada 100 gramos de crema de estudio.

Para realizar dicho estudio se sigue la misma dinámica que se ha explicado en el apartado anterior de extracción de microplásticos. Solo que en este caso si contabilizo la cantidad de crema que vierto. El proceso consiste en verter una cantidad de crema sobre un cristal de ensayo y pesarlo mediante una balanza de precisión, apuntando sus valores brutos y posteriormente una vez hecho el proceso de dilución, separación y secado del microplástico se vuelve a pesar los microplásticos en sí. Este proceso nos llevara a tener una cantidad de crema bruta con un determinado contenido de microplásticos al final del proceso y mediante relaciones simples podemos hallar una valoración de los mismos por cada 100 miligramos de las cremas, tal que:



*Fig.13. Instrumento de pesaje.*

Como se puede ver en la comparación cada fabricante adhiere más o menos cantidad de microplástico a sus cremas, aunque estas sean de similares aprovechamientos. Es curioso ver como cremas como la C que presenta a simple vista un tamaño de los microplásticos más pequeños se encuentra una cantidad de microplástico superior a las demás. Esto nos puede llevar a que estos fabricantes fabrican esta crema con mucha cantidad de microplásticos de menor medida, lo que va a llevar a que en el futuro se aún más difícil poder eliminarlos sin que lleguen hasta nuestras aguas y en forma de contaminantes.

### 3.4. Aplicación de técnicas analíticas: Mastersizer LF

Como vengo mencionando desde el principio este estudio es una continuación de un proyecto y para el desarrollo de este es necesario conocer cómo se clasificaron y se separaron los diferentes microplásticos. Este estudio también nos va a ofrecer datos acerca del área específica, la distribución, etc. Con lo que más adelante vamos a poder realizar una comparación de los microplásticos de estudio con otros adsorbentes típicos que podemos encontrar día a día. En ese estudio se explican varios métodos, pero en nuestro caso nos quedamos con el ensayo mediante Mastersizer 2000 LF consistiendo éste en:

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.

#### 3.4.1. Equipamiento.

**ANALIZADOR MASTERSIZER 2000LF DE MALVERN INSTRUMENTS:** Este analizador permite medir el tamaño de partículas en un rango de 0.02 a 2000  $\mu\text{m}$ . Compuesto por:

Balace 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.
- Alimentación automática de láser.
- 5 segundos de tiempo de análisis.



**Fig.14. Mastersizer 2000 LF de Malvern Instruments.**



Unidades de dispersión:

Existen tres tipologías básicas en los laboratorios del SAIT a los que tenemos acceso en la UPCT.

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

Como vemos el estudio que aborda este apartado fue realizado mediante la primera de las tipologías, la llamada Hydro 2000G.

### 3.5. Adsorción de microplásticos.

El estudio realizado va a consistir en analizar la adsorción de los microplásticos de las cremas cosméticas cuando están en contacto con metales pesados. Para ello se ha creado una solución madre en la que esta contendrá trazas de metales pesados que pueden llegar a ser peligrosos. En el laboratorio se ha estudiado dos dinámicas de adsorción diferentes, la primera solo en contacto con agua destilada y los metales pesados y la segunda la adsorción en aguas residuales. En mi caso nos centramos en la adsorción en presencia de aguas residuales ya que es el objetivo de estudio, aunque en apartados posteriores se procederá a realizar una comparación de los diferentes casos en las diferentes alternativas. Paso a paso se puede llegar a comprender mejor el trabajo realizado en el laboratorio.

#### 3.5.1. Creación solución madre.

Pretendemos crear una sección madre que contenga metales pesados traza para poder hacer una valoración de estudio con la que llegar a conclusiones acerca si estos microplásticos pueden llegar a adsorber estos metales pesados. Para ello en un matraz aforado añadimos 1 litro de agua destilada con 1,5 gramos de cada sal correspondiente a dichos metales.

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) [Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O], Ni (II) [Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O], Cu (II) [Cu (SO<sub>4</sub>) • 5H<sub>2</sub>O] y Pb (II) [Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (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).

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.

Tabla.1. Metales pesados tipo.

Nitrato de Cadmio tetrahidratado	$(\text{NO}_3)_2 * 4\text{H}_2\text{O}$	$\Longrightarrow$	Pm = 308,49 g/mol
Nitrato de Niquel hexahidratado	$(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$	$\Longrightarrow$	Pm= 290,81 g/mol
Sulfato de Cobre pentahidratado	$(\text{SO}_4) * 5\text{H}_2\text{O}$	$\Longrightarrow$	Pm = 249,68 g/mol
Nitrato de Plomo	$(\text{NO}_3)_2$	$\Longrightarrow$	Pm = 331,20 g/mol

Una vez llegado a disponer todo en el matraz aforado y realizándole los estudios básicos de alcalinidad, etc. Observamos que esta solución presenta un pH demasiado elevado. Para rebajarlo añadimos una cierta cantidad de HCl hasta que obtenemos un PH de alrededor de los 2,44 siendo este no tan agresivo como el inicial. Para el buen funcionamiento de la misma se mantendrá en un frigorífico para que así conserve sus propiedades intactas.

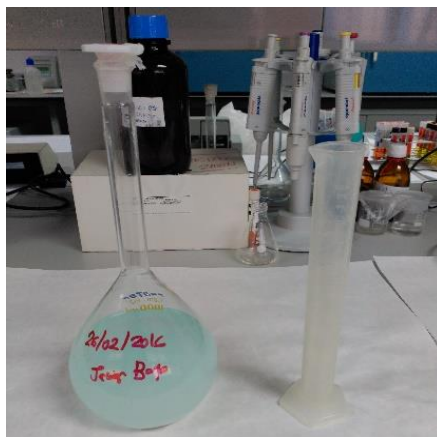


Fig.15. Matraz aforado.

Éste estudio del proyecto está enfocado a analizar la adsorción en presencia de aguas residuales, pero me parece interesante comparar resultados con el ensayo de adsorción para agua destilada. Por esto primero explicaré el método para hallar ambos y después la técnica utilizada en el SAIT para analizar ambos.

### 3.5.2. Adsorción en presencia de agua destilada.

Ya obtenida la sección madre, se procesa a mezclar cada microplástico por separado en un matraz Erlenmeyer. Así obtenemos cinco matraces Erlenmeyer, siendo uno para cada microplástico de las muestras A, B, C, D y uno sin añadir microplástico que actuará como base o blanco.

La composición a analizar llevará contenida en cada matraz:

- 50 ml de la solución madre: con ayuda de una probeta mediremos la cantidad precisa a verter en cada matraz.
- 0,1 gramos del microplástico correspondiente. Es conveniente ser bastante preciso para que a la hora de realizar las pruebas haya una buena base de comparación entre todas las muestras, para ello utilizamos un peso de precisión. Con la ayuda de una cucharilla vertemos el microplástico sobre el peso y afinamos hasta hallar el valor correcto.



**Fig.16. Pesaje de microplásticos.**

Una vez aunado todo en su correspondiente matraz, ya se puede hacer una analogía del comportamiento que esta mezcla puede tener en la vida real. Para ello colocamos los matraces sobre un agitador a 150 rpm y durante diferentes periodos de tiempo.



**Fig.17. Muestras en el agitador.**



**Fig.18. Extracciones de muestras.**



**Fig.19. Filtros, retención de los microplásticos.**

Se extrajeron muestras en tres periodos de tiempo diferentes la primera a las 72 horas, la segunda a las 48 horas y la tercera transcurridas 24 horas. Llegado a cada periodo de tiempo paramos el agitador y extraemos las muestras pertinentes. Para la extracción introducimos una jeringa de 10 ml y con ayuda de una aguja podemos extraer los 10 ml de muestra. A continuación, retiramos dicha aguja y en su lugar colocamos un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  y presionamos con la intensidad necesaria para no colapsar el filtro obtenemos la muestra filtrada en un tubo de ensayo.

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

Ahora realizamos el mismo proceso desde la mezcla de la sección madre con el microplástico hasta la obtención de los tubos de ensayo, primero para 48 horas y luego para 24 horas. Con esto vamos a poder sacar bastantes conclusiones y datos de cómo se comporta el proceso de adsorción. Se obtiene con esto 30 tubos de muestras respectivamente señalizados, 10 para 72 horas, 10 para 48 horas y 10 para 24 horas. Se colocan en una gradilla y son enumerados del 1 al 30 para su mejor identificación, enviándose a analizar al SAIT.



**Fig.20. Gradilla con los tubos de ensayo.**

### 3.5.3. Adsorción en presencia de aguas residuales.

Ya en este apartado el concepto es el mismo pero la dinámica de adsorción de cada microplástico se realizará para una cierta cantidad de agua residual y otra leve cantidad de la solución madre que contenía metales pesados.

Partimos de agua residual ofrecida por la depuradora de Cartagena y que previamente antes de que la pongamos en uso ha sido filtrada para extraer posibles sustancias en suspensión y cualquier otro tipo de partículas que puedan llegar a errar nuestro estudio.

Con respecto a la composición de metales será la misma que la utilizada anteriormente, la llamada solución madre, compuesta por Plomo, Cadmio, Níquel y Cobre. Ahora para este ensayo, como en la primera prueba para aguas destiladas, se evidenció un alto contenido en metales pesados que añadimos artificialmente, por este motivo para la realización de estos ensayos lo que se consideró más conveniente fue proceder a diluir la solución madre.

Análogamente al apartado anterior realizamos esta dinámica de adsorción para cada uno de los microplásticos A, B, C, D, con presencia de un cierto contenido de aguas residuales (AR) y una pequeña proporción de disolución de metales pesados tras pasar 24 horas en el agitador a 150 rpm. El modo de extracción es igual que el anterior, desde el proceso de mezcla hasta el llenado de tubos.

Para hallar una dinámica de adsorción más óptima se realizan tres ensayos de cada una de las cuatro muestras y de la composición de referencia llamada como blanco.

### 3.5.3. Aplicación de técnica analítica útil a la adsorción: Espectrometría de masas de plasma.

Se realiza un análisis en base al principio de oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo. La técnica tiene una amplia aplicación en el análisis de aguas, lodos o sedimentos, así como de cualquier otro sólido que se quiera estudiar. Es de utilidad tanto en el campo medioambiental como en el de la industria agroalimentaria.

#### 3.5.3.1. Equipamiento.

#### 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)  $\geq 8$  Mcps/ppm
  - Y (89)  $\geq 20$  Mcps/ppm
  - Tl (205)  $\geq 12$  Mcps/ppm
- Fondo (para 5 uma)  $\leq 5$  cps
- Óxidos (en CeO+)  $\leq 1,0\%$
- Cationes divalentes (en Ce2+)  $\leq 3.0\%$
- Límites de detección (como  $3\sigma$ ):
  - Be (9)  $\leq 2$  ppt
  - In (115)  $\leq 1$  ppt
  - Bi (209)  $\leq 1$  ppt
- Celda de colisión-reacción
- Acoplamiento a cromatógrafo iónico

## 4. Resultados y discusión.

Nada más empezar a trabajar en el estudio de los microplásticos como forma simple observamos diversas propiedades que nos van a hacer de referencia y guía a la hora de analizar los resultados obtenidos.

Con lo que respecta al estudio realizado anteriormente e interesante para analizar la adsorción de metales pesados por los microplásticos, que se fijaba en temas de disposición de los microplásticos podemos resumirlos en pocas frases.

- Los microplásticos son tangibles tanto al tacto como a la visión, pudiendo hacer diferentes clasificaciones a priori sin necesidad de la utilización de microscopios.
- Para una clasificación más detallada se emplean diversos métodos debido a que estos microplásticos presentan variaciones importantes de tamaño y forma en una misma crema.
- Los microplásticos suelen presentar diferentes colores influenciados estos principalmente por la composición química de estos.
- Como evidenciamos hemos seleccionado cuatro cremas, cada una de una marca con fabricantes diferentes, evidenciando las diferencias que estas marcas tienen entre sí.



**Fig.21. Variabilidad de microplásticos. Imagen: Microplásticos recolectados en las playas de Hawaii (NOAA Marine debris Program)**

Comenzando con la discusión, creo que es conveniente empezar por esta parte, aunque los estudios de laboratorios no hayan sido realizados por mí. Dispongo de datos de laboratorio de dichos ensayos cedidos por el departamento de ingeniería ambiental de la UPCT. Estos datos me permiten hacer comparaciones de los diferentes microplásticos estudiados que son los mismos que posteriormente comentaremos acerca de su dinámica de adsorción.

En dicho estudio se emplearon muchos métodos para clasificar estos microplásticos tales como Sem-edx, dispersión de rayos x, FTIR, Microtox y Mastersizer 2000. Como he comentado antes dispongo de algunos datos de laboratorio de dichos ensayos, en concreto del Mastersizer 2000.



## 4.2. Mastersizer 2000.

El estudio referente al tamaño de nuestro tamaño de partículas muestra una variabilidad relativamente homogénea, pero con valores de tamaño muy pequeño. Analizando los resultados ofrecidos por el Mastersizer, llevándolos todos a un Excel y agrupándolos según muestras y tamaños podemos sacar diferentes conclusiones. Haciendo el análisis desde el punto de vista de rangos de tamaño observamos que el tamaño de los microplásticos de las distintas cremas se mueve por lo general entre 50  $\mu\text{m}$  y las 200-250  $\mu\text{m}$ . Esto no conlleva a que solo se hayan encontrado microplásticos entre esos valores, todo lo contrario, se pueden observar microplásticos algo más pequeños y algo más grandes, pero por lo general varían en ese rango.

Diversos autores con sus respectivos estudios hablaron de los diferentes tamaños de microplásticos que se suelen encontrar tanto en aguas dulces como en el mar. Entre ellos Thomson et al., 2014 estableció un límite como microplástico primario en los 5mm.

Con respecto a aguas microplásticos encontrados en aguas dulces podemos hacer una pequeña comparación ya que nuestro estudio, nuestros microplásticos se encontraban en la llamada agua dulce. Diferentes autores estudiaron al respecto:

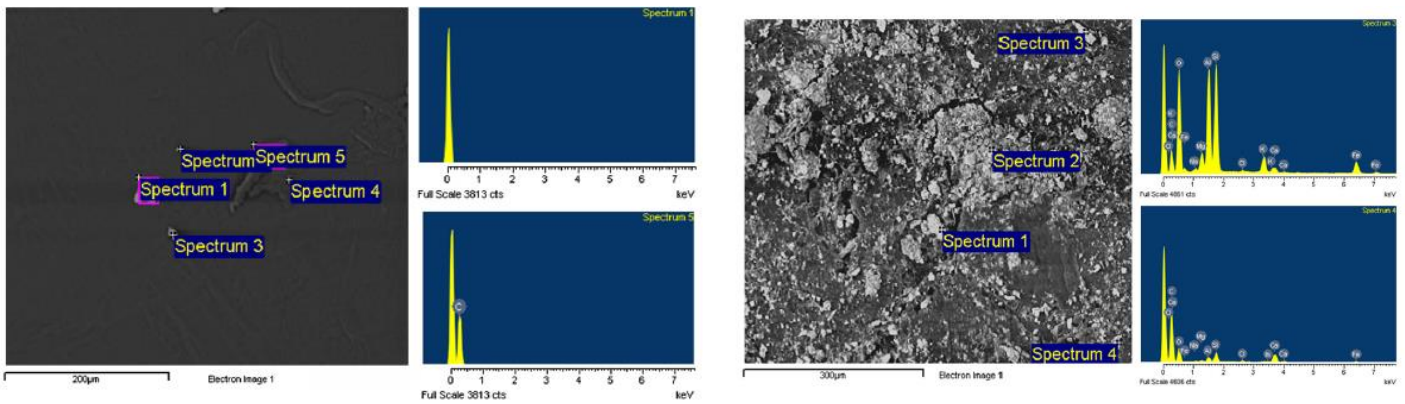
- Lago de Ginebra, en Europa se encontraron tamaños de microplásticos menores a 2mm en sedimentos del agua. (Faure et al., 2012)
- En el estuario Tamar en Reino Unido también la disposición de tamaños fue entorno a 1mm, obteniéndose las muestras en la superficie del agua (Sadri y Thompson, 2014).
- Ya en Estados Unidos, concretamente en los lagos Huron y Erie se muestrearon tamaños de 0.355 y 0.9999 mm (Eriksen et al., 2013).
- En el río San Gabriel encontramos una disposición de tamaños de entre 0.25 y 4.75mm.

Observamos cómo estos tamaños encontrados en aguas dulces de diferentes partes del planeta por lo general con de mayor tamaño a los que nosotros encontramos en nuestro estudio de cremas. La razón puede ser que, al encontrarlos ya en lagos, ríos, etc. Pueden tener efecto en ellos las condiciones ambientales y algún tipo de desgaste.

Sobre este hecho de desgaste hay varias informaciones como la que poner de manifiesto este hecho. Autores como K. Ashton et al. 2010 hicieron estudios de pellets varados en diferentes costas de Inglaterra, el caso es que cuando los pellets eran vírgenes o habían sido recién vertidos presentaban buen aspecto y colores como blanco apagado y amarillo brillante, y en menor proporción colores como negro, gris o verde. Una vez pasado el tiempo y después de análisis FTIR se vieron variaciones en su índice carbónico siendo esto un grado de envejecimiento. Este envejecimiento fue acompañado por el amarillamiento y canosidad de los pellets transparentes, translucidos y blancos.

Imágenes obtenidas mediante SEM y acompañadas por ensayos de espectros EDS muestran como con el paso del tiempo existe un cierto grado del ya mencionado

agrietamiento y fisuración, pudiendo comparar dos imágenes tomadas con pellets virgen y con un pellet con forma ovoide después de ser alterado.



**Fig.22. Imágenes SEM virgen y ovoide (K.Ashton et al.,2009)**

Después de este inciso y ciñéndonos al tamaño de los microplásticos vemos que estos pueden variar según se encuentren en unos sitios u otros. Hemos observado como en los estudios de agua salada normalmente se presentan en tamaños mayores a los estudiados en nuestro caso.

Otros muchos autores han estudiado los diferentes valores de microplásticos en aguas puramente salinas (océanos), como Van Cauwenberghe et al., (2013), quien mediante la extracción de microplásticos de fondos marinos obtuvo tamaños bastante similares a los muestreados en nuestro estudio variando estos tamaños entre 60 y 180 µm. Como vemos el tamaño de nuestros microplásticos de estudio van a afectar sobre los distintos organismos del medio acuático pudiendo estos ingerirlos con tamaños superiores a 10 µm, llegando en esos casos a introducirse en la cadena trófica como ya explicaron Moore,2008 y Browne et al., 2008.

Ciñéndonos a nuestro estudio podemos sacar diversos resultados y conclusiones, si analizamos estos datos por separado tenemos:

- Crema A:

Haciendo un pequeño resumen y unificando los datos obtenidos para cada una de las tres pruebas que se han realizado a tres muestras del mismo microplástico podemos obtener la siguiente tabla:

Tabla.2. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPA.

Tamaño (µm)	A1,1	A1,2	A1,3	A2,1	A2,2	A2,3	A3,1	A3,2	A3,3	Promedio (%)
0,01-1,000	15,27	10,55	8,47	15,56	10,71	0	18,83	11,73	9,29	11,1566667
1,000-2,000	1,9	1,26	0,97	1,97	1,27	1,21	2,57	1,53	1,03	1,52333333
2,000-2,500	1,19	0,81	0,64	1,26	0,84	0,8	1,54	0,94	0,63	0,96111111
2,500-5,000	4,1	2,71	20,6	4,44	2,9	2,53	5,16	3,04	1,9	5,26444444
5,000-10,000	4,97	3,46	2,81	5,91	4,09	3,43	5,47	3,43	2,16	3,97
10,000-50,000	9,72	5,66	4,35	14,24	8,83	5,71	9,2	5,23	3,39	7,37
50,000-100,000	25,02	29,12	31,13	22,49	26,19	33,09	23,31	29,39	31,14	27,8755556
100,000-250,000	37,21	46,03	49,35	33,4	43,48	52,84	33,34	44,3	50,05	43,3333333
250,000-500,000	0,6	0,4	0,21	0,73	1,7	0,38	0,58	0,42	0,4	0,60222222
500,000-1000,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1000,000-2000,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Vemos que con el rango de valores que nos da la herramienta utilizada podemos ver claramente entre que tamaños se van a mover los microplásticos contenidos en el cosmético A. Observamos que por norma general los microplásticos están distribuidos entre 10 y 250 µm, pero también hay una gran variedad de microplásticos de pequeño tamaño variando entre 0,01 y 1 µm. Este hecho puede hacer incluso más peligroso a este microplástico porque la probabilidad de que ser retenido por alguna forma de filtrado se reduce considerablemente con esos tamaños tan diminutos. Podrá ser ingerido más fácilmente por organismos filtradores de pequeños tamaños como se expone en la introducción del estudio.

Para tener una idea más visual de la distribución de tamaños que se han dado en este caso, voy a adjuntar una gráfica con la distribución en un ensayo. Este ensayo es concretamente el ensayo A2.2. por ser el que mejor se asemeja a los valores promedio obtenidos en los diversos estudios.

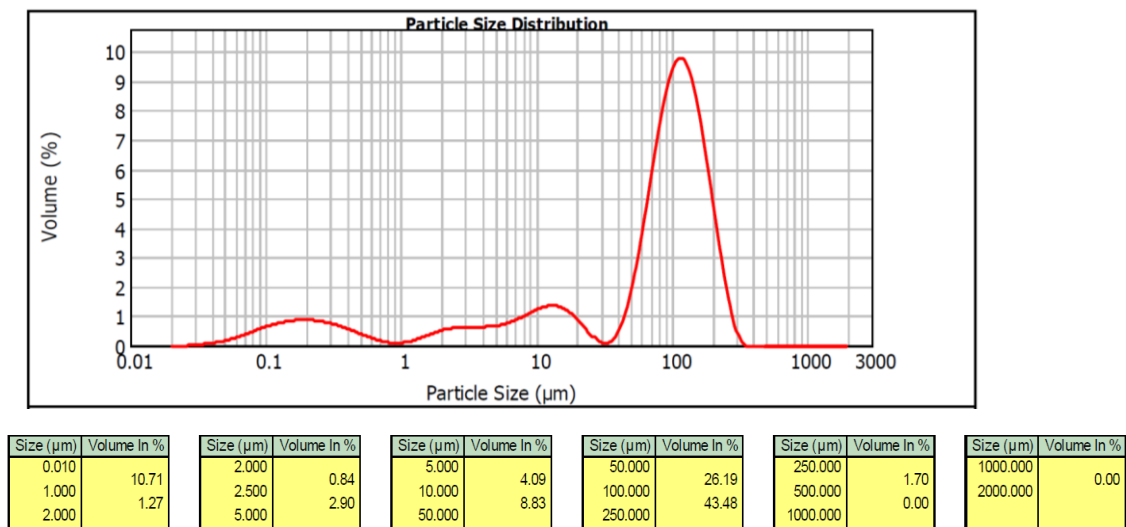


Fig.22. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPA.

Para hacer una valoración más efectiva de la homogeneidad que presenta cada muestra nos fijamos en sus valores de span (Es un término utilizado para dar una aproximación de la envergadura de la partícula en estudio), siendo estos ofrecidos en el mismo ensayo anteriormente expuesto. Siguiendo el proceso anterior y colocando todos los datos en un Excel obtenemos un span medio que lo vamos a usar para la comparación con los microplásticos de los demás cosméticos y gracias a su desviación estándar podremos hacernos una idea del error para las dichas comparaciones. En este caso tenemos un Span de  $1,9161 \pm 0,33$ , que a simple vista parece ser un span con valores relativamente altos con una desviación estándar también elevada indicando que los valores no son del todo homogéneos y confirmando la variación de tamaños.

- Crema B:

Haciendo un pequeño resumen y unificando los datos obtenidos para cada una de las tres pruebas que se han realizado a tres muestras del mismo microplástico, se puede hacer una pequeña unificación de datos en la tabla que se detalla a continuación:

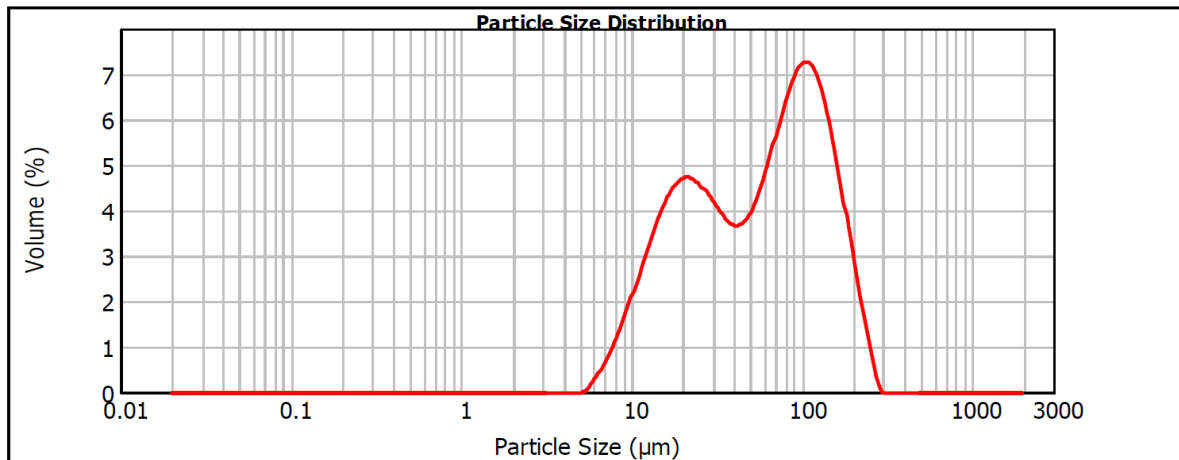
**Tabla.3. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPB.**

Tamaño (µm)	B1.1	B1.2	B1.3	B2.1	B2.2	B2.3	B3.1	B3.2	B3.3	Promedio (%)
0,01-1,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,000-2,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,000-2,500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,500-5,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,000-10,000	3,57	3,09	2,82	3,78	3,5	3,11	4,12	3,58	3,18	3,41666667
10,000-50,000	48,75	38,87	33,86	48,12	42,29	35,9	50,63	41,36	35,3	41,6755556
50,000-100,000	22,14	25,67	27,45	22,84	25,91	27,94	22,39	25,61	27,55	25,2777778
100,000-250,000	24,65	31,48	35,27	24,71	28,1	32,75	22,52	29,04	33,48	29,1111111
250,000-500,000	0,9	0,9	0,6	0,56	0,21	0,29	0,33	0,42	0,49	0,52222222
500,000-1000,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1000,000-2000,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Igual que para el caso del cosmético A, para el caso de B observamos como los valores de tamaño oscilan entre 5 y 500 µm, pero el gran abanico se queda entre los valores de 10 y 250 µm. En este caso los valores son mucho más concentrados no habiendo tanta disparidad de tamaños en una misma crema.

Visualmente y para hacernos una idea rápida de la distribución media de tamaños de los microplásticos se adjunta la gráfica del ensayo B3.2. por sus similitudes con la media. En

él se pone de manifiesto como la línea de la distribución de tamaños solo varía de forma significativa desde los 10 hasta los 250  $\mu\text{m}$  aproximadamente.



Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %	Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %	Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %	Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %	Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %	Size ( $\mu\text{m}$ )	Volume In %
0.010	0.00	2.000	0.00	5.000	3.58	50.000	25.61	250.000	0.42	1000.000	0.00
1.000	0.00	2.500	0.00	10.000	41.36	100.000	29.04	500.000	0.00	2000.000	0.00
2.000	0.00	5.000	0.00	50.000		250.000		1000.000			

Fig.23. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPB.

Fijándonos en los valores de su span, podemos evidenciar la homogeneidad de los microplásticos contenidos, siendo  $2,46 \pm 0,45$ . Presenta una desviación estándar mayor que la del microplástico A no siendo por ello la más adecuada.

- Crema C:

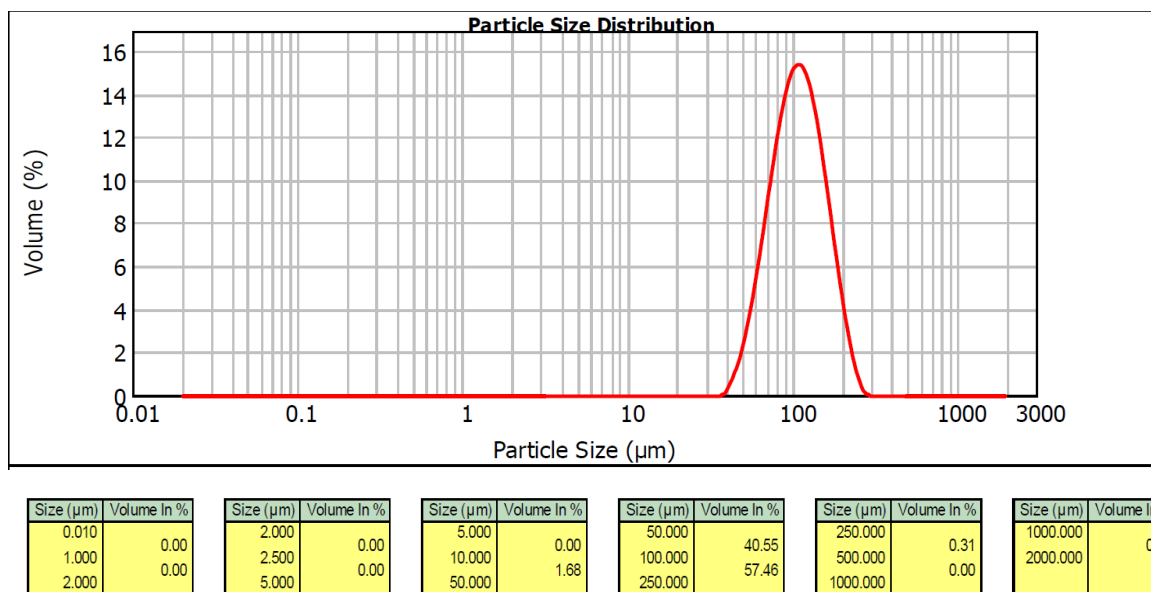
Haciendo un pequeño resumen y unificando los datos obtenidos para cada una de las tres pruebas que se han realizado a tres muestras del mismo microplástico podemos obtener una tabla tal que así:

Tabla.4. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPC.

Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	C1.1	C1.2	C1.3	C2.1	C2.2	C2.3	C3.1	C3.2	C3.3	Promedio
0,01-1,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,000-2,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,000-2,500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,500-5,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,000-10,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10,000-50,000	1,36	1,43	1,28	1,68	1,63	1,97	1,62	0,64	0,53	1,34888889
50,000-100,000	44	38,51	42,99	40,56	40,82	41,98	39,46	37,89	37,54	40,4166667
100,000-250,000	54,53	59,32	55,59	57,46	57,34	55,82	57,84	61,1	61,7	57,8555556

<b>250,000-500,000</b>	0,11	0,74	0,14	0,31	0,21	0,22	1,08	0,37	0,24	0,38
<b>500,000-1000,000</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1000,000-2000,000</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

En este caso y a simple vista vemos como los valores de tamaño del microplástico C son distribuidos en un bajo rango de tamaños. La empresa fabricante de este cosmético optó por utilizar prácticamente el mismo tamaño de todos ellos. El rango queda bien definido oscilando entre 10 y 250  $\mu\text{m}$ , lo que nos hace pensar que va a ser la más semejante en tamaño respecto a las otras muestras.



**Fig.24. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPC.**

Gráficamente es evidente como se distribuye formando una parábola de baja amplitud, debido a la baja variación en el tamaño de los microplásticos. Con respecto a sus valores de span dan un promedio de  $0.975 \pm 0.05$ , siendo la desviación estándar casi nula y por lo tanto el que mejor se puede aproximar a la distribución de valores más homogénea de las cuatro muestras a expensas de analizar el microplástico D.

- Crema D:

Haciendo un pequeño resumen y unificando los datos obtenidos para cada una de las tres pruebas que se han realizado a tres muestras del mismo microplástico podemos obtener una tabla tal que así:

Tabla.5. Resumen resultados de tamaños ofrecidos por Mastersizer, MPD.

Tamaño (µm)	D1.1	D1.2	D1.3	D2.1	D2.2	D2.3	D3.1	D3.2	D3.3	Promedio (%)
0,01-1,000	0	1,81	0	0	0	0	0	0	0	0,201111111
1,000-2,000	0,64	0,41	0	0	0	0	1,23	1,08	0,86	0,468888889
2,000-2,500	0,44	0,32	0	0	0	0	0,86	0,74	0,59	0,327777778
2,500-5,000	0,76	0,42	0	0	0	0	1,98	1,63	1,16	0,661111111
5,000-10,000	0	0	0	0	0	0	0,72	0,65	0,04	0,156666667
10,000-50,000	0,3	0,13	0,04	0,13	0,11	0,04	0,84	0,94	0,34	0,318888889
50,000-100,000	28,85	25,79	26,76	29,38	27,13	26,09	12,77	19,4	24,68	24,53888889
100,000-250,000	67,36	68,23	72,31	68,36	69,15	72,44	39,56	33,74	41,12	59,14111111
250,000-500,000	1,65	2,25	0,89	2,13	3,61	1,42	17,89	13,59	9,85	5,92
500,000-1000,000	0	0,18	0	0	0	0	24,15	27,72	19,85	7,988888889
1000,000-2000,000	0	0,45	0	0	0	0	0,01	0,51	1,5	0,274444444

En este caso observamos la gran variedad de tamaños de microplásticos contenidos en la crema D, desde tamaños difíciles de apreciar a simple vista hasta tamaños de un tamaño considerable. Siendo un poco objetivos vemos como la mayor parte de los tamaños está contenida entre los rangos de 100 hasta los 1000 µm. Visto las demás muestras y esta, podemos afirmar que la que más variabilidad de tamaños presenta es este cosmético.

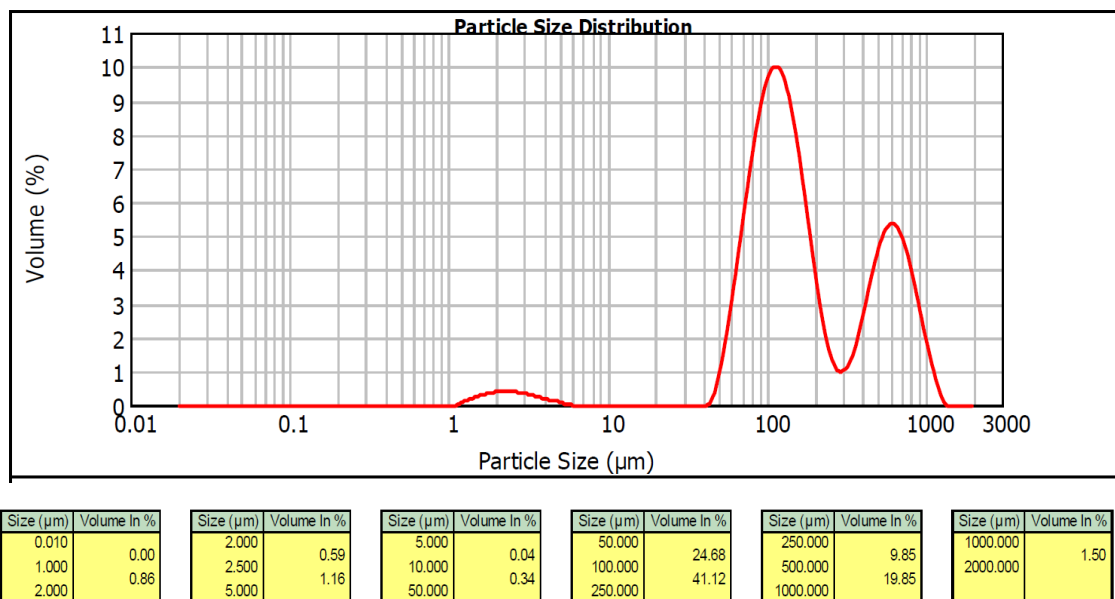


Fig.25. Gráfica Mastersizer, distribución de tamaños MPD.

Gráficamente se evidencia la gran variedad de tamaños muestreados para el cosmético D. Con respecto a los valores de span se obtiene un valor medio de  $1,93 \pm 1,49$  comprobando que su desviación estándar es elevada y con ello su homogeneización no es la más perfecta.

Una vez presentado los valores de estudio para cada una de las cremas estudiadas se pueden sacar conclusiones:

- Si establecemos un rango de distribución entre 10 y 250  $\mu\text{m}$  por ser el que alberga mayor concentración de tamaños en las cuatro muestras, hacemos una valoración de cuál es el más homogéneo.

Con un 99,623% de las partículas distribuidas entre ese rango, se puede afirmar que los microplásticos contenidos en la crema C son los que mayor homogeneidad presentan. Le sigue de cerca la crema B, que con un 96,06% se mueve prácticamente en ese rango de valores.

Para las cremas A y D vemos que al igual que observábamos en sus gráficas presentan una mayor distribución de tamaños, teniendo entre el rango 10 y 250  $\mu\text{m}$  el 78,57% y el 83,99% respectivamente.

- Con respecto al área superficial hay una gran disparidad entre los cuatro cosméticos. Se van a observar desde áreas muy pequeñas a otras de un tamaño mayor, aunque esto no es problema para que con valores tan reducidos puedan actuar como adsorbentes en el medio ambiente transportando contaminantes orgánicos o metales pesados, en comparación con otros bioadsorbentes utilizados en otros ensayos (Bayo, 2012).

Para el microplástico C se obtiene un área superficial media de  $0,059 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,001 \text{ m}^2/\text{g}$  siendo la menor de las cuatro. Le sigue el cosmético B con  $0,17 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,017 \text{ m}^2/\text{g}$ , el cosmético D con un área de  $0,18 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,29 \text{ m}^2/\text{g}$  y por último el cosmético A con un área de  $4,77 \text{ m}^2/\text{g} \pm 2,15 \text{ m}^2/\text{g}$  siendo esta la más grande y probablemente la que tendrá mayor poder de adsorción, aunque más adelante lo podremos probar. Este poder de adsorción se puede ver influenciado o alterado por adición de sustancias en los cosméticos, ya sea para cambiar colores, durabilidad u otras características.



## 4.2. Adsorción.

Como hemos comentado anteriormente existen diversos métodos para la eliminación de metales pesados, tales como flotación, precipitación y así un largo etc. En los últimos años se ha avanzado en técnicas de eliminación a partir de residuos agrícolas e industriales gracias a que presentan un coste relativamente bajo gracias a su abundancia. Diversos autores han hablado de estos bioadsorbentes de bajo coste como Kurniawan et al., 2006. Más tarde autores como Mack et al., 2007 escribieron sobre la biosorción de metales pesados en el que se ponían de manifiesto 47 estudios en la recuperación de metales pesados utilizando las ya nombradas técnicas de biosorción. Más adelante Romera et al. realizó una revisión de este estudio y combinando los 47 estudios de biosorción con los efectos del pH y la temperatura de la solución para proponer una recuperación de metales de manera competente empleando algas como biomasa. En 2009 estos autores realizaron una evaluación estadística de la máxima adsorción y afinidad de Cd(II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) y Zn (II) usando 37 algas diferentes como bioadsorbentes.

Con esto podemos ver el avance actual y la cantidad de métodos que se están llevando a cabo para la eliminación de metales pesados en aguas tanto residuales como aguas de mar.

En nuestro estudio nos vamos a centrar en la adsorción que van a producir los microplásticos contenidos en las cremas cosméticas que venimos analizando.

Para ello debemos tener muy claro en que va a consistir los diferentes procesos de sorción:

La Adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, normalmente esta suele ser sólida. Por este motivo es considerada subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se le llama como su nombre indica adsorbente. En el proceso átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

No debemos confundirnos con la absorción, esta es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda.

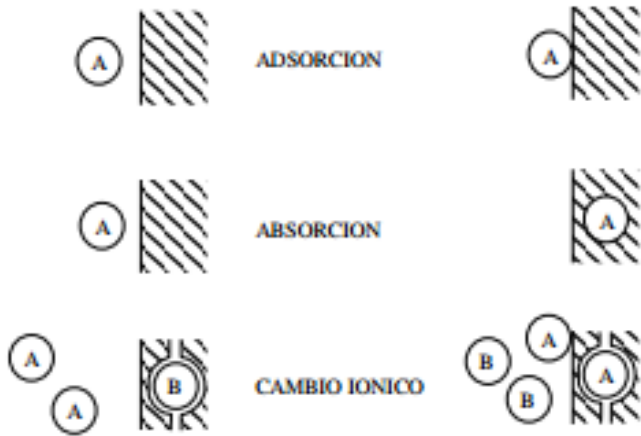


Fig.26. Diferentes procesos de sorción. Fuente:(Appelo y Postma, 1993)

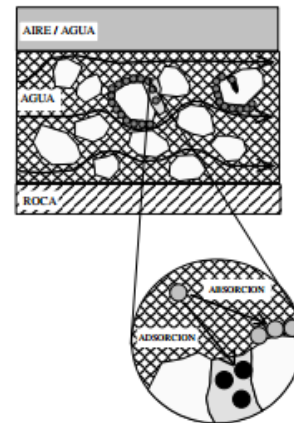


Fig.27. Esquema proceso adsorción.

Se pueden establecer diferentes tipos de adsorción:

- De tipo eléctrico: Este tipo de adsorción se refiere casi íntegramente al intercambio iónico, y es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.
- Adsorción debido a las fuerzas de Van del Waals o adsorción física. La molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que tiene la posibilidad de trasladarse dentro de la interfase. Es comúnmente predominante en presencia de temperaturas bajas. Normalmente la adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con buenos adsorbentes como el carbón activados se considera de naturaleza física.
- Adsorción química o activa, en el que el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente. En estas la energía de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico ya que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Suele beneficiarse de temperaturas elevadas.

La mayoría de los fenómenos de adsorción son combinación de las tres formas de adsorción, antes mencionadas, presentándose dificultades para distinguir entre adsorción física y química.

#### 4.2.1. Comportamiento de la adsorción de metales ante distintos adsorbentes.

En el medio, aparte de los mencionados microplásticos (resinas poliméricas) que actúan como adsorbentes sintéticos podemos encontrar otras fuentes adsorbentes que pueden coger y transportar metales pesados bien de procedencia biológica (cuerpos extraños), óxidos minerales o carbones activados.

Estos carbones activados han sido el adsorbente utilizado desde hace miles de años, siendo utilizado para la filtración de aguas potables, como adsorbente médico o como agente purificador. En la industria moderna a principios del siglo XX se empezaron a preparar artificialmente a partir de cáscaras de coco, carbón de leña, con huesos de turba, serrín, cáscaras de arroz, carbón, etc. Este tipo de carbones activados presentan grandes disposiciones de área superficial siendo por esto considerados buenos adsorbentes. Sin embargo, con estudios recientes se ha demostrado que grandes grupos de estos carbones activados aún con su gran área no significa necesariamente que tengan una buena capacidad de adsorción.

Otro adsorbente artificial son los pellets, unas bolitas de plástico muy presentes en la vida cotidiana y que solo con su transporte de industria en industria se han detectado su vertido en el medio con altos valores de los mismos. Estudios a lo largo de un tramo de costa en cuatro playas de Reino Unido revelan la disposición de los mismos y el contenido de ciertos metales pesados contenidos en ellas.

Estos estudios revelaron que los pellets son capaces de acumular metales pesados a concentraciones, que a veces se pueden acercar a las concentraciones de sólidos extraños como son sedimentos o fragmentos de algas, que por lo general son buenos adsorbentes. En estos estudios no se tuvo la consideración de las áreas superficiales, pero haciendo una pequeña valoración por norma general el área superficial de los sólidos extraños puede ser de varios m<sup>2</sup> adaptándose fácilmente a los metales. Por otro lado, el área de los pellets suele ser por lo general de pocos m<sup>2</sup> cuando son nuevas (Mato et al., 2001).

Para la eliminación de metales pesados de las aguas se pueden usar diferentes adsorbentes como se ha explicado anteriormente, siendo estos carbones activados de procedencia "natural" procedentes de materias primas o carbones activados de origen sintético. Por lo general a mayores áreas superficiales mayores posibilidades de adsorción.

Adsorbentes con procedencia de materias primas pueden ser la cáscara de almendra, hueso de oliva, cáscara de coco, carbón, pino aserrín, cáscara de cacahuete, etc.

Por otro lado, carbones activados sintéticos existen multitud, pero podemos resumir los principales con remarcación a los que podemos encontrar en aguas residuales y sus áreas medias:

**Tabla.6. Adsorbentes sintéticos.**

<b>Adsorbente</b>	<b>Área de la superficie (m<sup>2</sup>)</b>
Oxisol	35.7
Gibbsita	13.5
Fosforilada	1.75
Akaganéite	330
Hematites	14-40
Feldespatos	10-25
Titanio	209
Alumina activada	195

Como podemos observar por regla general estas áreas son de bastantes grandes en comparación con las áreas superficiales que hemos obtenido en los estudios de los microplásticos en las distintas cremas cosméticas obtenidas mediante los ensayos de Mastersizer.

#### 4.2.2. Caso práctico de adsorción.

Este estudio ha consistido fundamentalmente en ver cómo se comporta el equilibrio de adsorción en aguas residuales. Como se explicó en el apartado de material y método fueron varios los estudios de adsorción que se realizaron, tanto para aguas destiladas como para aguas residuales en presencia de metales pesados.

No es muy común ver artículos que traten a los microplásticos como adsorbentes de metales ya que es un tema relativamente reciente. Por esto a continuación vamos a tratar una serie de comparaciones de estos microplásticos con otros adsorbentes por excelencia, tanto sintéticos como naturales.

Primeramente, vamos a discutir los resultados obtenidos en porcentaje de absorción para aguas destiladas y aguas residuales.

En agua destiladas se comenzó realizando tres estudios para tres intervalos de tiempo diferente, primero para 72 horas, luego una vez transcurridas 48 horas y finalmente al cabo de 24 horas. Estudiando estos resultados vemos que en este tipo de microplásticos la adsorción no es constante a lo largo del tiempo, con lo que observamos que por regla general al cabo de 24 horas se producirá la máxima adsorción por parte de los microplásticos.

Una vez producida esa adsorción inicial esta decae incluso a valores negativos al cabo de 48 horas mostrándonos como en ese momento y con las mismas condiciones iniciales de presencia de metales pesados no se produce a penas adsorción e incluso nuestras muestras pueden ceder de nuevo metales al agua. Por último, apreciamos como al cabo

de 72 horas nuestros microplásticos vuelven a actuar como adsorbentes, iniciándose de nuevo la adsorción por ellos.

Una primera impresión que podemos obtener de esto es que los microplásticos se van a comportar como unas adsorbentes variables, concentrando en un primer intervalo de tiempo la adsorción moderada de metales pesados y a partir de ese punto cederán y adsorberán indefinidamente.

Para el siguiente estudio con aguas residuales ya no es preciso que hagamos el control en diferentes periodos de tiempo, sino que observaremos el equilibrio de adsorción para uno después de un periodo de 24 horas en el agitador. A groso modo y por encima nada más extraer los resultados vemos que la adsorción en presencia de aguas residuales es menor que para agua destilada.

Si estudiamos más detenidamente la adsorción para cada uno de los procesos y metales pesados para cada tipo de microplástico podemos decir que:

#### **Microplástico A:**

- Con respecto a las aguas destiladas tras 24 horas observamos que la cantidad promedio de cadmio es 1,45 mg/l y que si tomamos como referencia la solución madre creada a base de agua destilada y los mencionados metales pesados, en ella encontramos una cantidad de 1,74 mg/l de Cadmio. Con estos datos hayamos que el tanto por ciento de cadmio adsorbido por el microplástico A será de un 16,41 %.

Procediendo de forma análoga, y con una concentración promedio de 17,466 mg/l de cadmio en el microplástico y tomando como referencia un blanco, formado por agua residual y por la solución madre, con una cantidad de 18,521 mg/l. Con estos datos obtenemos el tanto por ciento de cadmio adsorbido por el microplástico, siendo de un 5,7 %.

El cadmio como metal pesado es por lo general adsorbido por el microplástico A en las dos situaciones. Observamos como en presencia de aguas residuales esta adsorción disminuye.

- Con respecto al níquel y para aguas destiladas, encontramos una concentración inicial en el agua de 0,4941mg/l y la cantidad promedio de níquel en el microplástico es de 0,3126 mg/l. Por tanto, el tanto por ciento de níquel adsorbido por el microplástico será de un 36,72 %.

En las aguas residuales de estudio partimos de 2,053 mg/l de níquel y 1,797 mg/l contenido en el microplástico tras 24 horas. Con lo que obtenemos un de adsorción del 12,44%.

Observamos que como ha ocurrido antes en el caso del cadmio, para este caso y ahora en presencia de níquel se repite la tendencia que sigue la adsorción produciéndose mayores adsorciones con la ausencia de aguas residuales.

- En presencia de cobre tenemos una concentración inicial en agua destilada de 1,58 mg/l y en el microplástico 1,2 mg/l. Lo que nos lleva a un tanto por ciento de cobre adsorbido por el microplástico de 21,1852 %.

En el caso de aguas residuales tenemos una concentración inicial de 12,586 mg/l de cobre y en el microplástico tras las 24 horas encontramos 12,840 lo que nos va dar que el tanto por ciento adsorbido será negativo o lo que es lo mismo no se produce adsorción de metales de cobre por el microplástico A.

Cuando trabajamos con agua residual mixta observamos como la adsorción es menor que para un agua inicial de partida destilada, siguiendo el cobre la misma dinámica que los metales pesados anteriores con la menor o nula adsorción cuando de agua residuales se trata.

- Con respecto al plomo tenemos una concentración inicial en la sección madre de 0,31 mg/l, mientras que tras el ensayo en el microplástico se encuentra una cantidad de 0,302 mg/l lo que nos lleva a una adsorción del 2,35%.

En agua residual mixta la concentración inicial no disponemos de datos factibles para hacer una comparación, seguramente porque no se comporta como buen adsorbente.

A modo de resumen de la adsorción de cada metal por el microplástico A y diferenciando entre los dos tipos de aguas estudiados, observamos que:

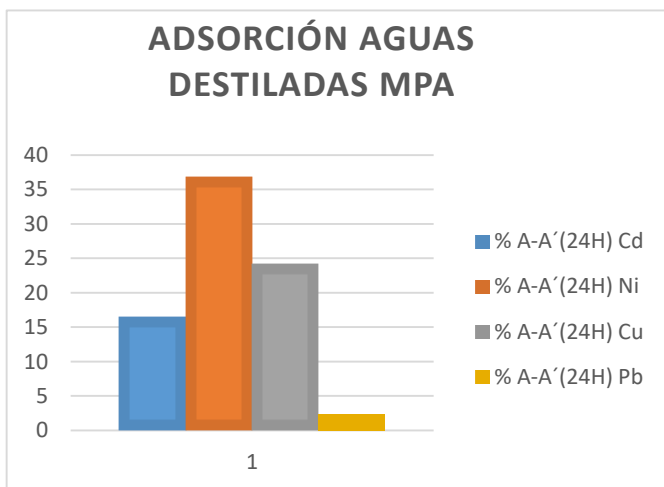


Fig.28. Gráfico adsorción Agua destilada MPA

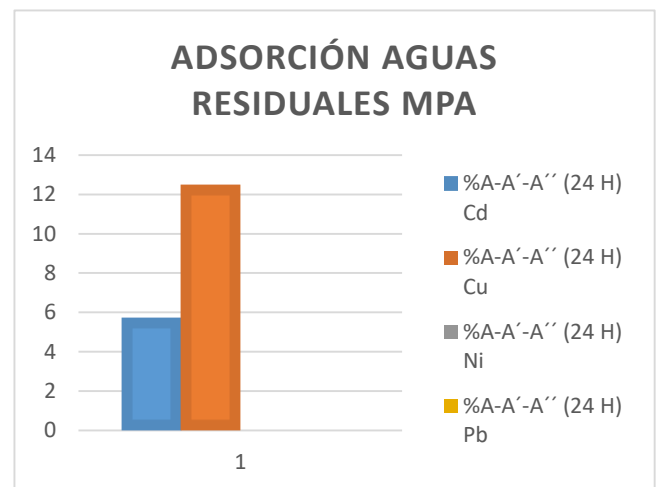


Fig.29. Gráfico adsorción Agua Residual MPA

### **Microplástico B:**

- Comenzando con el estudio en aguas destiladas con un aporte de metales pesados, como ya hemos comentado en casos anteriores vemos que la concentración tras 24 horas en contacto y agitación es 1,74 mg/l y que tras ese tiempo la concentración de Cadmio para el microplástico B es de 1,24 mg/l. Por lo tanto, se muestra como en ese periodo de tiempo el microplástico B ha adsorbido un 28,23% del metal.

En el estudio realizado en presencia de aguas residuales muestran una concentración inicial de 18,521 mg/l y una concentración en el agua residual en contacto con el microplástico B de 15,45 mg/l. Se puede observar cómo ha disminuido la concentración en dicha agua, lo que conlleva a que el microplástico a adsorbido cierta cantidad concretamente un 16,55%.

Se puede comprobar como de nuevo la adsorción de metales pesados, en este caso el Cadmio, es mayor en presencia de agua destilada alterada que en presencia de aguas residuales.

- Con respecto al metal de níquel tenemos de partida una concentración inicial del mismo de 0,49 mg/l y tras 24 horas en contacto con el microplástico B, la concentración en el agua ha disminuido a 0,246 mg/l. Este descenso es bastante considerable, produciéndose una adsorción de un 50,15%.

En aguas residuales con concentración inicial es de 12,58 mg/l y tras las 24 horas respectivas se encuentra una concentración de níquel en el agua de 11,346 mg/l y por lo tanto un 9,85% de adsorción.

- Cuando al cobre se refiere partimos de una concentración inicial en agua destilada de 1,58 mg/l y tras 24 horas en contacto con el microplástico B la concentración en el agua se reducirá a 1,12 mg/l y por lo tanto este habrá adsorbido un 28,77%.

En presencia de aguas residuales el valor de la adsorción es negativo, por lo que este microplástico no adsorbe níquel. Partimos de una concentración de 2,053 mg/l y tras 24 horas el valor en presencia del microplástico ha aumentado a 2,375 mg/l, correspondiendo al proceso de nula adsorción como se ha comentado.

- Por último, en el caso de presencia de plomo, tanto para el agua destilada, como para aguas residuales no existen datos certeros de adsorción o son negativos. Esto nos puede llevar a la conclusión de que el microplástico B, no es un buen adsorbente de un metal pesado como es el plomo.

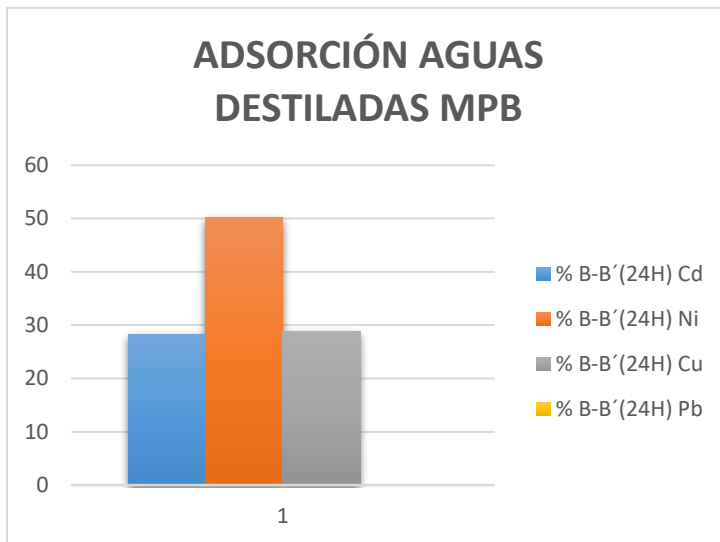


Fig.30. Gráfico adsorción Agua destilada MPB.

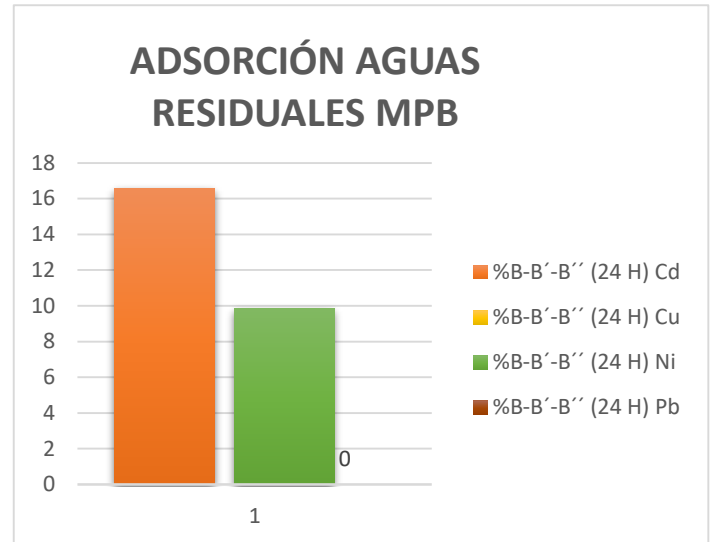


Fig.31. Grafico adsorción Agua residual MPB.

### Microplástico C:

- Con respecto al cadmio en contacto con el microplástico C se puede observar que, tanto en aguas destiladas como en aguas residuales para los periodos de 24 horas, no se produce ningún proceso de adsorción.
- Si hablamos del cobre sí que es observable una pequeña adsorción en ambos casos. En presencia de la solución madre (aguas destiladas), se tiene una concentración inicial de 1,58 mg/l y una concentración final en presencia del microplástico C de 1,56 mg/l, lo que nos lleva a tener una adsorción de un 1,03%.

En aguas residuales se sigue una dinámica parecida, con una concentración inicial de cobre de 2,053 mg/l y una concentración final después de su contacto con el microplástico de 2,038 mg/l, lo que nos va a concluir con una adsorción de un 0,69%



Como observamos en presencia de ambas aguas, el microplástico va a adsorber una pequeña cantidad de cobre casi siendo esta nula. Vemos que se sigue la misma dinámica de adsorción con una mayor cantidad adsorbida en presencia de aguas destiladas que en aguas residuales.

- Si hablamos del níquel vemos que tanto en presencia de agua destilada, como en presencia de agua residual no se produce una adsorción de níquel tras 24 horas de dichas aguas en contacto con el microplástico C.
- Por último, el metal estudiado fue el plomo. En este caso y para aguas destiladas se obtuvo una concentración de 0,31 mg/l de plomo, y que disminuyó hasta los 0,3066 mg/l en presencia del microplástico C y tras 24 horas. Con estos datos se puede evidenciar que este microplástico adsorbió 1,015% de plomo contenido en esa agua.

En el caso de aguas residuales pasamos de tener una concentración inicial de 0,083 mg/l a 0.061 mg/l de plomo, después de ser puesto en contacto 24 horas con el microplástico C. Con estos resultados se obtiene una adsorción de un 27,07 %.

El valor de la adsorción en presencia de aguas residuales en este caso si es bastante mayor que en el caso de aguas destiladas. Esto puede ser porque al proceder a la obtención de muestras o en el análisis estas se hayan podido llegar a contaminar de alguna forma o bien porque este microplástico sea propenso a la adsorción de plomo, ya que para otros metales pesados la adsorción es prácticamente nula.

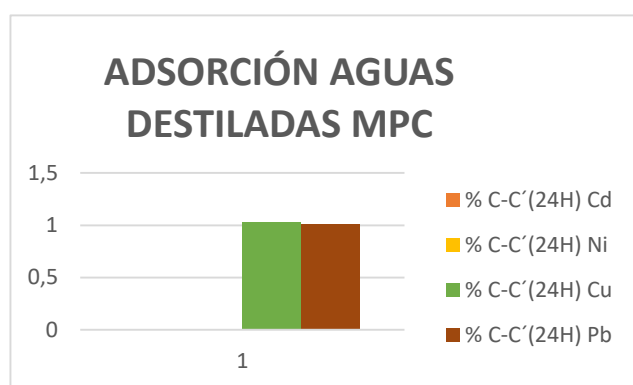


Fig.32. Gráfico adsorción Agua destilada MPC.

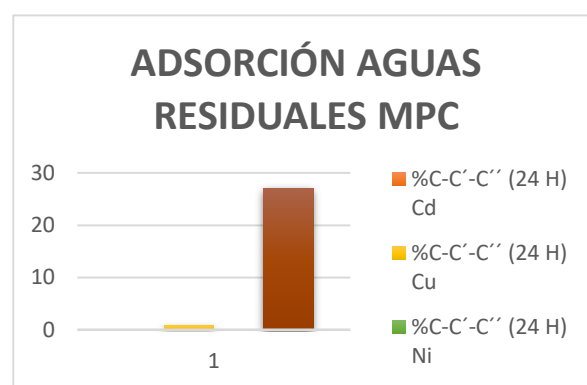


Fig.33. Gráfico adsorción Agua destilada MPC.

## **Microplástico D:**

Con respecto al microplástico D, el proceso de adsorción es nulo en presencia de casi todos los metales pesados y en las diferentes aguas probado.

Presenta solo un caso de adsorción de un 3,24 % en contacto con aguas residuales. Se observa como en una concentración inicial de cadmio en aguas residuales, disminuye tras 24 horas y en presencia del microplástico D, pasando de 18,521 mg/l a 17,920 mg/l de metal de cadmio.

Esto nos puede llevar a diversas conclusiones, por ejemplo, el área superficial puede ser pequeña y no adsorba bien. Esto no creo que sea el principal problema porque los otros microplásticos anteriormente estudiados tenían un área inferior a D excepto el microplástico A.

## 5. Conclusiones.

Una vez realizados todos los estudios convenientes y dedicándole el tiempo necesario fueron extraídos diferentes resultados con respecto al análisis de las diferentes cremas cosméticas llevadas a estudio. En concreto ha sido enfocado al estudio de los microplásticos que forman parte de ella. En el presente estudio se llevaron a cabo análisis enfocados a examinar las características tanto físicas como químicas, centrándose en sacar conclusiones sobre todo con respecto a sus capacidades de adsorción. Con todo lo expuesto hasta este momento se puede llegar a extraer una serie de conclusiones:

1. Ante la gran variabilidad de tamaños de microplástico contenido en las cremas cosméticas, existe una relación entre los tamaños de partículas de microplástico que las conforman variando estas entre los tamaños de 10 y 250  $\mu\text{m}$ .
2. Con respecto al peso contenido en 100 mg de crema, tiene una relación con la uniformidad de tamaños. Esto se evidencia con que en las cremas que presentan un mayor peso de microplásticos están dispuestas con tamaños de partículas más uniformes con respecto al intervalo antes citado. Por lo tanto, a mayor cantidad, más similitud de tamaños.
3. Se han hallado restos de pigmento blanco en el microplásticos A, concretamente dióxido de titanio. Es común que en las industrias añadan estos pigmentos como recubrimientos para dar color o para aportar alguna propiedad. Este pigmento puede llevar a alterar los procesos de adsorción.
4. Con respecto al microplástico B hay restos de polietileno oxidado. Es otro aditivo que se suele utilizar como recubrimiento, en este caso para proporcionar algún tipo de deslizamiento extra al microplástico. Se evidencia que por acción del polietileno oxidado este se presenta como un mayor adsorbente aún sin tener el área superficial de las más grandes.
5. Si comparamos las áreas superficiales de los microplásticos con la adsorción que han producido, podemos sacar las conclusiones de que para un área superficial bastante grande como es la correspondiente al microplástico A, el poder de adsorción también es bastante grande. Sin embargo, también hay excepciones como el microplástico B que pese a su pequeña área si manifiesta bastante adsorción.
6. Se evidencia que la adsorción es mayor en presencia de la solución formada con aguas destiladas y metales pesados, la llamada solución madre, que en presencia de aguas residuales y un pequeño porcentaje de la llamada solución. Esto puede

ser porque los espacios de los microplásticos se vean rellenos por otras partículas contenidas en las aguas residuales presentando menos huecos para los metales.

7. Las áreas superficiales de los microplásticos contenidos en las cremas cosméticas tienen un tamaño bastante inferior a la media de otros adsorbentes naturales y sintéticos utilizados para la eliminación de metales pesados en diversas aguas y en concreto para las aguas residuales.

## 6. Bibliografía.

Ardea wildlife pets environment. Disponible en [www.ardea.com](http://www.ardea.com)

Consulta: el 15/06/2016.

Barnes, D.K.A., Walters, A., Gonçalves, L., 2010. Macroplastics at sea around Antarctica. *Marine Environmental Research* 70, 250–252.

Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* 364, 1985-1998.

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

Betts, K., 2008. Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8995.

Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, D.M., Thompson, R.C., 2008. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol.* 42 (13), 5026-5031.

Browne, M.A., Galloway, T.S., Thompson, R.C., 2007. Microplastic: an emerging contaminant of potential concern. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3 (4), 559-561.

Carpenter, E.J., Anderson, S.J., Harvey, G.R., Miklas, H.P., Peck, B.B., 1972. Polystyrene spherules in coastal waters. *Science* 178 (4062), 749-750.

Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S., 2013. Microplastic ingestion by zooplankton. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6646-6655.

Dafne Eerkes-Medrano., Richard C. Thompson., David C. Aldridge. 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs: *Water research* 75, 63-82.

Dennis Brennecke., Bernardo Duarte., Filipa Paiva., Isabel Caçador., Joao Canning-Clode. 2016. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment: Estuarine, Coastal and shelf Science, 1-7.

Dinesh Mohan., Charles U. Pittman Jr. 2007. Arsenic removal from wáter/ wastewater using adsorbents-A critical review: Journal of Hazardous Materials 142, 1-53.

Declaración de Lanzarote, 21 de junio de 2016.

[https://micro2016.sciencesconf.org/conference/micro2016/pages/Lz\\_Declaration\\_jun\\_e21st2016\\_es.pdf](https://micro2016.sciencesconf.org/conference/micro2016/pages/Lz_Declaration_jun_e21st2016_es.pdf)

Derraik, J.G.B., 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. Marine Pollution Bulletin 44, 842–852.

Diario el País. “Detectada una alta concentración de plástico en la costa del Mediterraneo.

[http://ccaa.elpais.com/ccaa/2016/07/20/valencia/1469011792\\_954606.html?id\\_exter\\_no\\_rsoc=TW\\_CC](http://ccaa.elpais.com/ccaa/2016/07/20/valencia/1469011792_954606.html?id_exter_no_rsoc=TW_CC)

Consulta: 22/07/2016.

Edna Lilian Sánchez T., M<sup>a</sup> Teresa Garza González., Verónica Almaguer Cantú., Isabel Del Carmen Sáenz Tavera., Adriana Liñán Montes. 2008.

Estudio Cinético e isothermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) utilizando biomasa del alga chlorella sp. Inmovilizada: Ciencia UANL, XI, 168-176.

EPA, 2013. United States Environmental Protection Agency.

Laws, Regulations, Treaties (Website accessed Feb 2014).  
<http://water.epa.gov/type/oceb/marinedebris/lawsregs.cfm>.

Eriksson, C., Burton, H., Fitch, S., Schulz, M., van den Hoff, J., 2013. Daily accumulation rates of marine debris on sub-Antarctic island beaches. Mar. Pollut. Bull. 66, 199-208.

Farrell, P., Nelson, K., 2013. Trophic level transfer of microplastic: Mytilus edulis (L.) to Carcinus maenas (L.). Environ. Pollut. 177, 1-3.

Faure, F., Corbaz, M., Baecher, H., de Alencastro, L., 2012. Pollution due to plastics and microplastics in Lake Geneva and in the Mediterranean Sea. *Arch. Des. Sci.* 65, 157-164.

Fendall, L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1225–1228.

Fossi, M.C., Coppola, D., Baini, M., Giannetti, M., Guerranti, C., Marsili, L., Panti, C., de Sabata, E., Clo, S., 2014. Large filter feeding marine organisms as indicators of microplastic in the pelagic environment: the case studies of the Mediterranean basking shark (*Cetorhinus maximus*) and fin whale (*Balaenoptera physalus*). *Mar. Environ. Res.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.02.002>.

Free, C.M., Jensen, O.P., Mason, S.A., Eriksen, M., Williamson, N.J., Boldgiv, B., 2014. High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Mar. Pollut. Bull.* 85 (1), 156-163.

Galgani, F., Fleet, D., Van Franeker, J., Katsanevakis, S., Maes, T., Mouat, J., Oosterbaan, L., Poitou, I., Hanke, G., Thompson, R., Amato, E., Birkun, A., Janssen, C., 2010. Marine Strategy Framework Directive. Task Group 10 Report. Marine Litter. JRC

Gall, S.C., Thompson, R.C., 2015. The impact of debris on marine life. *Mar. Pollut. Bull.*

Graham, E.R., Thompson, J.T., 2009. Deposit- and suspensionfeeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 368 (1), 22-29.

Gregory, M.R., 2009. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philos. Trans. R. Soc. B* 364, 2013-2025.

Gregory, M.R., 1996. Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 867-871.

Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas, Grupo de gestión de recursos hídricos. Universidad Jaume I de Castellón. Disponible en: <http://www.agua.uji.es/>  
Consulta: 28/06/2016.

Jonathan Febrianto., Aline Natasia Kosasih., Jaka Sunarso., Yi-Hsu ju., Nani Indraswati., Suryadi Ismadji. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials 162, 616-645.

Karen ashton., Luke Holmes., Andrew Turner. 2010. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment: Marine pollution Bulletin 60, 2050-2055.

Law, K.L., Thompson, R.C., 2014. Microplastics in the seas. Science 345 (6193), 144-145.

La vanguardia: Prohíben los microplásticos en productos de cosmética en Estados Unidos. <http://www.lavanguardia.com/natural/20160104/301189349183/prohibicion-microperlas-plastico-cosmeticos-contaminacion-estados-unidos.html>

Lechner, A., Keckeis, H., Lamesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., Glas, M., Schludermann, E., 2014. The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. Environ. Pollut. 188, 177-181.

Luke A. Holmes., Andrew Turner., Richard C. Thompson. 2012. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment: Environmental Pollution 160, 42-48.

Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C., 2013. Occurrence of microplastics in the gastrointestinal track of pelagic and demersal fish from the English Channel. Mar. Pollut. Bull. 67 (1-2), 94-99.

Martínez García, Andrés (2014). Trabajo fin de Máster: Análisis y caracterización de microplásticos presentes en limpiadores faciales y su impacto sobre el medio



ambiente. Master en Ingeniería Ambiental y Procesos Sostenibles, Escuela Técnica superior de Ingeniería Industrial (ETSII).

Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., Kaminuma, T., 2001. Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2), 318-324.

Matthew Cole., Pennie Lindeque., Claudia Halsband., Tamara S. Galloway. 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: *Marine Pollution Bulletin* 62, 2588-2597.

Murray, F., Cowie, P.R., 2011. Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Mar. Pollut. Bull.* 62 (6), 1207-1217.

Moore, C.J., Lattin, G.L., Zellers, A.F., 2011. Quantity and type of plastic debris flowing from two urban rivers to coastal waters and beaches of Southern California. *J. Integr. Coast. Zone Manag.* 11 (1), 65-73.

NOAA (United States National Oceanic and Atmospheric Administration) Marine Debris Program, <http://marinedebris.noaa.gov/>

Rochman, C.M., Browne, M.A., Halpern, B.S., Hentschel, B.T., Hoh, E., Karapanagioti, H.K., Rios-Mendoza, L.M., Takada, H., Teh, S., Thompson, R.C., 2013a. Classify plastic waste as hazardous. *Nat. Comment* 494, 169-171.

Ryan, P.G., Moore, C.J., van Franeker, J.A., 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.

Sadri, S.S., Thompson, R.C., 2014. On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England. *Mar. Pollut. Bull.* 81 (1), 55-60.

Setälä, O., Fleming-Lehtinen, V., Lehtiniemi, M., 2014. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environ. Pollut.* 185, 77-83.

Shaw, D.G., Day, R.H., 1994. Colour- and form- dependent loss of plastic microdebris from the North Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 28 (1), 39-43.

Statement by the Press Secretary on H.R. 1321, S. 2425, ( 28/12/2015), H.R. 1321, the “Microbead-Free Waters Act of 2015,” which prohibits the manufacture and introduction into interstate commerce of rinse-off cosmetics containing intentionally-added plastic microbeads. <https://www.whitehouse.gov/the-press-office/2015/12/28/statement-press-secretary-hr-1321-s-2425>

Stephanie L. Wright., Richard C. Thompson., Tamara S. Galloway. 2013. The Physical impacts of microplastics on marine organisms: *Environmental pollution* 178, 483-492.

T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W. Lo, S. Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of The Total Environment* 366 (2006) 409–426.

Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.C., McGonigle, D., Russell, A.E., 2004. Lost at Sea: where is all the plastic? *Science* 304 (5672), 838.

UNEP (2011), *UNEP Year Book 2011: Emerging Issues in Our Global Environment*, chapter on ‘Plastic Debris in the Ocean’. [www.unep.org/yearbook/2011/](http://www.unep.org/yearbook/2011/)

Universidad Politécnica de Cartagena. Disponible en <http://www.upct.es/~sait/>  
Consulta: el 20/04/2016.

Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R., 2013. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* 182, 495-499.

W.C.LI\*, H.F.TSE., L. Fok. 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects: *Science of the Total Environment*, 333-349.

Wright, S.L., Rowe, D., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013a. Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms. *Curr. Biol.* 23 (23), R1031-R1033.

Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013b. The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.* 178, 483-492.

Zettler, E.R., Mincer, T.J., Amaral-Zettler, L.A., 2013. Life in the "Plastisphere": microbial communities on plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7137-7146.

Zitko, V., Hanlon, M., 1991. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers. *Mar. Pollut. Bull.* 22 (1), 41-42.



