



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## Análisis de microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y  
DE PROCESOS SOSTENIBLES



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

**Autor:** Fernández Hernández, Daniel  
**Director:** Bayo Bernal, Francisco Javier  
**Codirectora:** Olmos Espinar, Sonia

## Índice

<b>Capítulo I. Resumen</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo II. Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo III Introducción</b>	<b>7</b>
<b>Capítulo IV. Técnicas de recuperación de MPs en fangos de depuración</b>	<b>11</b>
<i>IV.i Extracción por densidad</i>	13
<i>IV.ii Nuevos avances en recuperación de MPs</i>	17
<i>IV.iii Otros métodos de recuperación de MPs</i>	25
<i>IV.iv Microscopía estereoscópica</i>	26
<i>IV.v Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier</i>	28
<b>Capítulo V. Resultados y Discusión</b>	<b>31</b>
<i>V.i Resultados basados en eficacias de recuperación de MPs</i>	32
<i>V.ii Resultados basados en la identificación y caracterización de MPs</i>	44
<b>Capítulo VI. Problemática según el destino del fango</b>	<b>65</b>
<b>Capítulo VII. Conclusiones</b>	<b>69</b>
<b>Capítulo VIII. Bibliografía</b>	<b>77</b>

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

*CAPÍTULO I. Resumen*

---

## 1. RESUMEN

Este trabajo reúne información de estudios basados en el análisis de microplásticos en fangos de depuración.

Desde el principio de esta investigación, la extracción por densidad ha sido uno de los tratamientos principales que se han utilizado, fundamentándose en la recuperación de las partículas microplásticas por diferencia de densidades mediante la adición de una solución salina, generalmente cloruro sódico, aunque se ha visto que el uso de otras sustancias como yoduro de sodio, cloruro de cinc y tiosulfato de sodio, han demostrado también tener una buena eficacia en la eliminación de estas micropartículas poliméricas. Sin embargo, debido a la elevada variabilidad en cuanto a tipologías y morfologías de polímero encontradas en los estudios realizados por todo el mundo, se incluyeron nuevas técnicas dentro de este ámbito, ya que se observó que este procedimiento no resultaba demasiado efectivo en los casos en los las partículas poseían tamaños por debajo de las 100  $\mu\text{m}$ .

Se han incluido procesos alternativos, como los procesos de oxidación avanzada y digestión alcalina, que tienen como finalidad la eliminación de materia orgánica. De este modo, la recuperación y aislamiento de las micropartículas se hace más sencillo.

Otros procesos, como el secado o la extracción por aceites, se están barajando como nuevas opciones en la recuperación de MPs en fangos de depuración.

Se ha demostrado que la tipología de los polímeros, así como su morfología, varían en función de la localización geográfica, o lo que es lo mismo, de las industrias y la agricultura, mayoritariamente, predominantes en un país. Aunque de manera genérica, los polímeros con mayor índice de aparición son: polietileno, tereftalato de polietileno, polipropileno, poliestireno, policarbonato y poliamidas. Además, la forma más encontrada con diferencia es la fibra.

Los problemas asociados a los MPs en fangos aparecen en el momento de su aplicación, puesto que se está demostrando que la utilización de estos fangos dentro del ámbito de la agricultura, podría empeorar la calidad de un suelo.

Lo mismo ocurriría con la revalorización de un fango con MPs, ya que algunos estudios ya han demostrado que los rendimientos en cuanto a la generación de metano disminuyen, requiriéndose mayores costes para producir un gas rico en metano con el que se pueda obtener una notable energía.

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

## *CAPÍTULO II. Objetivos*

---

El objetivo general del presente trabajo es analizar la situación actual de los microplásticos en fangos procedentes de aguas residuales urbanas. Para ello, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar la abundancia de microplásticos en fangos de depuradoras.
2. Identificar las características fundamentales de los microplásticos aislados, en cuanto a su forma, tamaño y color.
3. Analizar las posibles diferencias entre microplásticos presentes en fangos primarios y secundarios.
4. Enumerar los diferentes tipos de polímeros que conforman dichos microplásticos.
5. Enumerar y analizar las técnicas de recuperación empleadas en fangos de EDAR.
6. Identificar y estudiar las ventajas e inconvenientes de las técnicas de recuperación utilizadas en el tratamiento de microplásticos en fangos de EDAR.
7. Enumerar las técnicas de identificación y caracterización de microplásticos en fangos de EDAR.
8. Comparar la información obtenida con los resultados similares en este campo, a nivel nacional e internacional.
9. Evaluar los efectos que puedan causar estos fangos según su destino final.
10. Identificar posibles alternativas para mitigar los efectos causados por los microplásticos, así como buscar alternativas para evitar o eliminar su aparición.

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

*CAPÍTULO III. Introducción*

---

Resulta importante para entender el objetivo de este trabajo, la actual preocupación que existe, debido al daño causado por los microplásticos (MPs) al medio, tal y como se observa en la página web oficial del Parlamento Europeo, 2018. Por ello, cabe destacar, la definición sobre Microplástico propuesta por parte del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX, 2016). Los MPs son polímeros de naturaleza sintética, con tamaños menores a 5 mm y que provienen de una amplia gama de fuentes, adquiriendo diferentes morfologías según Li *et al.* (2018) tal y como se pueden observar a lo largo del trabajo.

Además, según Torres Bayona, (2013) y Holmes *et al.* (2012), poseen el potencial de adsorber determinados metales pesados cuando se encuentran en agua, pudiendo ser liberados al tomar contacto con el medio marino cuando ocurre la degradación de los mismos por acción de agentes naturales (agua, luz solar, microorganismos, etc.). Su presencia y la liberación de estas sustancias acarrea numerosos problemas al medio marino (Mahon *et al.*, 2017).

Los microplásticos son uno de los contaminantes emergentes más conocidos de la actualidad, ya que su continua investigación ha llevado a descubrir los numerosos efectos nocivos que tienen sobre el medio ambiente, viéndose afectado en mayor medida el medio marino (López-Castellanos *et al.*, 2019).

La dificultad de eliminar o de prevenir su aparición ha provocado que sea un problema que se deba solucionar con la mayor brevedad posible. Hasta el momento, se pensaba que la presencia de estas nuevas sustancias estaba ligada al mar, sin embargo, estudios recientes han demostrado que los microplásticos también hacen su aparición en las aguas residuales provenientes de plantas de tratamiento (Rolsky *et al.*, 2020), además de estudios que demuestran su presencia en aire (Giner Emerson, 2018) y suelos (Berg *et al.*, 2019).

Hoy en día, se desconoce el origen exacto de este nuevo contaminante, pero se conoce que las fuentes potenciales con mayor repercusión en la presencia de microplásticos son: las fibras sintéticas de prendas de ropa, las industrias de fabricación y procesamiento de los plásticos y los productos de cuidado personal. El desgaste de neumáticos se presenta como la principal fuente de los MPs secundarios (Habib *et al.*, 1996; López-Castellanos *et al.*, 2019; Root, 2019).

A partir de su origen, AMBAR, (2017), una empresa especializada en servicios de gestión integral de residuos peligrosos y no peligrosos, realizó una clasificación de

los MPs. Se han denominado microplásticos primarios a los polímeros que han sido fabricados a conciencia con ese tamaño, es decir, como microperlas, que sirven de materia prima para productos con un mayor valor añadido, como ya se ha mencionado en el párrafo anterior, dentro del ámbito del cuidado personal, siendo el ejemplo más representativo; los exfoliantes (Galvín Marín, 2017).

Por otro lado, se tienen los microplásticos secundarios, estos se caracterizan por ser los más abundantes, debido a que su presencia se debe a la degradación de plásticos de mayor tamaño, lo que provoca que su estimación y estudio sea más complejo, ya que el vertido de plásticos al mar es muy elevado y la naturaleza de los plásticos desechados es muy diversa (Mahon *et al.*, 2017). Como principales fuentes estarían los fragmentos de fibras sintéticas, plásticos utilizados en agricultura y toda la basura plástica vertida en las playas (Andrady, 2017).

Actualmente, no se conocen todos los efectos dañinos que conlleva la aparición de estas sustancias en el medio marino, sin embargo, estudios han demostrado algunos efectos negativos concretos sobre la fauna, un ejemplo son los cambios significativos en el comportamiento de determinadas especies marinas, se ha visto que, en algunos casos, se produce una reducción de la depredación e incluso una menor tasa de reproducción (Andrady, 2017).

Uno de los efectos nocivos más mencionados es el de producir a los animales marinos una saciedad irreal, debido a la ingesta de estas partículas microplásticas, las cuales tienden a acumularse dentro del sistema digestivo del animal generándole una saciedad que dificulta su alimentación, este fenómeno es comentado en numerosos estudios (Mahon *et al.*, 2017, Escobar Condor *et al.*, 2018). Sin embargo, este es solo uno de los efectos que produce y cabe destacar que no resulta necesario que la concentración de los microplásticos alcance su umbral de letalidad para que produzca la muerte. Esto se puede ver reflejado en el artículo publicado por Royle (2019), con el título “El plástico es una amenaza para la salud de los humanos” en The National Geographic España.

En cuanto a la presencia de microplásticos en aguas residuales y sus correspondientes fangos, las estimaciones sugieren que a través de procesos como la sedimentación, resulta posible eliminar entre un 80 y un 90% el contenido en microplásticos del agua (Campo *et al.*, 2019). A pesar de esto, los resultados obtenidos no resultan del todo fiables, debido a que no existen aún métodos de medición en los

que se pueda confiar, ya que no se consiguen extraer de manera efectiva todos los MPs que se quisiera, por lo que será crucial la búsqueda de métodos de extracción eficaces, de manera que su uso pueda ser estandarizado para llevarlo a cabo en cualquier parte del mundo. Por ello, en este trabajo se pretende mostrar un recopilatorio de las técnicas de extracción de microplásticos más efectivas y económicas que se utilizan en la actualidad.

Estudios recientes muestran que aproximadamente el 90 % de los MPs del agua residual acaban en los lodos según Mahon *et al.* (2017), dando lugar a numerosos problemas en sus tratamientos posteriores y en los productos finales obtenidos, ya que uno de los usos principales de los fangos es su utilización en la producción de metano para producir energía y la obtención de una buena materia prima con la que producir un compost con un nivel de biosólidos adecuado. Sin embargo, se ha visto que la presencia de esta sustancia provoca unas notables disminuciones en lo rendimientos de producción de metano, además de producir un compost inadecuado para la agricultura, según muestran Li *et al.* (2020).

Todos los problemas que se han mencionado son causados por los plásticos a partir del momento en el que son depositados en el medio ambiente y, aunque el reciclaje y los procesos que tienen como finalidad encontrar un segundo uso a los plásticos haya aumentado un 75 % en los últimos años (PlasticsEurope, 2019), la producción de plásticos aumenta cada año junto con las cantidades que se depositan de manera incorrecta en el medio ambiente.

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

*CAPÍTULO IV.* Técnicas de recuperación de MPs en fangos de depuración

---

A continuación, este apartado estará enfocado en el análisis de las técnicas de recuperación e identificación de microplásticos en fangos de depuración.

Las técnicas de recuperación dependen, en gran medida, del fango de entrada, del tipo de tratamiento que sigue y de la morfologías y constitución de la partícula, tal y como se muestra en distintos estudios (Mahon *et al.*, 2016 y Li *et al.*, 2018). Por otro lado, también se van a comentar las técnicas más utilizadas para la identificación de MPs contenidos en fangos.

La técnica más empleada hasta el momento es la extracción por densidad (Torres Bayona, 2013), la cual se basa en el principio en el que los microplásticos flotan al añadir una solución salina sobre la muestra, habiéndose agitado previamente el sistema. El estudio realizado por Thompson *et al.* (2004) fue el primero en utilizar este tratamiento, utilizando una solución de NaCl, con el fin de eliminar micropartículas de un sedimento marino, obteniéndose muy buenos resultados. Más tarde, diversos estudios aplicarían este mismo método a fangos de depuradora, pero utilizando distintas soluciones salinas. Por ejemplo, disoluciones de NaI con concentraciones de hasta 3,3 M (Claessens *et al.*, 2013), soluciones de NaCl y ZnCl<sub>2</sub> con concentraciones de 5 M (Corradini *et al.*, 2019) y soluciones más elaboradas, como la diseñada por Sujathan *et al.* (2017), que consiste en una mezcla formada por un 62 % de tiosulfato de sodio y un 38 % de nitrato de sodio.

Debido a que el método mencionado no resultaba ser suficiente para extraer al completo los MPs de los fangos, puesto que las partículas poseían una morfología compleja o un tamaño demasiado reducido (< 100 µm) (Sujathan *et al.*, 2017), fue necesaria la aplicación de nuevas metodologías y tratamientos más modernos que ya habían demostrado tener una gran importancia dentro del ámbito del tratamiento de las aguas residuales.

Entre estas nuevas técnicas empleadas, cabe destacar los procesos de oxidación avanzada. Hurley *et al.* (2018) llevaron a cabo tratamientos con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y reactivo Fenton llegándose a resultados por encima de lo que se había conseguido hasta el momento. Sin embargo, la digestión alcalina con hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH) también ha demostrado tener valor dentro de este ámbito, al posibilitar mejores resultados en el proceso convencional de extracción por densidad tal y como muestra también Hurley *et al.* (2018) en su estudio, entre otros.

Por otro lado, las técnicas de identificación y caracterización de microplásticos más empleadas son la estereo-microscopía y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), tal y como puede verse en la mayoría de los estudios mencionados en este trabajo (Hurley *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018; Campo *et al.*, 2019).

La microscopía estereoscópica permite la observación de la muestra en una imagen en tres dimensiones, además, también se distingue de la microscopía binocular en que, en ésta, se utilizan los dos ojos para observar, generando una imagen más clara y precisa, tal y como se explica en la web Mundo Microscopio, (s.f.). Esta técnica permitirá observar, de manera muy clara, la morfología y tamaño de cada MPs encontrado, pudiendo ser clasificado posteriormente (Erni-Cassola *et al.*, 2017).

La técnica de infrarrojo FTIR es una de las más empleadas dentro del ámbito de la investigación de sustancias y cuerpos, permitiendo conocer mediante la comparación de su espectro en una base de datos, si una micropartícula recogida es de naturaleza polimérica o no (Cabernard *et al.*, 2018).

#### **IV.i Extracción por densidad**

En el caso de España, encontramos el estudio de Bayo *et al.* (2016), en el que se analizaron los fangos de una estación de depuración situada en Cartagena. Los fangos provenían de un proceso de centrifugación, habiendo pasado previamente una digestión anaerobia. También, se recogieron muestras del rechazo del clarificador primario. La estación en cuestión opera con caudales cercanos a los 35.000 m<sup>3</sup>/día y trata las aguas residuales provenientes de hogares e industrias.

En este artículo, se llevó a cabo un procedimiento de extracción por densidad utilizando una solución de NaCl, con una concentración de 120 g/l, para eliminar los MPs y microfibras que se encontraran en el fango. Se tomaron muestras de fango de 50 gramos, a las que se añadía la disolución salina hasta un volumen de 500 ml. Tras esto, se aportó agitación al sistema, 200 rpm durante 1 hora. Tras dejar el sistema reposar, el sobrenadante obtenido era extraído y tamizado en húmedo, con el fin de obtener partículas dentro de un rango de tamaños determinado. Finalmente, las muestras se secaban durante 1 hora a una temperatura de 60 °C hasta su posterior análisis.

Se puede ver cierta similitud de este método con el realizado por Vianello *et al.* (2013), que realizaron el mismo tratamiento para muestras de sedimento marino extraídas en la zona de Venecia (Italia), que contenían arenas y fango. A su vez, Vianello *et al.* (2013) adaptaron los métodos realizados anteriormente por Thompson *et al.* (2004), quienes aplicaron este mismo tratamiento en muestras de sedimento marino recogidas en Reino Unido, siendo estos autores unos de los pioneros en este tipo de extracción.

Un estudio que también empleó una disolución de NaCl saturada (1,2 g/ml) fue el llevado a cabo por Li *et al.* (2018), quienes emplearon esta disolución para eliminar los MPs contenidos en muestras de fango de las principales depuradoras urbanas situadas en 11 provincias de China.

Una variación del método empleado por Thompson *et al.* (2004) es utilizar yoduro de sodio (NaI). Esta disolución permite la extracción de partículas microplásticas de mayor densidad, por una mayor densidad de la propia disolución en comparación con la de NaCl. Además, es capaz de recuperar un mayor número de fibras y partículas de menor tamaño, tal y como demostraron Claessens *et al.* (2013) y Zhang *et al.* (2019), que utilizaron disoluciones de NaI en la eliminación de MPs en muestras de sedimento, situadas en Bélgica, y suelo, ubicadas en los Países Bajos, respectivamente.

A nivel nacional. Berg *et al.* (2019) en su estudio sobre el tratamiento de MPs en lodos de depuración, adquirieron muestras de fango de distintas depuradoras de la Comunidad Valenciana, destinadas al tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales, y aplicaron los métodos propuestos por Zhang *et al.* (2019) utilizando una disolución de NaI, con una densidad de 1,7 g/ml, pero con algunas modificaciones para adecuarse mejor a la muestra. El objetivo del estudio era extraer las partículas de mayor tamaño y las que poseían densidades próximas a la del agua. Finalmente, las muestras eran extraídas como un sobrenadante y tamizadas con un filtro de tamaño de poro de 11  $\mu\text{m}$ . De este modo se aseguraba que todas las partículas quedaran retenidas en el filtro, debido a que, tal y como se explican en el estudio realizado por Campo *et al.* (2019), de manera muy minoritaria, los MPs podrían alcanzar tamaños inferiores a 25  $\mu\text{m}$ . Li *et al.* (2018), en su estudio sobre fangos de estaciones de depuración de China, encontraron una gran cantidad de MPs, todos con tamaño superior a 37  $\mu\text{m}$ . Con la muestra de fango que había quedado del proceso de

extracción, se llevó a cabo una segunda extracción, pero esta vez utilizando la disolución de NaI antes mencionada.

A nivel mundial, se puede destacar el estudio de Hurley *et al.* (2018), realizado en Oslo (Noruega). En este estudio, se llevó a cabo una extracción del mismo modo que había realizado Berg *et al.* (2019) en España. Realizaron una primera extracción con agua dulce, con una densidad aproximada de 1 g/ml. Después, utilizando una solución de NaI, con una densidad de 1,8 g/ml, realizaron una segunda extracción. Cada extracción fue repetida 3 veces, consiguiéndose una retención casi completa de los materiales microplásticos que contenía la muestra de fango. Los procedimientos seguidos después son los mismos que los nombrados por los demás autores, es decir, filtrado, secado y análisis.

En relación con la utilización de otras sustancias para llevar a cabo una extracción por densidad, Maes *et al.* (2017) han proporcionado algunos resultados sobre la utilización de cloruro de cinc ( $ZnCl_2$ ) en muestras de sedimento marino. En su estudio se muestra que mediante la utilización de esta sustancia y ajustando la densidad a 1,37 g/ml, se podía conseguir la extracción de una gran cantidad de polímeros con eficiencias superiores al 85 % en todos los casos.

También encontramos el estudio de Lares *et al.* (2019), los cuales realizaron una extracción por densidad a muestras de fango utilizando formiato potásico ( $KHCO_2$ ), con una densidad aproximada de 1,5 g/ml. Para un correcto funcionamiento, las muestras debían ser previamente tamizadas con tamices de 1 mm y 250  $\mu m$ , ya que las partículas de tamaño elevado dificultaban la extracción de las partículas más pequeñas. El sobrenadante obtenido era filtrado a vacío mediante un filtro de fibra, tras esto, debía dejarse secar el filtro durante 30 minutos a 60 °C. Este procedimiento logró eficacias superiores al 80 %, un valor no muy alto, pero que se debe tener en cuenta, ya que dentro de ese 80 % estaban las micropartículas de menor tamaño, las cuáles son las más difíciles de extraer con otros tratamientos.

Se tiene también el artículo de Sujathan *et al.* (2017), que aplicaron una disolución formada por la siguiente mezcla para realizar la extracción:

- 212 gramos de nitrato de sodio.
- 361.7 gramos de tiosulfato de sodio.

Esos dos componentes se llevaron a un recipiente que contenía 300 ml de agua destilada. Se aumentó ligeramente la temperatura con el fin de acelerar el proceso de mezcla. Finalmente, se llevó esa mezcla a 500 ml y se examinó que todo estuviera bien mezclado y homogeneizado, obteniéndose una disolución con una densidad de 1,46 g/ml. Se añadieron 150 ml de disolución al fango obtenido tras la oxidación. La densidad de la mezcla tras la adición fue de 1,35 g/ml. Se agitó el sistema y se dejó en reposo hasta que se observó una buena separación (24 horas). Finalmente, se recogió el sobrenadante y se filtró al vacío con filtros de membrana de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Por último, en el estudio de Corradini *et al.* (2019), realizado en Chile, se evaluó la eficacia de una extracción por densidad en 2 etapas utilizando 2 sustancias diferentes en cada experimento. El primero, con agua destilada y NaCl 5 M y el segundo, con agua destilada y ZnCl<sub>2</sub> 5 M. El método se aplicaba con 20 ml de cada sustancia a 5 gramos de muestra de fango. El sobrenadante obtenido en la primera etapa (agua destilada) se filtraba y secaba. El fondo, se recogía, se centrifugaba y se realizaba la siguiente etapa de extracción (NaCl 5M para el primer caso, y ZnCl<sub>2</sub> para el segundo). Con este método, el ZnCl<sub>2</sub> sí lograba resultados medibles, además de evitarse problemas de adhesión de materia orgánica. Para probar la eficacia del procedimiento, se añadieron partículas microplásticas para cuantificar la capacidad de recuperación, tal y como se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1. Polímeros para validación del método de Corradini *et al.* 2019.

Polímero	Forma	Longitud (mm)	Área (mm <sup>2</sup> )
<b>Acrílico</b>	Fibra	2,7 ± 1,4	0.12 ± 0,06
<b>Poliéster</b>	Fibra	1,60 ± 1,10	0.07 ± 0,06
<b>Nylon</b>	Fibra	2,30 ± 0,80	0.98 ± 0,37
<b>LDPE</b>	Fragmento	-	0.16 ± 0,10
<b>PVC</b>	Fragmento	-	0.10 ± 0,08

#### **IV.ii Nuevos avances en recuperación de MPs**

Como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso de extracción por densidad no resultaba ser suficiente en determinados casos, debido a que la morfología y tipología del polímero no era la misma en todos los casos, tal y como veremos en el apartado “Resultados y Discusión” de este trabajo, y por lo tanto, la eficacia del tratamiento tampoco lo era, ya que existían referencias que afirmaban que la extracción por densidad no resultaba eficaz en todas las situaciones, mencionado esto en el estudio de Campo *et al.* (2019), en el que analiza la eficacia de distintos métodos de eliminación utilizando MPs con distintas morfologías y tipologías.

Debido a este problema y a la necesidad de investigar un procedimiento que sirviera para cualquier tipo de fango contaminado por MPs, se comenzaron a realizar investigaciones en las que se ponían a prueba los procedimientos de oxidación avanzada utilizados hasta el momento en el tratamiento de aguas residuales, como tratamientos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a la generación de especies intermedias con un gran poder oxidante, como es el radical hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ). La generación de este radical puede venir dada por varios medios y resulta muy efectivo es la oxidación y eliminación de material orgánico, especialmente si este es no biodegradable.

Uno de los primeros estudios en probar esta técnica en el ámbito de la extracción y aislamiento de MPs en fangos de depuración fue el desarrollado por Tagg *et al.* (2016), que aplicaron una disolución compuesta por sulfao de hierro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), conocida como reactivo Fenton. Los resultados demostraron que permitía una altísima eliminación de la materia orgánica contenida en los fangos y aguas de una estación de depuración situada en Reino Unido, permitiendo un aislamiento óptimo y una medición muy exacta, sin interferir en los espectros formados por las técnicas infrarrojas.

Bretas Alvim *et al.* (2020), siguieron los métodos desarrollado por Tagg *et al.* (2016) y los llevaron a cabo, con algunas modificaciones, sobre fangos obtenidos de estaciones situadas en determinados núcleos de población de la Comunidad Valenciana. En este estudio se llevaron a cabo dos procedimientos de oxidación avanzada. El primero, constaba de 2 muestras de 10 ml de fango, a la que se les añadía 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30 y al 35 % en volumen, con el fin de ver el efecto de la concentración en los resultados finales, ya que Lares *et al.* (2019) recalcaron que el uso

de peróxido de hidrógeno también resultaba eficaz, siendo prescindible la utilización de una sal de hierro para aumentar la eficacia, ya que podía ocurrir algún tipo de contaminación en la muestra. El sistema se mantuvo durante 4 horas a unos 60 °C.

El segundo, constó de 2 muestras del mismo volumen que el caso anterior, pero en este caso, se añadía 20 ml de peróxido al 30 y 35 % más además 10 ml de la sal de hierro correspondiente, así se tenía en cuenta la concentración de peróxido y el efecto del catalizador de hierro. En esta situación, no se requería tanta temperatura debido al efecto del catalizador, se mantuvo a 40 °C el mismo periodo que las muestras anteriores. En algunos casos, era necesario un sistema de refrigeración para el ajuste de la temperatura, ya que tendía a aumentar a valores mayores que los mencionados aquí (Hurley *et al.*, 2018; Bretas Alvim *et al.*, 2020). Las muestras ya tratadas eran filtradas con filtros de fibra de vidrio de 1 µm de tamaño de poro, dejándose secar durante 1 hora a 105 °C en estufa de laboratorio para su posterior análisis.

Hurley *et al.* (2018) realizaron un experimento bastante complejo con el fin de demostrar que, un tratamiento combinado de ambas técnicas, oxidación + extracción por densidad, sería el diseño óptimo que podría eliminar cualquier tipo de micropartícula independientemente del fango y su contenido. Las muestras de fango fueron extraídas de estaciones depuradoras situadas en Oslo (Noruega). En la primera fase de su estudio, analizaron la eficacia de todos los métodos actuales que se estaban utilizando en ese mismo ámbito, es decir, oxidación con peróxido, oxidación con peróxido + Fenton y digestiones alcalinas utilizando NaOH y KOH. Esta primera etapa tenía como objetivo observar cuál de los métodos mencionados provocaba el menor daño posible a las partículas microplásticas, ya que, si ocurría así, partículas aún más pequeñas se quedarían en el fango, dificultando su extracción. El análisis del daño se llevó a cabo sobre micropartículas de los siguientes polímeros: polipropileno (PP), polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET), poliamida-6,6 (PA), policarbonato (PC) y polimetilmetacrilato (PMMA), ya que eran todos los polímeros que se habían mencionado en el estudio de Sujathan *et al.* (2017), asegurándose en el mismo, que eran los polímeros que conformaban prácticamente los fangos de todo el mundo. Las características y morfología de las micropartículas utilizadas para evaluar el método de Hurley *et al.* (2018), se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 1.

Tabla 2. Características de los polímeros utilizados por Hurley et al. 2018.

Polímero	Forma	Rango de tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Densidad ( $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ )
Polipropileno (PP)	Pellet	3.000-6.300 (4.614)	0,910
Poliétileno de baja densidad (LDPE)	Pellet	3.400-4.500 (3.716)	0,918
Poliétileno de alta densidad (HDPE)	Pellet	3.600-5.000 (4.372)	0,945
Poliestireno (PS)	Gránulo	3.050-4.000 (3.653)	1,040
Tereftalato de polietileno (PET)	Perla	2.850-3.600 (3.258)	1,340
Poliamida-6,6 (PA-6,6)	Gránulo	2.850-4.400 (3.342)	1,130
Policarbonato (PC)	Gránulo	3.100-3.800 (3.377)	1,200
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Gránulo	2.800-4.300 (3.367)	1,190

En la Tabla 2 se puede ver que utilizaron distintos polímeros con distintas morfologías y densidades, con el fin de que se aproximara a una situación lo más real posible.

Para el tratamiento con peróxido, Hurley *et al.* (2018), aplicaron los mismos procedimientos mostrados en el estudio de Sujathan *et al.* (2017), que habían llevado a cabo un tratamiento combinado también sobre muestras de fango de depuradoras de Nueva York, con un primer tratamiento de oxidación con peróxido al 30 %, manteniendo la reacción durante a 70 °C durante 5 horas, seguido de una extracción por densidad con una disolución que contenía una mezcla de tiosulfato de sodio y nitrato de sodio, mencionada en el apartado anterior.

Hurley *et al.* (2018), evaluaron el proceso también calentando y manteniendo la reacción a 60 °C durante el mismo periodo, ya que Dehaut *et al.* (2016) habían recalado la importancia de realizar los procesos a dicha temperatura en estos casos, con el fin de evitar cualquier posible degradación de los MPs, en su análisis sobre los efectos de los tratamientos en fangos de estaciones de depuración situadas en Plouzanté (Francia).

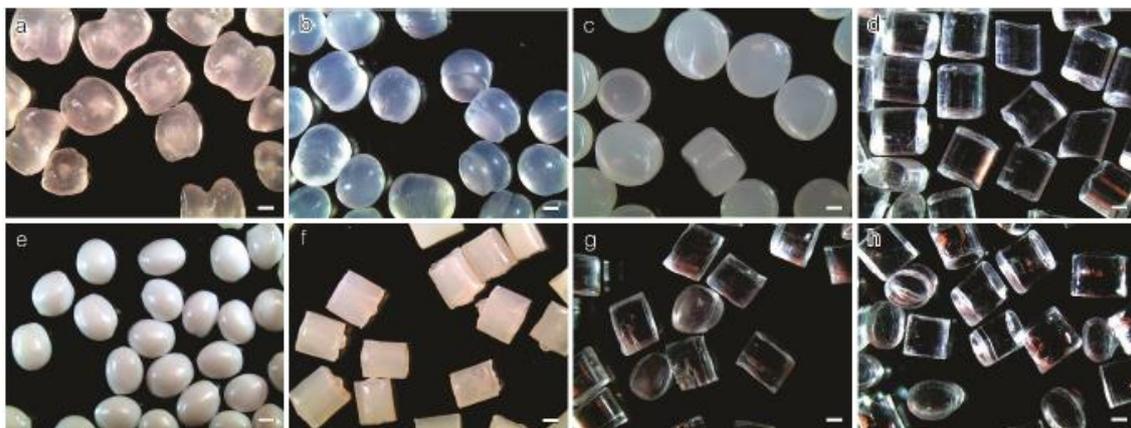


Figura 1. Morfología de los polímeros utilizados: (a) PP; (b) LDPE; (c) HDPE; (d) PS; (e) PET; (f) PA-6,6; (g) PC; (h) PMMA. Hurley *et al.* 2018.

En el caso del procedimiento Fenton, se tomaron las referencias del estudio de Tagg *et al.* (2016) nombrado anteriormente, ya que el mismo estudio aseguraba que las proporciones usadas eran las óptimas, pues evaluó el efecto de distintas concentraciones. El pH de la disolución se ajustó a 3 utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), variando así las condiciones tomadas de Tagg *et al.* (2016), los cuales utilizaron como pH óptimo 5. En este caso, la disolución Fenton se constituyó añadiendo 20 gramos de la sal correspondiente ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) a 1 litro de agua desionizada. El sistema se mantuvo a temperatura ambiente, para lo cual se refrigeraba.

El desarrollo del procedimiento de digestión alcalina mediante el uso de la disolución de NaOH siguió las mismas condiciones que el llevado a cabo por Mintenig *et al.* (2016). Este último se realizó en muestras de fango procedentes de estaciones de depuración de aguas residuales en Alemania. Se trata de un procedimiento de digestión alcalina utilizando una disolución de NaOH 10 M a temperaturas entre 50 y 70 °C. Los resultados demostraron que la temperatura óptima estaba en torno a los 60 °C, sin embargo, se sospechó que la alta concentración de NaOH provocaba algunos daños a las partículas microplásticas.

Es por esto, y por las referencias obtenidas de Bellas *et al.* (2016) en su estudio sobre los tratamientos de MPs en organismos marinos del océano Atlántico y sobre costas del mar Mediterráneo mediante la aplicación de disoluciones de NaOH 1 M, lo que provocó que Hurley *et al.* (2018) añadieran dichas variantes en su diseño experimental.

El último tratamiento que evaluaría Hurley *et al.* (2018) sería el de la digestión alcalina utilizando KOH. En este caso, solo diseñó un experimento, que sería el mencionado en el estudio de Dehaut *et al.* (2016) sobre el efecto de determinadas sustancias cuando los MPs se encuentran en el medio marino, tomada su información del estudio de Foekema *et al.* (2013) sobre el tratamiento de plásticos en peces. El estudio realizado en Holanda por Kühn *et al.* (2016), explicando que el uso de KOH serviría como alternativa en la extracción de MPs de medios naturales y animales marinos, dio pie al estudio de Hurley *et al.* 2018. Las condiciones de todos los ensayos se muestran de manera resumida en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3. Características ensayos fase 1. Estudio de Harley *et al.* 2018.

Ensayo	Reactivo	Volumen reactivo (ml)	T (° C)	Duración ensayo (h)
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	60	5
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	70	5
3	Fenton + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 + 20	Ambiente	24
4	NaOH (1 M)	30	60	24
5	NaOH (10 M)	30	60	24
6	KOH (10 M)	30	60	24

Con la primera etapa terminada, analizando el daño que las sustancias nombradas causaban a las partículas microplásticas, se llevó a cabo la segunda etapa, que únicamente analizaría la tasa de eliminación de materia orgánica de cada técnica. La que mayor cantidad de materia orgánica eliminara, sería la técnica elegida en la segunda etapa, como en la primera era la que generara un menor daño sobre los MPs seleccionados.

Escogido el pretratamiento, se llevó a cabo la extracción por densidad, utilizando agua dulce en la primera extracción, y una disolución de NaI (1,8 g/ml) para la segunda extracción. Este tratamiento ha sido mencionado en el apartado anterior. Cabe destacar que Hurley *et al.* (2018) analizaron esta última etapa llevando a cabo el

proceso de oxidación antes de la extracción por densidad, en un primer caso, y después de la extracción, en un segundo caso.

Para esta última fase, se escogieron las mismas muestras tratadas de fango con las que se trabajó en la etapa anterior. Sin embargo, debido a que no se detectaron partículas microplásticas con características óptimas para su estudio, ya que el tratamiento de oxidación había degradado algunas de ellas, se decidió añadir de manera artificial 30 microperlas de PE (850-1000  $\mu\text{m}$ ), 30 microperlas de PE de menor tamaño (425-500  $\mu\text{m}$ ) y 30 fibras de PET (322-395  $\mu\text{m}$ ), tal y como se presenta en la Figura 2. Con esto, se pretendía ver si la extracción no solo dependía del polímero en cuestión sino también de la forma que poseía el mismo, ya que algunos estudios, como el de Lares *et al.* (2019), ya recalcan esta idea.

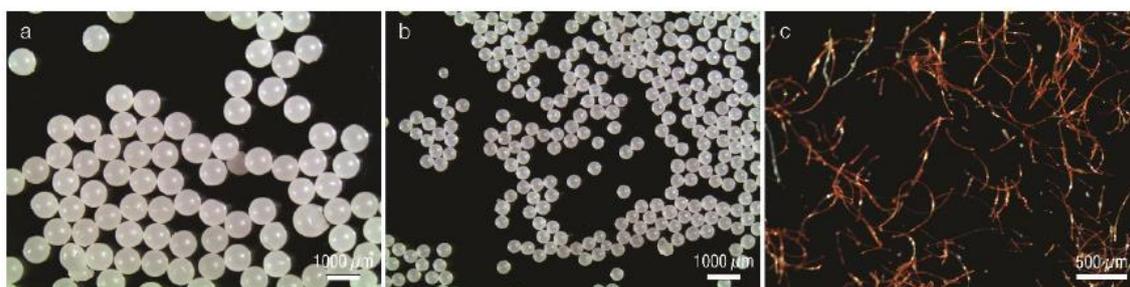


Figura 2. Imagen partículas microplásticas Fase 3. Hurley *et al.* 2018.

Se usaron 10 gramos de muestra de fango. Para mejorar la incorporación de las partículas microplásticas a la matriz del mismo, se humedeció el mismo pulverizando con agua filtrada 3 veces, dejando secar un tiempo antes de humedecer de nuevo. De este modo, se intentaba realizar una muestra lo más parecía a una muestra ambiental real.

Otra opción es la probada por Li *et al.* (2018), los cuales aplicaron un tratamiento de oxidación avanzada habiéndose realizado ya una extracción por densidad, utilizando una disolución saturada de NaCl a muestras de fango recolectadas en determinadas estaciones de depuración situadas en núcleos de población en China. El proceso de extracción ha sido explicado en el apartado anterior.

Por otro lado, la oxidación se realizó utilizando 100 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % en volumen a 20 gramos de muestra de fango. De este modo se conseguía limpiar los MPs, aislándolos de toda la materia orgánica que contenía el fango. Tras el proceso, que duró varias horas, se filtró y se dejó en desecador durante 3 días.

El método fue validado, añadiendo a muestra de fango ya tratadas y con concentraciones de MPs muy bajas, fragmentos de los polímeros PS, PE y PP, ya que eran los más referenciados en los estudios de este campo. Estos fragmentos eran marcados de color azul para distinguirlos de los que ya contenía el fango. Así, se podía evaluar más eficazmente la acción del método. Se escogieron micropartículas más grandes (380-830  $\mu\text{m}$ ) y otras de tamaño muy reducido (alrededor de 75  $\mu\text{m}$ ), para observar la dependencia del método por el tamaño de partícula. Se añadieron en concreto 50 partículas plásticas a 20 gramos de muestra de lodo tratado.

Campo *et al.* (2019) adaptaron los métodos y consejos realizados por Li *et al.* (2018), aplicando un procedimiento de oxidación avanzada con el reactivo Fenton, tras haber aplicado ya una extracción por densidad utilizando agua. Las muestras de fango en este caso, se obtuvieron de una depuradora urbana situada en Cranfield (Reino Unido). El objetivo de Campo *et al.* (2019) fue realizar la eliminación de la materia orgánica, analizando los MPs de la misma del mismo modo que otros autores, pero con un menor uso de reactivo, ya que no se llevaba a cabo sobre la muestra completa si no solamente sobre el sobrenadante obtenido de la extracción, tal y como lo evaluó Hurley *et al.* (2018) en la última etapa de su estudio.

Para evaluar la eficacia de su método, Campo *et al.* (2019), utilizaron partículas de LDPE con los siguientes rangos de tamaño: 1-5 mm, 0,5-1 mm y 150-500  $\mu\text{m}$  (Figura 3). Se insertaban 10 o 100 partículas a las muestras de fango, con el fin de ver el efecto de la concentración de microplásticos sobre el proceso. Este número de partículas daba como resultado un fango con una concentración típica de polímero en un fango, según lo registrado hasta el momento en Reino Unido. Tras añadir las partículas microplásticas, se mezclaba bien, de modo que quedaran las partículas repartidas uniformemente.



Figura 3. Fragmentos de LDPE seleccionados por Campo et al. 2019.

El ensayo comenzaba con una extracción por densidad añadiendo agua, ya que algunos estudios habían realizado este proceso y había conseguido eliminar los fragmentos más grandes (Hurley *et al.*, 2018). La separación con agua se realizaba mediante agitación a 700 rpm durante 10 minutos. El sobrenadante obtenido, que debía de contener los MPs, se filtraba, y las partículas plásticas que hubiera en él eran liofilizadas durante 24 horas para eliminar toda la humedad posible y evitar así errores en la cuantificación de la masa. A continuación, se llevaba a cabo la purificación de los fragmentos de LDPE contenidos en el sobrenadante. Este se añadía a un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml, al que se le agregaban 20 ml de reactivo Fenton (0,05 M) y 20 ml de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30% en volumen. La reacción se producía en el interior del vaso, al cual se le incorporaba un agitador magnético y el conjunto se mantenía a una temperatura de reacción constante de 60 °C, todo esto durante 15 minutos. Posteriormente, se añadían pequeños volúmenes de peróxido tras 30 y 90 minutos, en los casos en los que la reacción no hubiera ocurrido de manera completa por falta del mismo. Se dejaba reaccionar durante 12 horas. Una vez terminado este proceso, todos los fragmentos obtenidos en las muestras se tamizaban a 500 y 53  $\mu m$  con el fin de retener las partículas de mayor tamaño por un lado y las de menor por otro.

### IV.iii Otros métodos de recuperación de MPs

Lares *et al.* (2019) aplicaron dos métodos menos conocidos para la recuperación de MPs en muestras de fango de estaciones de depuración situadas en Mikkeli (Finlandia). Estos dos métodos fueron la extracción por aceites y el secado.

Para cuantificar la eficacia de los métodos utilizados, se añadieron 10 fragmentos de los polímeros PS, PE, PVC, PET, PA, PP y SBR (Figura 4), ya que, como ya se ha dicho, son de los polímeros que aparecen con más frecuencia en los estudios sobre MPs en fangos.

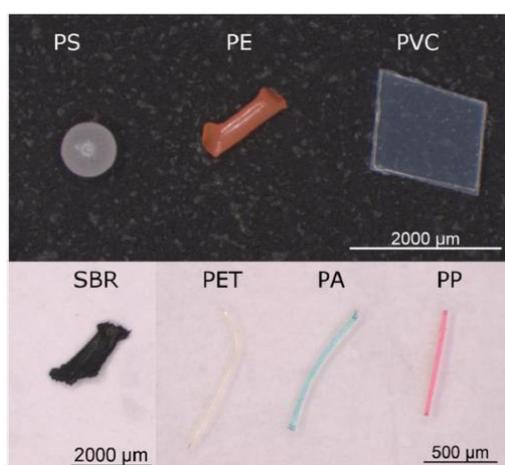


Figura 4. Morfología de los polímeros utilizados por Lares *et al.* (2019).

Para la extracción con aceite, Lares *et al.* (2019) utilizaron el método descrito por Crichton *et al.* (2017). Este método aprovecha las propiedades lipofílicas de determinados polímeros. Para realizar este procedimiento, se añaden 100 ml de agua filtrada a 50 gramos de fango, todo en un matraz Erlenmeyer. Se agita fuertemente para crear un vórtice provocando el hundimiento del fango. Después de un breve reposo, se añaden 5 ml de aceite de canola filtrado. Tras esto, se agita de nuevo fuertemente durante unos 30 segundos, permitiendo el contacto directo entre el aceite y el fango. Luego, se deja reposar unos 2 minutos, aproximadamente, hasta que la capa de aceite se separa nuevamente de la capa de agua. Después de esto, las capas de agua y aceite se decantan en embudo de decantación, y el proceso se repetía una

vez más para asegurar la extracción. El matraz era lavado con agua, que debía decantarse después para extraer algún posible microplástico que hubiera quedado adherido a las paredes del matraz. Durante los procesos de lavado también se añadía aceite de canola. El aceite era filtrado a vacío con un filtro de vidrio equipado con una membrana de policarbonato (1  $\mu\text{m}$ ).

Por último, el secado se realizó tal y como se explicaba en el estudio de Murphy *et al.* (2016), en el cual, se aplicó un procedimiento de secado a muestras de agua residual, con el fin de obtener los sólidos de las muestras y, debido a que las partículas microplásticas estarían adheridas a los sólidos contenidos en el agua, resultaba posible retener los MPs extrayendo los propios sólidos. El proceso de secado llevado a cabo se realizó en placas Petri a 45 °C durante 19 horas. Tras esto, se debía filtrar con un tamiz de 20  $\mu\text{m}$ , con el fin de retener todas las partículas sospechosas de contener MPs.

#### **IV.iv Microscopía óptica**

La microscopía óptica es el conjunto de técnicas destinadas a hacer visible los objetos de estudio que, por su tamaño reducido, el ojo humano es incapaz de ver. Esta técnica consiste en que una luz visible proveniente de una fuente (difractada, reflejada o refractada), atraviese la muestra que va a ser estudiada a través de lentes ópticas que pueden ser simples o múltiples. Estas lentes logran una vista ampliada de la muestra (Abramowitz y Davidson, 2015). La imagen obtenida si puede ser analizada y tratada por el ojo humano.

Estos microscopios son utilizados para examinar muestras tanto bajo luz reflejada (episcópica) como transmitida (diascópica). Generalmente, se combinan ambas para obtener un mayor número de características particulares de la muestra.

Resulta posible realizar la iluminación de dos formas distintas. La primera, iluminación oblicua, muy útil para muestras transparentes o incoloras. En este sistema se puede obtener mayor contraste y claridad si la fuente lumínica es dirigida desde un ángulo oblicuo. La segunda, iluminación de campo oscuro, ésta, requiere de una base especializada que contiene un espejo reflejante y un escudo de luz. Esta última se asemeja más a la microscopía estereoscópica.

La microscopía estereoscópica (Figura 5) ha sido la más utilizada en el ámbito de análisis de microplásticos. La mayoría de los estudios mencionados en este trabajo, definen esta técnica como la más útil para observar estas micropartículas con una imagen con alta definición, permitiendo analizar por completo la morfología de cada partícula (forma, color, tamaño, etc) (Hurley *et al.*, 2018; Campo *et al.*, 2019) de manera tridimensional (Mundo Microscopio, (s.f.)). Algunas imágenes ejemplo pueden verse en el apartado “Resultados y Discusión” de este trabajo.



Figura 5. Microscopio estereoscópico genérico

La microscopía estereoscópica posee además la ventaja de que resulta posible conectar la imagen obtenida con el microscopio a un ordenador, por lo que la imagen puede ser manipulada y guardada (Euromex, 2018).

La muestra puede ser movida durante su análisis, así resulta posible analizar toda la superficie y todas las partículas que puedan ser susceptibles de análisis. Además, el dispositivo consta de un sistema de aumentos para ajustarse a cualquier tamaño de partícula, de manera general, se alcanzan hasta 90 aumentos, aunque los microscopios más sofisticados, pueden llevar hasta los 300 aumentos, según una empresa fabricante de los mismos (Euromex, 2018).

#### IV.v Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia infrarroja (Figura 6) se ha referenciado como la técnica más utilizada en la identificación de polímeros dentro de este ámbito (Bayo *et al.*, 2016; Hurley *et al.*, 2018; Campo *et al.*, 2019). Todos los estudios que se han mencionado en este trabajo utilizan esta técnica de análisis para confirmar si una partícula tiene o no naturaleza polimérica sintética.



Figura 6. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier.

Al igual que ocurre con la técnica explicada anteriormente, este dispositivo se conecta a un ordenador, el cual mostrará los espectros de las sustancias presentes en la partícula analizada, proporcionando todos los compuestos posibles mediante porcentaje de coincidencia, lo que permite escoger cual es la opción más semejante a la partícula en cuestión (Noria, 2014). Esta técnica aprovecha la capacidad de cada sustancia de absorber una determinada cantidad de radiación IR. El espectro que genera esta absorción es característico de cada sustancia, permitiendo su identificación.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una versión mejorada de la técnica, que permite análisis de manera simultánea y rápida, lo que da como resultado que el análisis de cada partícula microplástica dure apenas unos minutos.

Otra de las técnicas utilizadas en este ámbito, es la denominada micro-espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier ( $\mu$ -FTIR). Esta técnica surge de la unión entre la espectroscopía infrarroja, anteriormente explicada, y la microscopía óptica. Se alcanzan también resoluciones a escala de micrómetros como ocurre con la microscopía y además, la imagen óptima generada permite delimitar mejor el área de estudio, utilizando normalmente radiación de infrarrojo medio para detectar los movimientos vibratorios de las moléculas o grupos de moléculas presentes en la muestra (Barraza-Garza *et al.*, 2013). Los resultados obtenidos por esta técnica permiten observar el estado bioquímico de la muestra, además de obtener información relevante de todas las moléculas presentes, lo que permite su identificación, semi-cuantificación y localización de las moléculas de interés que estén contenidas en la muestra (Barraza-Garza *et al.*, 2013).

Muchos autores (Vianello *et al.*, 2013; Bayo *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2018) han utilizado estas técnicas en la identificación de MPs en muestras de fango, permitiéndoles obtener información sobre los polímeros que conformaban las micropartículas que aislaban mediante los métodos de recuperación descritos.

Por otro lado, se tiene la espectroscopía Raman, la cual es un método de dispersión en el que se utiliza una luz monocromática (láser) como fuente. Dicha fuente emite radiación que interactúa con la muestra. Una pequeña fracción de los fotones dispersos experimenta un cambio de energía, proporcionando información sobre la muestra (Käppler *et al.*, 2016). El espectro obtenido, denominado espectro Raman, nos muestra información similar a un espectro de infrarrojo. Sin embargo, existe una diferencia física fundamental entre las técnicas FTIR y Raman. Concretamente la absorción en IR depende de un cambio en el momento dipolar de la molécula. Por otro lado, la espectroscopía Raman es dependiente de un cambio en la polaridad de un enlace químico (Käppler *et al.*, 2016). Autores como Sujathan *et al.* (2017) utilizan esta técnica como método principal de identificación de polímeros.

La información que aportan estas técnicas ha demostrado que ambas son complementarias entre sí (Käppler *et al.*, 2016). Al igual que ocurre con la técnica FTIR, la espectroscopía Raman evolucionó, acoplado un sistema de microscopía al espectrómetro. Esta nueva técnica se denominó micro-espectroscopía Raman, en la que la radiación se enfoca sobre la muestra a través de un objetivo, que sirve también para recoger la propia señal Raman de la muestra. La resolución teórica puede ser

menor a 1  $\mu\text{m}$ . Las ventajas obtenidas son muy semejantes a la FTIRM (Pastor *et al.*, 2003).

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

*CAPÍTULO V. Resultados y Discusión*

---

En este apartado, se van a mostrar todos los resultados de los estudios que se han analizado en este trabajo. Dichos resultados, van a estar divididos en dos partes para una mejor comprensión de los mismos. Por un lado, la eficacia del tratamiento explicado en base a la tasa de eliminación de MPs de la muestra recogida y por otro, las características de los fragmentos y fibras encontradas en las muestras. Además, se indicarán los valores de concentración y otros datos relevantes para este estudio.

### **V.i Resultados basados en eficacias de recuperación de MPs**

Durante la fase 1 del estudio de Hurley *et al.* (2018), se registró una elevada cantidad de cambios producidos en las partículas de microplásticos en función del reactivo utilizado.

Atendiendo a los cambios físicos, el experimento ejecutado con  $H_2O_2$  a 70 °C provocó la destrucción casi total de las partículas de PA-6,6 (Figura 7), aunque esto ocurrió solo con una de las 3 muestras y no se tuvo una explicación al respecto. En general, se vio que el PA-6,6 no es resistente al peróxido, provocándole daño oxidativo y degradación a su estructura con relativa facilidad.

Para los casos de peróxido y Fenton no se observaron cambios significativos. Se pensó que el tiempo de actuación no era el suficiente para producir dichos cambios, aunque el aumento de temperatura a 70 °C en el caso del peróxido demostró un mayor daño sobre algunos polímeros. Todo esto ya ha sido mencionado en algunos estudios de este campo.

En los experimentos con NaOH 10 M, las partículas de PET y PC se degradaron de manera severa. Se pudo ver índices de degradación en numerosos puntos de su superficie; en el caso del PC, las partículas adquirieron una tonalidad mate. El otro experimento con NaOH 1 M provocó los mismos resultados, pero de un modo más suave, por lo que la concentración del reactivo interfiere en la severidad del tratamiento.

Los efectos producidos por el KOH no se comentarán en profundidad, ya que solo se observó una disminución en la masa, sin cambios físicos significativos. En general, una solución de NaOH provoca una reacción mayor en los polímeros.

Para el caso particular del PP, la aplicación de peróxido de hidrógeno a 70 °C provocó, solo en un caso, una disminución significativa de tamaño, además de recubrirse el polímero con una capa blanca opaca.

Para el caso del reactivo Fenton, se observó una degradación superficial limitada, como un “agrietamiento” en determinadas partículas en el caso del PS. Esto puede deberse a la acción sumada del peróxido, ya que en los casos en los que solo se usaba peróxido el efecto era similar, pero menos notorio. También se observó que las altas temperaturas afectan más al PS, debido a que en los casos de peróxido a 60 y 70 °C los daños aparecían más rápidamente, esto no ocurría de esta manera en el caso Fenton, que se realizaba a temperatura ambiente. El tratamiento con KOH no tuvo ningún efecto relevante, únicamente un aumento de masa en el caso del PS.

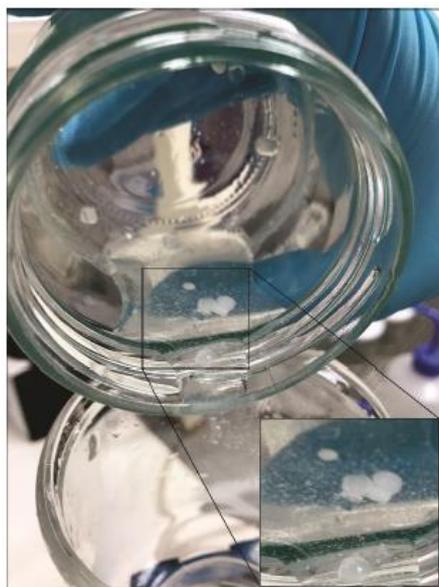


Figura 7. Partícula de PA-6,6 destruidas por la acción de peróxido. Hurley *et al.* 2018.

El resumen de los cambios físicos puede verse en la Figura 8 de Hurley *et al.* (2018), en la que se muestran las partículas antes del ensayo (arriba) y después del ensayo (abajo).



Figura 8. Cambios físicos en los polímeros Fase 1. Hurley et al. 2018.

En cuanto a los cambios en el espectro de los polímeros, no se observaron cambios importantes en los análisis con FTIR posteriores respecto al polímero inicial, hecho este que ya había sido mencionado en otros estudios (Tagg *et al.*, 2016). Sin embargo, para el caso del PC, tras el tratamiento con NaOH 10 M, se pudo observar un cambio en el espectro y la aparición del espectro de los monómeros que conforman el polímero PC, por lo que se llegó a la conclusión de que este tratamiento provocaba una reacción de despolimerización. Algo semejante ocurrió con el PET, en el que las partículas menos dañadas no poseían cambios en el espectro, pero sí los fragmentos que habían aparecido durante el tratamiento.

A continuación, se muestran las Tablas 4 y 5, con los resultados numéricos de este experimento, cuantificando las variaciones de masa y tamaño para cada caso.

Tabla 4. Resultados cambios en masa Fase 1. Hurley et al. 2018

Cambios en masa						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60 °C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70 °C)	Fenton	NaOH 1 M	NaOH 10 M	KOH 10 M
PP	-0,11% ± 0,16%	-5,96% ± 8,52%	0,14% ± 0,11%	-0,16% ± 0,14%	0,18% ± 0,26%	-1,30% ± 1,31%
LDPE	-0,05% ± 0,28%	0,00% ± 0,00%	-0,05% ± 0,16%	0,00% ± 0,14%	0,01% ± 0,14%	-2,39% ± 2,78%
HDPE	0,07% ± 0,05%	-0,01% ± 0,17%	0,07% ± 0,05%	0,03% ± 0,05%	-0,10% ± 0,01%	0,07% ± 0,05%
PS	0,06% ± 0,09%	-0,01% ± 0,24%	0,00% ± 0,14%	-1,81% ± 2,44%	0,16% ± 0,13%	12,1% ± 2,08%
PET	0,25% ± 0,24%	0,59% ± 1,09%	0,19% ± 0,16%	-6,98% ± 7,52%	-29,2% ± 1,52%	-0,86% ± 0,05%
PA-6,6	7,42% ± 0,74%	-26,7% ± 51,8%	5,49% ± 0,55%	1,55% ± 1,14%	2,54% ± 1,31%	4,00% ± 0,21%
PC	0,15% ± 0,21%	0,39% ± 0,25%	-1,58% ± 2,65%	-8,2% ± 11,0%	-59,9% ± 3,97%	-16,1% ± 3,6%
PMMA	1,35% ± 0,33%	3,28% ± 2,73%	1,15% ± 0,10%	0,57% ± 0,42%	0,54% ± 0,10%	0,03% ± 0,76%

Tabla 5. Resultados cambios en tamaño Fase 1. Hurley et al. 2018

Cambios en tamaño						
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60 °C)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70 °C)	Fenton	NaOH 1 M	NaOH 10 M	KOH 10 M
PP	-2,35% ± 1,88%	-4,99% ± 9,12%	1,66% ± 4,27%	-3,57% ± 2,52%	-1,52% ± 4,32%	-3,61% ± 4,15%
LDPE	1,64% ± 4,13%	-0,61% ± 3,64%	0,50% ± 3,20%	-3,38% ± 1,20%	-1,02% ± 3,53%	-2,26% ± 3,59%
HDPE	-0,79% ± 2,38%	-1,13% ± 2,27%	1,26% ± 2,23%	-2,57% ± 0,23%	-0,95% ± 3,06%	-3,53% ± 2,82%
PS	-2,41% ± 4,22%	3,34% ± 5,77%	-0,27% ± 3,23%	-2,40% ± 0,26%	-0,95% ± 2,60%	-4,42% ± 4,37%
PET	-0,68% ± 5,32%	0,18% ± 4,13%	1,79% ± 2,38%	-0,88% ± 1,52%	-10,4% ± 6,37%	-3,13% ± 5,53%
PA-6,6	-0,78% ± 3,35%	-33,4% ± 47,2%	2,10% ± 3,98%	-0,30% ± 4,11%	0,20% ± 4,26%	2,36% ± 4,23%
PC	0,10% ± 0,06%	-1,33% ± 4,64%	2,93% ± 6,33%	-3,14% ± 1,64%	-27,8% ± 7,13%	-4,70% ± 5,36%
PMMA	-0,82% ± 3,60%	-1,08% ± 3,90%	1,54% ± 2,46%	-2,21% ± 0,03%	-3,28% ± 4,43%	-3,87% ± 2,80%

En ambas tablas puede observarse que, tanto los cambios en masa como en tamaño son menores y más estables en el caso de la utilización del reactivo Fenton, por lo que se convirtió en la primera opción viable de tratamiento, ya que se buscaba un reactivo que no provocara muchos daños a las partículas plásticas.

En términos generales, los demás tratamientos provocaban variaciones muy elevadas en determinados polímeros, modificando sus características físicas y

espectrales, convirtiéndose en una opción que no resultaba útil desde el punto de vista técnico. De esta primera fase, se llegó a la conclusión que la tipología del polímero iba a afectar, en gran medida, al daño producido por parte del oxidante utilizado (Tagg *et al.*, 2016).

A pesar de que el reactivo Fenton era la opción más viable hasta el momento, se decidió efectuar la segunda fase utilizando de nuevo todos los procedimientos anteriores, es decir, peróxido de hidrógeno a 60 y 70 °C, reactivo Fenton, NaOH 1 y 10 M y KOH 10 M, en el caso de que el Fenton no tuviera un alto rendimiento y fuera necesario la elección de otro tratamiento. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos por Hurley *et al.* (2018) para el caso del fango de depuradora.

Tabla 6. Resultados Fase 2. Hurley *et al.* 2018

Fango de depuración		
Experimento	Pérdida de masa (%)	Pérdida de materia orgánica (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60 °C)	41,3% ± 2,16%	80,2% ± 4,20%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70 °C)	44,6% ± 6,76%	86,6% ± 13,1%
Fenton	<b>43,8% ± 6,61%</b>	<b>86,9% ± 9,87%</b>
NaOH 1 M	31,4% ± 2,88%	60,9% ± 5,60%
NaOH 10 M	34,6% ± 3,01%	67,2% ± 5,84%
KOH 10 M	29,2% ± 8,56%	56,8% ± 16,6%

En esta segunda fase, se confirmó que el reactivo Fenton era la mejor opción en la eliminación de la materia orgánica del fango, por lo que sería el tratamiento utilizado en la última fase. De este modo, se confirmaría si un pretratamiento Fenton ayudaba a una mayor extracción de microplásticos del fango por métodos basados en diferencia de densidades.

Aun así, no se descartó la variable con peróxido de hidrógeno a 70 °C, ya que, a pesar de que provocaba daños a las partículas poliméricas, también demostró una alta eficacia de eliminación de materia orgánica.

Los tratamientos con disoluciones alcalinas seguían siendo los procedimientos menos viables, debido a que no eliminaban un alto porcentaje de materia orgánica, además de provocar daños estructurales a las partículas, por lo que se hizo hincapié en que estas opciones de tratamiento no deberían ser una alternativa en el tratamiento de microplásticos en fangos de depuración, en contraposición a cómo lo indican otros estudios (Minténig *et al.*, 2017).

En la tercera y última etapa, se validó la eficacia de llevar cabo un tratamiento de eliminación de materia orgánica antes de efectuar la extracción de microplásticos. En las Tablas 7, 8 y 9 se muestran los obtenidos del último experimento.

Tabla 7. Eliminación perlas PE (850-1.000  $\mu\text{m}$ ). Hurley *et al.* (2018)

Etapa	Densidad extracto (1 g/ml)		
	1	2	3
EMO <sup>1</sup> → Densidad	95,6% ± 7,77%	4,44% ± 7,77%	0%
Densidad → EMO <sup>1</sup>	91,1% ± 9,62%	1,11% ± 1,92%	1,11% ± 1,92%

<sup>1</sup> Eliminación de Materia Orgánica

La Tabla 7 muestra cómo las microperlas de PE se extraían con el uso de agua destilada, no siendo necesario utilizar NaI para aumentar el rendimiento de recuperación para este caso. Se pudo demostrar que, un tratamiento de eliminación de materia orgánica mediante el uso del reactivo Fenton, conlleva la eliminación completa de las microperlas de PE tras 2 etapas de extracción con agua dulce. Si se lleva a cabo la extracción sin ningún tipo de tratamiento previo, se elimina una menor cantidad, y además, son necesarias más etapas para alcanzar la eliminación que se conseguía con el pretratamiento.

Con un tratamiento de extracción directo, solo se alcanza un 92% de eliminación en el caso de partículas PE con tamaños semejantes a los nombrados. Sin embargo, con un pretratamiento de eliminación de materia orgánica, esas mismas microperlas de PE pueden ser eliminadas con un 100% de eficacia en un menor número de etapas.

Tabla 8. Eliminación perlas PE (425-500  $\mu\text{m}$ ). Hurley et al. (2018)

Etapa	Densidad extracto (1 g/cm <sup>3</sup> )		
	1	2	3
EMO → Densidad	91,1% ± 1,92%	5,56% ± 3,85%	0%
Densidad → EMO	83,3% ± 16,7%	6,67% ± 11,5%	2,22% ± 3,85%

<sup>1</sup> Eliminación de Materia Orgánica

En este caso, se quería ver si el tamaño de las partículas afectaba al rendimiento de extracción, aunque fueran partículas de la misma naturaleza. Se vio que los rendimientos disminuyeron notablemente, alcanzándose un 96,66 % en 2 etapas en el caso de un pretratamiento de eliminación de materia orgánica. Sin embargo, únicamente se alcanzaba un 92,19 % con un proceso de extracción sin pretratamiento, y eran necesarias 3 etapas, por lo que se demostró de nuevo que, un proceso de eliminación de materia orgánica mejora los rendimientos de un proceso de extracción por densidad.

Tabla 9. Eliminación fibras PET (322-395  $\mu\text{m}$ ). Hurley et al. (2018)

Etapa	Densidad extracto (1,8 g/cm <sup>3</sup> )		
	1	2	3
EMO → Densidad	53,3% ± 3,33%	31,1% ± 5,09%	1,11% ± 1,92%
Densidad → EMO	52,2% ± 9,62%	22,2% ± 6,94%	4,44% ± 1,92%

<sup>1</sup> Eliminación de Materia Orgánica

Para el ensayo recogido en la Tabla 9, quería observarse si el rendimiento de eliminación también se veía afectado por la geometría y naturaleza de la partícula, de ahí que se usaran fibras de PET y no perlas de PE. Puede verse cómo los rendimientos decrecen bastante, aun llevándose a cabo los procedimientos de eliminación de materia orgánica. Es por esto, que se llegó a la conclusión que la geometría de la

partícula afecta en gran medida al rendimiento de eliminación de esta tecnología, observándose que las fibras son difíciles de eliminar mediante esta técnica. Cabe destacar que fue necesario el uso de una disolución salina más densa (NaI), ya que con agua destilada se obtenían resultados despreciables.

También resulta útil decir que estos son los resultados correspondientes al proceso llevado a cabo en un tubo de 50 ml y no en un matraz de vidrio de 250 ml, es decir, el volumen de tratamiento afecta también al rendimiento, debido a que en el recipiente de 250 ml solo se consiguió una eliminación de 75,6% y no una de 85,6% como ocurrió en el caso del tubo, lo que significaba un aumento del 10%. Hurley *et al.* (2018) resumen sus resultados en la Figura 9.

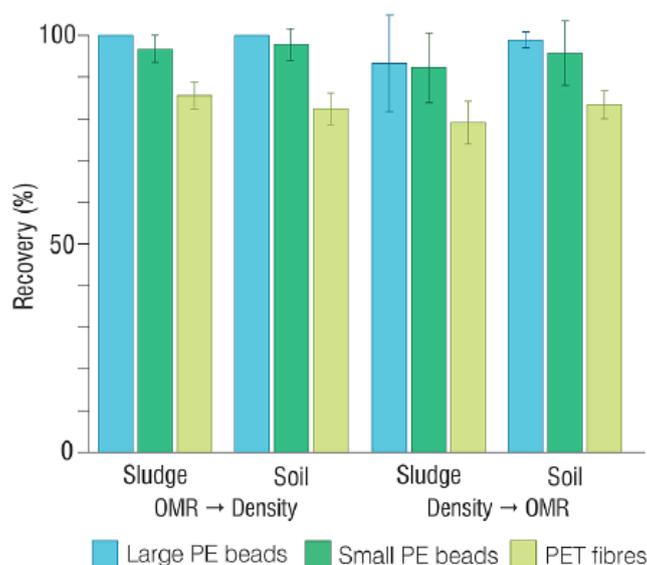


Figura 9. Recuperación de los distintos polímeros según metodología. Hurley *et al.* 2018.

Como indicaciones adicionales, cabe destacar que las pruebas con el reactivo Fenton fueron las más satisfactorias, pero se debe mantener constantemente la temperatura de reacción por debajo de 40 °C para evitar la degradación de los polímeros (Bretas Alvim *et al.*, 2020) y esto es importante, ya que la reacción es

exotérmica y es capaz de alcanzar temperaturas superiores a los 80 °C, por lo que resulta necesario un sistema de refrigeración intermitente que vaya enfriando la reacción.

Por otro lado, las reacciones del reactivo Fenton en la fase 2 eran relativamente rápidas y podían ejecutarse en tiempos cercanos a 2 horas, con un pH óptimo de 3. Se deberá controlar el pH para evitar precipitados de hidróxido de hierro (pH 5-6), ya que este tipo de precipitado flota y dificultará el proceso de extracción. En términos generales, un pretratamiento con reactivo Fenton no afecta significativamente a los rendimientos de extracción. Sin embargo, ese aumento de eficacia junto al poco coste, la facilidad de su uso y la rapidez del proceso, puede dar como resultado que esta opción sea viable en algunas situaciones. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos por Campo *et al.* (2019).

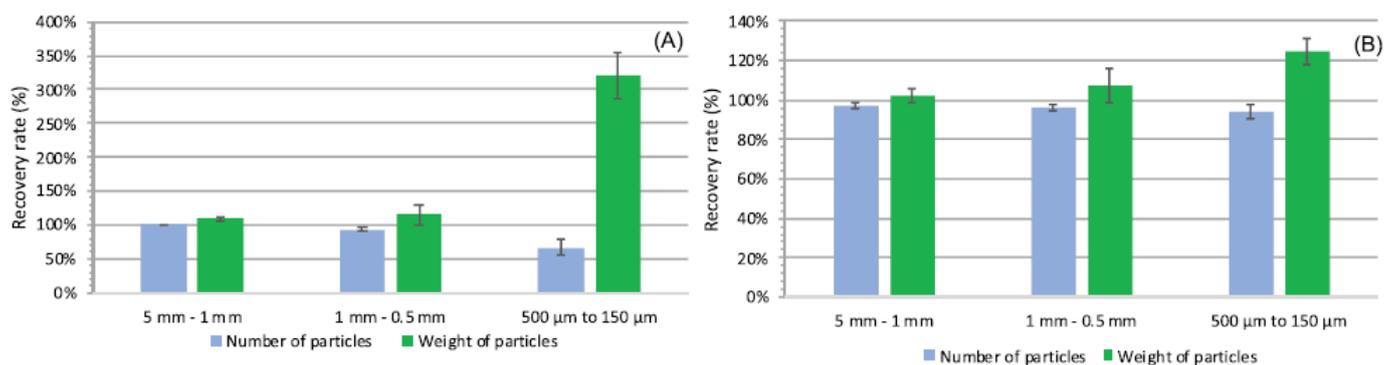


Figura 10. Resultados obtenidos de ambos experimentos. Campo *et al.* (2019)

La Figura 10.A indica los rendimientos de recuperación de las partículas microplásticas de LDPE, utilizando el procedimiento explicado para el caso en el que se incluyeron 10 fragmentos a la muestra de fango. Se puede observar que los rendimientos son del 100% o próximos a ese valor cuando las partículas son de un tamaño considerable (mayor de 500 µm). Sin embargo, el porcentaje de recuperación decae bastante en el momento en el que las partículas poseen un tamaño inferior, (menor de 500 µm) hasta niveles alrededor del 65%.

En el caso en el que se añadieron 100 partículas de LDPE (Figura 10.B), se puede ver cómo los rendimientos medios son mayores, pero no se alcanzan porcentajes mayores del 95% en ningún caso. En todas las pruebas ocurrió que la masa de dichas partículas poliméricas purificadas se incrementó, debido a la tendencia de estos materiales a retener otras sustancias. Las partículas de menor tamaño tienden a acumular una mayor cantidad de sustancias. La Figura 11 muestra las partículas de LDPE vistas en un microscopio antes de añadirlas al fango (A y C) y después (B y D), donde se observa con claridad la tendencia de estas partículas a retener las sustancias que están en contacto con ellas (Bayo *et al.*, 2016).

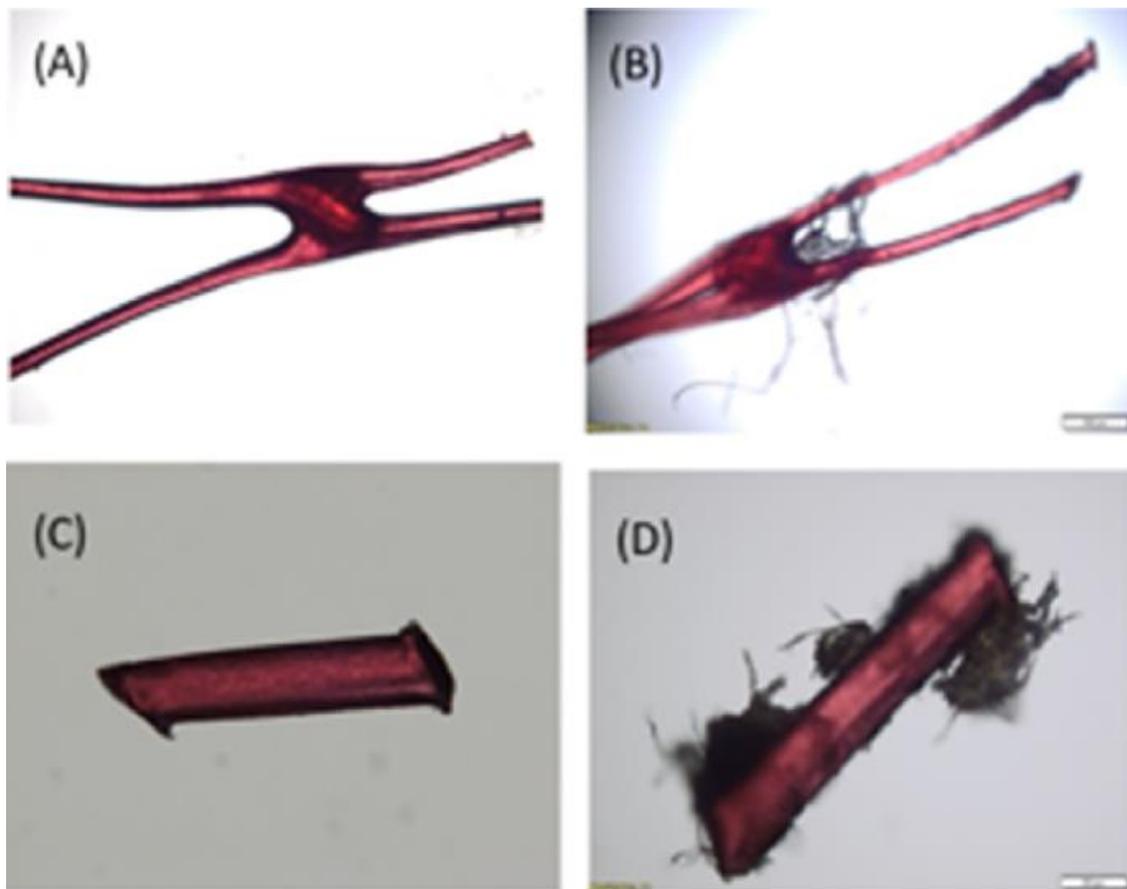


Figura 11. Partículas vistas al microscopio antes y después del tratamiento. Campo *et al.* (2019)

En conclusión, el método descrito que compone una primera etapa de extracción con agua y una purificación de los microplásticos mediante la adición del reactivo Fenton, ha resultado ser una opción viable en la eliminación de microplásticos de baja densidad y de tamaño considerable, tal y como también comentan Hurley *et al.* (2018).

Para continuar con el análisis de eficacias, Li *et al.* (2018) demostraron que su método era más idóneo para polímeros de baja densidad, ya que, plásticos como el PVC, el polietileno de alta densidad o el PET, apenas eran extraídos con esta técnica. Los resultados de extracción de las muestras a las que habían añadido un número conocido de partículas microplásticas, se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Comprobación del método descrito por Li *et al.* (2018)

Distribución de tamaños ( $\mu\text{m}$ )	Eficacia media de eliminación (%)
380-830	98
75	67

En la Tabla 10 puede verse que el método es idóneo para la eliminación de partículas microplásticas de tamaño intermedio, cuando el tamaño de la partícula es muy inferior el método no resulta viable (Hurley *et al.*, 2018).

Para terminar, la Tabla 11 muestra todos los resultados obtenidos de los experimentos realizados por Lares *et al.* (2019). Como puede verse en esta Tabla 11, los procesos de oxidación avanzada son la mejor opción en la extracción de MPs en muestras de fango.

En el caso de Corradini *et al.* (2019), se vio que las partículas con mayores facilidades de recuperación fueron las de LDPE, con recuperaciones alrededor del 97 %. Por otro lado, las partículas de PVC, poliéster y Nylon, se recuperaron con eficacias en torno al 77 %. Sin embargo, con las fibras de acrílico, apenas se alcanzaban eficacias del 50 %.

Tabla 11. Recuperación ensayos Lares et al. (2019)

Método	Condiciones	Recuperación fragmentos (%)			Recuperación fibras (%)			Recuperación total (%)
		PS	PE	PVC	PET	PA	PP	
Oxidación avanzada	75 °C	100,0	96,7	96,7	60,0	86,7	90,0	90,0 ± 0,8
	50 °C	100,0	96,7	100,0	56,7	86,7	96,7	91,0 ± 2,4
KOH	-	100,0	96,7	96,7	6,7	86,7	83,3	81,4 ± 0,8
Extracción aceites	-	83,3	96,7	96,7	63,3	93,3	73,3	83,3 ± 2,5
Extracción densidad	-	70,0	66,7	76,7	6,7	16,7	26,7	83,3 ± 4,2
Secado	Sin tamizar	100,0	100,0	100,0	16,7	93,3	86,7	85,3 ± 3,4
	Tamizado	96,7	93,3	100,0	50,0	73,3	80,0	84,8 ± 3,7

Se llegó a la conclusión que los polímeros acrílicos no se podían tratar mediante extracción por densidad y las demás partículas, a excepción del LDPE, debían ser tratadas con procesos de oxidación avanzada que permitía una mayor eficacia de recuperación, tal y como se muestra en el estudio de Lares *et al.* (2019).

En cuanto a los demás estudios, no dieron tantos detalles en cuanto a la eficacia de sus tratamientos, puesto que, únicamente se limitaron a determinar el valor y mostrarlo. A continuación, se muestran estas eficacias (Tabla 12).

Hoy en día, resulta muy complicado conseguir más del 95 % de eliminación, siendo solo posible en partículas de tamaño medio (> 300 µm) y con tratamientos que incluyan extracción por densidad y oxidación avanzada. Para partículas de menor tamaño, resulta necesario continuar optimizando los métodos.

Tabla 12. Eficacia de eliminación de MPs de otros estudios. Fuente: Elaboración propia

Autores	Método	Eficacia de eliminación (%)
<b>Berg et al. (2019)</b>	Densidad con agua + NaI	90
<b>Bretas Alvim et al. (2020)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Fenton	81
<b>Li et al. (2018)</b>	Densidad con NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70-85
<b>Sujatan et al. (2017)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Densidad con Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70-84

### V.ii Resultados basados en identificación y caracterización de MPs

Uno de los primeros estudios dedicados a la investigación de los MPs en fangos de depuración se le atribuye a Habib *et al.* (1996). Por entonces, no se hablaba de MPs como tal, y eran tratados como partículas materiales sintéticas de pequeño tamaño. Este estudio no ha sido mencionado en el apartado “*Técnicas de recuperación de MPs en fangos de depuración*” debido a que el método utilizado para la extracción y aislamiento de las partículas resultaba ser un método complejo, el cual, no era referenciado en otros estudios debido a la dificultad y coste del mismo. Sin embargo, los resultados obtenidos en sus experimentos merecen una atención en este trabajo, debido a la fecha en la que fue realizado.

Su estudio demostró la presencia de partículas de tamaños muy pequeños, del orden de micras, mediante la técnica denominada microscopía de luz polarizada, que permitía saber si una determinada sustancia o partícula era natural o sintética en función del grado de extinción de luz según los planos y orientaciones de los átomos, conocido este fenómeno como birrefringencia.

Se analizaron las zonas de vertido de fangos de las principales estaciones de depuración de Long Island (Nueva York), así como zonas de sedimento marino más alejadas (Figura 12), con el fin de ver si estas partículas eran capaces de transportarse por las corrientes de agua.

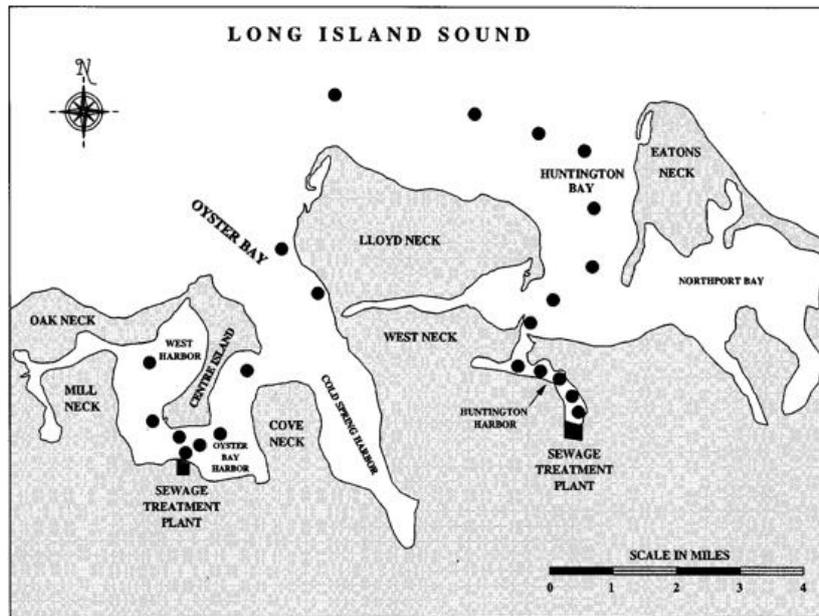


Figura 12. Zonas de muestreo costa de Long Island (Nueva York). Habib et al. (1996)

Estos autores, mediante la aplicación de microscopía de luz polarizada, obtuvieron las imágenes que se muestran en la Figura 13. En ella pueden verse dos tipos de fibras, una más blanquecina y otra oscura. Se sabía de antemano que las fibras naturales, como pueden ser algodón o lino, provocaban una extinción incompleta en este tipo de análisis, es decir, que debían verse de un tono blanquecino. Es por esto, que se vio que, las fibras más oscuras, fibras que producían una extinción completa o casi completa de la luz, no podrían ser de origen natural. Se trataban de fibras con tamaños superiores a 200  $\mu\text{m}$ .

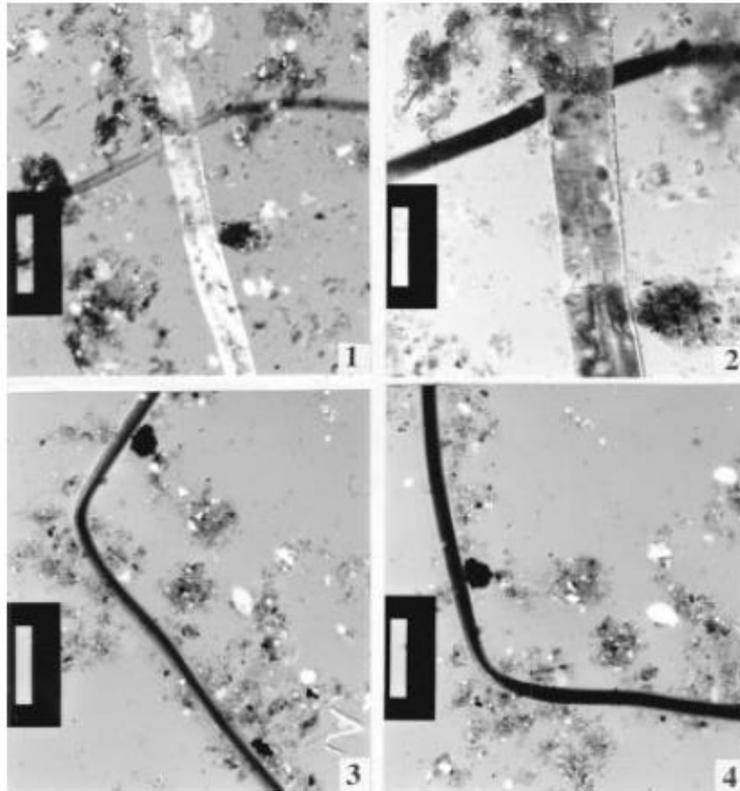


Figura 13. Imágenes obtenidas mediante microscopia de luz polarizada. Habib et al. 1996.

Todo esto se relacionó con la industria textil y las nuevas aplicaciones de polímeros en determinadas prendas, ya que, como ya se había visto en los últimos años, el plástico estaba en auge y su uso era cada vez mayor y más frecuente en los sectores de producción.

Se llegó a la conclusión de que los vertidos de este sector, provocaban la presencia de sustancias poliméricas de pequeño tamaño, difícil degradación y con una forma delgada y alargada semejante a una fibra textil. La concentración de los mismos no era baja y se preveía que aumentará con el paso del tiempo, debido a las mayores necesidades de plástico en el mercado.

A nivel nacional, Bayo *et al.* (2016), durante su análisis de las muestras de fango en Cartagena (España), analizaron las muestras tratadas mediante un estéreo-microscopio trinocular, con una alta calidad de imagen. Se confirmaba la hipótesis de

MPs de una partícula mediante la aplicación de la técnica FTIR. Las imágenes tomadas en ese estudio se muestran en la Figura 14.



Figura 14. MPs en estación de Cartagena, España. Bayo et al. 2016.

Todas las micropartículas y microfibras que se consiguieron recuperar y aislar, poseían tamaños entre los 850  $\mu\text{m}$  hasta 75  $\mu\text{m}$ . Mediante la aplicación de la técnica FTIR, se pudo garantizar, con una alta concordancia que, las partículas analizadas eran de naturaleza polimérica sintética. Por ejemplo, se encontraron partículas de poliamida, polietileno, polipropileno, tal y como se muestra en muchos estudios relacionados con este campo. Además, se encontraron sustancias más complejas que contenían compuestos halogenados. La gran variedad en polímeros encontrados se debe a que la misma estación trata aguas residuales urbanas e industriales.

Se demostró también, que los MPs pasaban por todas las etapas de tratamiento y conseguían llegar hasta los productos finales obtenidos con los fangos, es decir, el compost o determinados fertilizantes, dificultando su posterior aplicación.

La Figura 15 muestra imágenes procedentes del estudio de Berg *et al.* (2019). Los fragmentos y fibras poliméricas se muestran en la tercera imagen, ya que en las dos primeras se realizaron procedimientos de calentamiento para eliminar partículas que generaban resultados imprecisos.

En promedio, se encontraron 18.000 partículas microplásticas de baja densidad, y más de 32.000 de alta densidad por kilogramo seco de fango, es decir, valores altos que se asemejan a los mundiales, según Li *et al.* (2018). El rango de tamaños oscilaba entre los 250 y 150  $\mu\text{m}$ , partículas de bajo tamaño, en comparación con otros estudios como el realizado por Bretas Alvim *et al.* 2020.



Figura 15. Partículas microplásticas en la Comunidad Valenciana. Berg *et al.* 2019.

También con sus estudios, Bretas Alvim *et al.* (2020), han proporcionado más información sobre las características de los MPs en fangos dentro del territorio español. Sus muestras pertenecen a estaciones de depuración ubicadas en la Comunidad Valenciana, al igual que Berg *et al.* (2019). Sin embargo, los resultados fueron distintos.

Las muestras tratadas fueron analizadas mediante un estéreo-microscopio. Esta técnica permitió la realización de las imágenes recogidas en las Figuras 16 y 17.

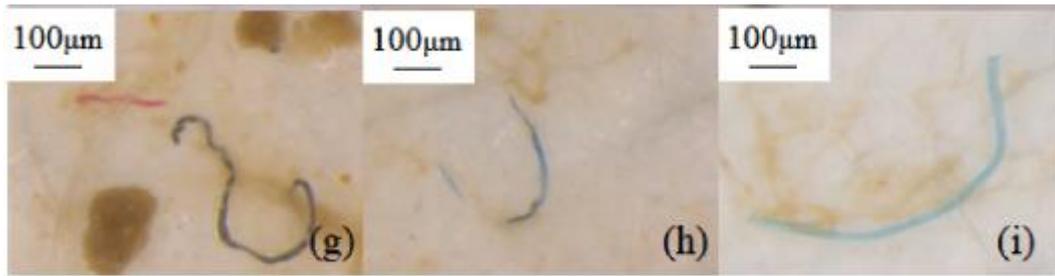


Figura 16. Fibras EDAR Valencia. Bretas Alvim et al. 2020.

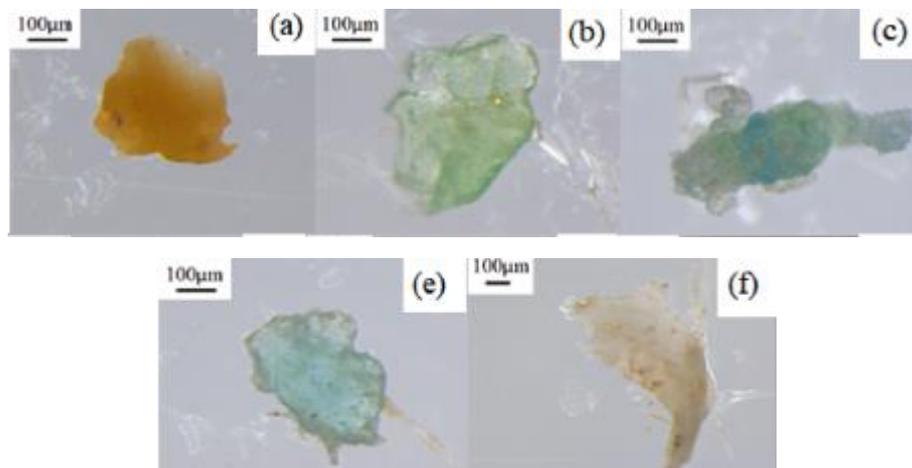


Figura 17. Fragmentos EDAR Valencia. Bretas Alvim et al. 2020.

Todos los MPs encontrados fueron clasificados según color y tamaño. En cuanto al tamaño, se vio que el 48% de las partículas poseían un tamaño entre 150-500  $\mu\text{m}$ , tamaños superiores a los encontrados por Berg *et al.* (2019), y que el 52% restante eran partículas de tamaño superior. La mayoría de estas partículas eran de color azul obteniendo un porcentaje del 48%, siguiéndole el color negro con un 25% de aparición, un 11% para el color rojo y el 16% restante eran partículas con una tonalidad verde, naranja o lila. En este caso, se hallaron más de 100.000 micropartículas por kilogramo de fango, de las cuales más del 60 % eran de naturaleza polimérica.

Los polímeros polietileno y policarbonato fueron los más encontrados dentro del grupo de los fragmentos, habiendo sido referenciado con anterioridad por Zhang *et*

al. (2019), en su estudio de MPs en fangos de China. El poliéster fue el mayoritario dentro de las fibras y éstas a su vez, fueron las más encontradas dentro de todas las partículas microplásticas analizadas. Esto último, se puede observar en muchos de los estudios mencionados en este trabajo (Mahon *et al.*, 2016, Li *et al.*, 2018).

El primer estudio que se va a comentar a nivel mundial, es el de Mahon *et al.* (2016), cuyas muestras eran recogidas en distintas etapas de tratamiento de una estación de depuración situada en Galway (Irlanda), para ver si los procedimientos llevados a cabo en la propia planta, interferían en la concentración de estas partículas. En concreto, se analizaron los fangos después de las etapas de digestión anaerobia, secado y estabilización.

Con este estudio, se pudo demostrar que los fangos obtenidos después de una digestión anaerobia poseían un menor número de partículas microplásticas, tal y como puede verse en la Tabla 13. Se vio que los procesos semejantes a la oxidación permitían eliminar una determinada cantidad de MPs, comentado ya en otros estudios como el de Li *et al.* (2018).

Tabla 13. Morfologías microplásticos según tratamientos EDAR. Mahon *et al.* 2016.

Lugar estación Nº	Tratamiento	Morfología MPs (Partículas/kg fango)				
		Fibras	Fragmentos	Films	Esferas	Otros
1A	Secado	9.113	511	255	89	44
1B	Digestión An.	2.065	611	57	0	0
2	Secado	5.583	588	222	44	67
3	Digestión An.	4.007	855	111	33	150
4	Secado	13.675	1.143	366	33	178
5	Estabilización	10.778	3.075	122	11	78
6	Estabilización	4.762	5.228	11	0	11

Puede observarse que las fibras son con diferencia, la morfología más típica de los microplásticos, con más de un 78 % de aparición, por lo que una tasa de

eliminación de estas debe ser algo muy a tener en cuenta. Además, se demostró que un tratamiento de digestión anaerobia provoca una disminución significativa de las fibras en los fangos, ya que los valores más bajos se obtenían de las muestras obtenidas de dichos tratamientos, por lo que, procesos que oxiden esta materia orgánica en los fangos serán procedimientos que ayuden en la disminución de los MPs en los fangos de depuración. En promedio, se encontraron entre 4.000 y 15.000 micropartículas poliméricas por kilogramo de fango seco, valores menores a los mencionados en otros estudios (Berg *et al.*, 2019).

En cuanto a las demás morfologías, cabe destacar que en algunos casos la digestión eliminaba por completo los MPs con morfologías esféricas y morfologías indefinidas. A partir de este estudio se pensó que resultaba posible reducir la aparición de MPs en los fangos con determinados cambios y procesos en la propia planta, hecho este mencionado también por Li *et al.* (2018). La apariencia de dichas partículas se puede ver en la Figura 18.

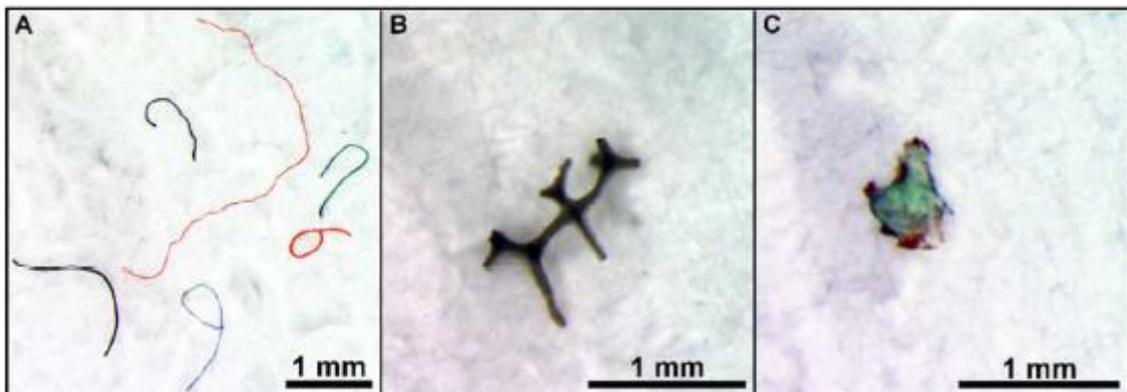


Figura 18. Fibras (A), Otros (B) y fragmentos (C) de MPs. Mahon *et al.* 2016.

Se puede observar una elevada variabilidad en los colores, y longitudes de las partículas cuando se tratan de fibras. Esta variabilidad es mucho menor en las demás morfologías. Esto provoca que, muchos tratamientos sean efectivos contra unas fibras con determinadas características, dando lugar a eliminaciones no muy satisfactorias.

En cuanto a la clasificación por tamaños, cabe destacar que más del 90 % de las partículas poseían un tamaño superior a 212  $\mu\text{m}$ , aunque se encontraron partículas en torno a las 63  $\mu\text{m}$  y una pequeña proporción en los rangos entre 63 y 45  $\mu\text{m}$ .

Otro de los resultados que se van a mostrar, son los obtenidos en el estudio de Sujathan *et al.* (2017), los cuales perfeccionaron los métodos de extracción de MPs con la adición de un pretratamiento de oxidación avanzada para una mayor tasa de eliminación. Con este proceso, conseguían reducir el volumen de la muestra obteniendo un tratamiento posterior menos costoso, al no necesitar altos volúmenes de reactivos y equipamientos. En este caso, las muestras de fango provenían de una estación situada en Herrenhausen (Alemania), con flujos de tratamiento diarios de 65.000  $\text{m}^3$ , en concreto, del proceso de fangos activos que se realizaba en dicha planta. En cuanto a los microplásticos encontrados en las muestras de fango, cabe destacar que se encontraron múltiples morfologías, como esferas, películas, fibras, etc, y tamaños, que iban desde los 20  $\mu\text{m}$  hasta los 100  $\mu\text{m}$ . La Figura 19 muestra los fragmentos más destacables encontrados en ese estudio.

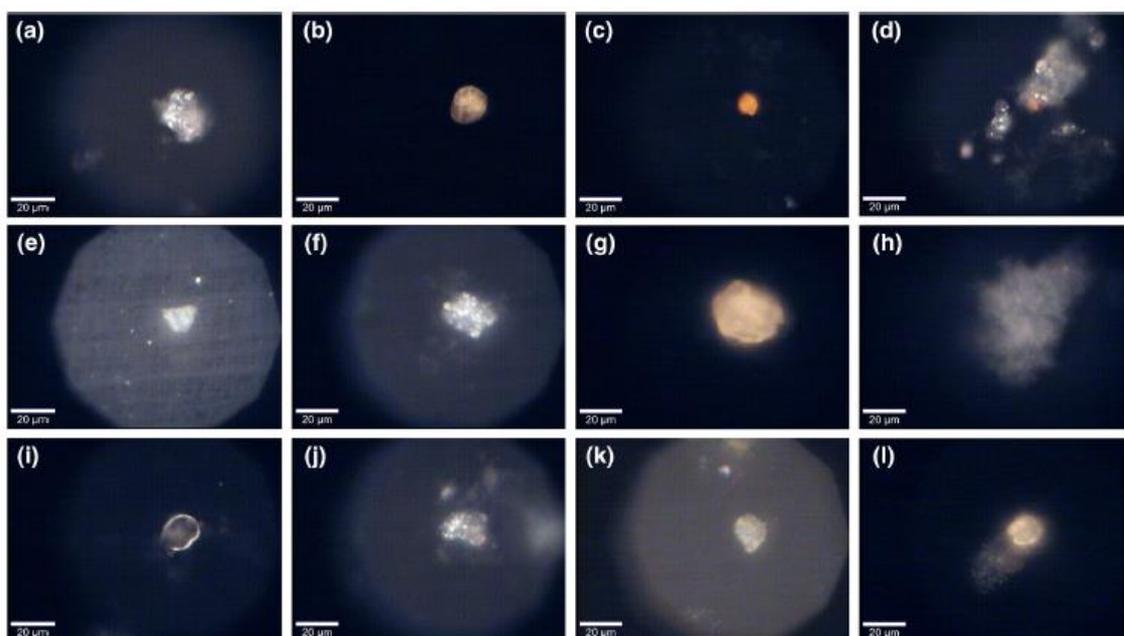


Figura 19. Morfología de las partículas encontradas. Sujathan *et al.* 2017.

En este caso, solo se encontraron entre 200 y 500 partículas microplásticas por kilogramo de fango seco, valores muy por debajo de los estudios analizados en este trabajo. Los fragmentos encontrados estaban compuestos por los polímeros PP Y PA, principalmente, aunque otros fragmentos eran de naturaleza celulósica y en algunos casos, los fragmentos estaban compuestos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Se encontraron además fibras, las cuales estaban compuestas de PET el 100 % de las veces.

Sujathan *et al.* (2017) utilizaron microscopía Raman para el análisis de microplásticos que habían quedado en los filtros después de su tratamiento. La frecuencia con la que se operó fue 531,9 nm y una intensidad del láser de 36 mW.

Li *et al.* (2018) recogieron 79 muestras de fango de las 28 estaciones de depuración situadas en las 11 provincias principales del país, y cuantificaron el contenido medio en MPs en los lodos de depuración, los resultados más relevantes se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Contenido de microplásticos en las distintas estaciones. Modificado de: Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., & Zeng, E. Y. (2018). *Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China*. College of Environmental Science and Engineering, Shanghai, China.

Estación de depuración Nº	Contenido medio de microplásticos (x 10 <sup>3</sup> partículas/ kg de fango húmedo)
1	20
5	25,3 ± 2,0
8	29,6 ± 15,5
12	29,2 ± 7,9
14	32,1 ± 11,4
16	38,5 ± 10,5
17	45,7
22	46,0 ± 10,7

En todos los casos, se encontraban más de 20.000 partículas microplásticas por kilogramo de fango húmedo, y en algunos casos hasta 50.000. Se vio que las regiones más ricas generaban, en general, fangos con mayores concentraciones de microplásticos, algo que ya se esperaba. Aun así, los valores están muy por encima que los mundiales, lo que provoca que, en el caso de China este problema sea aún más grave.

Tras el tratamiento correspondiente, se analizó mediante un microscopio estereoscópico. Se clasificaron los microplásticos según su forma (fibras, películas, escamas, esferas) y según su color (blanco, rojo, verde, negro, naranja y azul, principalmente). No se tuvieron en cuenta fragmentos que no tuvieran una naturaleza polimérica o fueran naturales. En los casos en los que se encontraban partículas sospechosas, la cuáles se desconocía su naturaleza, debían ser analizadas mediante técnicas con infrarrojo (FTIR). Las imágenes de estos MPs pueden verse en la Figura 20.

Las imágenes obtenidas mediante la microscopía se muestran en la siguiente figura (Figura 20):



Figura 20. Morfología de las partículas microplásticas. Li et al. 2018.

Se puede observar que las partículas poseen una gran variedad de tamaños, colores y formas. Todos estos parámetros se analizaron y tabularon para ver la frecuencia de cada uno de ellos, tal y como se recoge en la Tabla 15.

Tabla 15. Distribución en color y forma de los microplásticos en China. Li et al. 2018

Color	Distribución (%)	Forma	Distribución (%)
Blanco	59,6	Fibra	63
Negro	17,6	Ejes	15
Rojo	9,0	Películas	14
Naranja	3,3	Escamas	7,3
Verde	2,3	Esferas	1,3
Azul	1,7		
Otros	6,5		

Se pudo ver que las fibras de color blanco eran las partículas que aparecían con más frecuencia, tal y como habían descrito ante otros estudios. Esto se debe principalmente al lavado de las prendas de ropa y a las operaciones de descarga de la industria textil (Habib *et al.*, 1996). Las escamas y esferas van más relacionadas con la propia industria del plástico, por lo que esta industria y la anterior, son las principales fuentes en China. Las fibras estaban relacionadas con poliolefinas y acrílicos, las películas estaban compuestas de polietileno o poliamida, las escamas eran de algún tipo de resina polimérica y el poliestireno era el polímero que formaba las esferas.

Los análisis de Corradini *et al.* (2019) demostraron la presencia de determinados fragmentos poliméricos en los fangos de las estaciones de depuración situadas en Chile. Las partículas fueron examinadas mediante microscopía, y algunas de ellas se muestran en la Figura 21. Se encontraron partículas con tonalidades rojas, verdes y algunas blancas. Los rangos de tamaño oscilaban entre las 100  $\mu\text{m}$  y los 2 mm, con excepciones como la señalada en la Figura 21.f y rodeada con un círculo rojo, la cual apenas medía más de 80  $\mu\text{m}$ . Se cuantificaron entre 18.000 y 41.000 MPs por

kilogramo de fango seco. Las fibras era la forma más encontrada, con un porcentaje superior al 90 %.

En cuanto a los resultados obtenidos en el estudio de Zhang *et al.* (2019), de manera resumida podemos decir que su tratamiento consistía en la adición de una serie de compuestos químicos que tenían como finalidad despolimerizar los polímeros PET y PC, ya que eran los dos polímeros objetivo de este estudio. Con la formación de los monómeros, en estos casos se trataban de ácido tereftálico (TPA) y bisfenol A (BPA), y con la aplicación de una técnica estadística, podía obtenerse los valores de concentración de los polímeros a partir de los valores obtenidos por los monómeros.

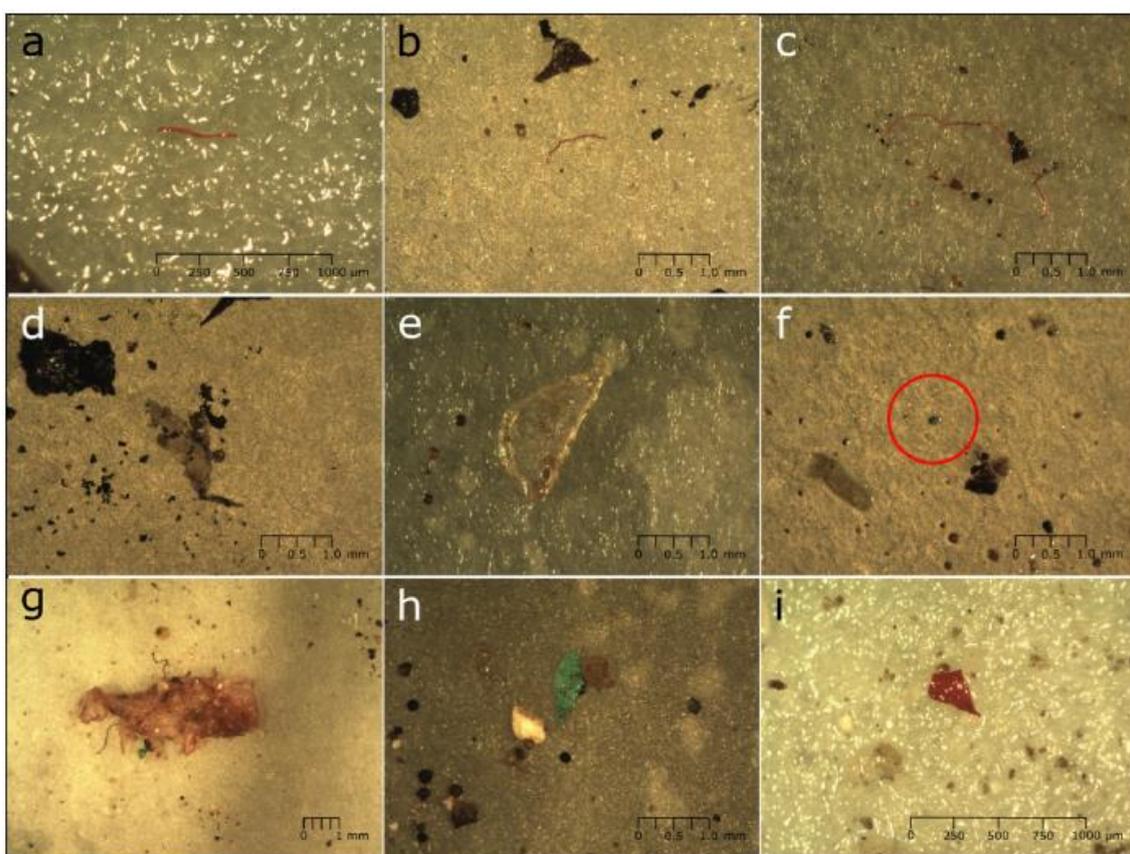


Figura 21. Microplásticos encontrados en el estudio de Corradini *et al.* 2019.

El estudio de Zhang *et al.* (2019) se desarrolló en fangos de estaciones de depuración de Estados Unidos. El estudio se centró en la presencia de los polímeros tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC), ya que son los dos plásticos con la mayor producción nacional, en concreto 53,3 millones de toneladas para el caso del PET y 4 millones de toneladas para el caso del PC en Estados Unidos, según los datos recopilados en los años 2016 y 2017, además de estar mencionados en otros muchos estudios (Bayo *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2018). Esta elevada producción conlleva también un elevado vertido, puesto que toda esta cantidad de plásticos se vierte de manera incorrecta y acaba en las aguas municipales. Por otro lado, se analizaron también los monómeros relacionados con la producción de estos plásticos, es decir, el ácido tereftálico (TPA) y bisfenol A (BPA), ya que también se vio que la presencia de estos compuestos en los fangos era elevada.

Estos polímeros fueron objeto a estudio debido también, a que existen unas elevadas emisiones debido a las aplicaciones que actualmente tienen estos fangos en el suelo. Se estima que más de 2 millones de kg/año para el PET y 170.000 kg/año para el PC. Esto puede verse en la siguiente imagen proporcionada por Zhang *et al.* (2019) (Figura 22).

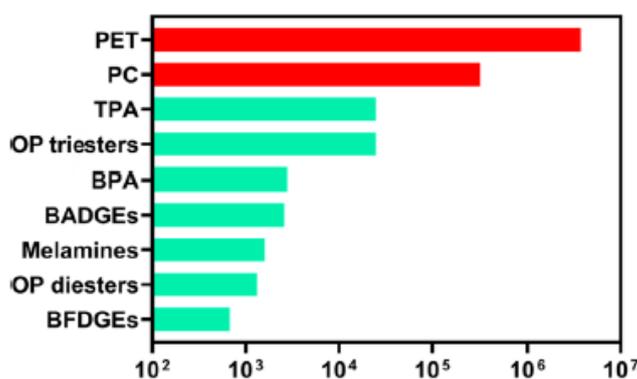


Figura 22. Emisiones de PET Y PC debido a aplicaciones sobre el suelo (kg/año) según Zhang *et al.* 2019.

Como puede verse, los polímeros PET y PC, junto a los monómeros que los conforman, son los que se sitúan entre los 5 compuestos con valores de emisiones anuales más elevados en el caso de Estados Unidos. Es por todo esto, por lo que el estudio se centró en estos contaminantes. Pero con el fin de ver si el problema era localizado o generalizado, se analizaron 65 estaciones de depuración situadas en distintos puntos del país y que se recogen en la Tabla 16. Tal y como puede observarse, se estudiaron plantas de depuración con diferentes flujos de tratamiento, con el fin de ver si este problema afectaba en mayor o menor medida.

Tabla 16. Estaciones de depuración elegidas. Modificado de: Zhang, J., Wang, L., Halden, R. U., & Kannan, K. (2019). Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate Microplastics in Sewage Sludge Collected from de United States. *Environ. Sci. Technol. Lett*, 6, 650-655.

Planta de depuración	Flujos de tratamiento en miles de metros cúbicos por día	Ciudad
Sugar Creek WWTP	4.000 - 38.000	Alexander City
Aldridge WWTP	4.000 - 38.000	Huntsville
Phoenix WWTP	40.000 - 380.000	Phoenix
Valley Sanitary District STP	4.000 - 38.000	Indio
San Francisco	>380.000	San Francisco
El Estero WWTP	4.000 - 38.000	Santa Barbara
Santa Rosa	4.000 - 38.000	Santa Rosa
Boulder WWTP	4.000 - 38.000	Boulder
Calumet Water Reclamation Plant	>380.000	Chicago

La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos en el trabajo de Zhang *et al.* (2019). Cabe destacar que, para el cálculo de las concentraciones de PET y PC a partir de las de TPA y BPA respectivamente, se utiliza un método estadístico complejo que no

se va a desarrollar en profundidad en este trabajo. Dicho procedimiento estadístico tiene en cuenta las concentraciones medias de los microplásticos despolimerizados y los libres, que son restados, y aplica distintos parámetros y ecuaciones para obtener los valores totales.

Tabla 17. Valores estadísticos de las muestras ( $\mu\text{g/g}$ ) y emisiones de los mismos ( $\text{kg/año}$ ). Zhang et al. 2019

		TPA	PET	BPA	PC
Medio Oeste Nº = 16	Min	< 0,085	140	0,0083	1,2
	Max	0,89	670	2,1	390
	Mediana	0,66	360	0,12	12
	Media	1,2	370	0,35	59
	Tasa de detección	76	100	100	100
Noreste Nº = 16	Min	< 0,085	28	0,02	1,6
	Max	19	720	2,3	210
	Mediana	1,7	260	0,27	3,7
	Media	3,7	300	0,52	23
	Tasa de detección	88	100	100	100
Sur Nº = 22	Min	< 0,085	150	0,019	1,5
	Max	75	12.000	2,5	840
	Mediana	1,4	400	0,19	6,8
	Media	7,0	960	0,37	76
	Tasa de detección	95	100	100	100
Oeste Nº = 11	Min	< 0,085	170	0,015	0,70
	Max	11	680	1,5	16
	Mediana	0,97	380	0,43	5,7
	Media	1,8	440	0,55	6,8
	Tasa de detección	73	100	100	100
Todas las estaciones Nº = 65	Min	< 0,085	28	0,0083	0,70
	Max	75	12.000	2,5	840
	Mediana	1,1	370	0,20	5,9
	Media	3,8	560	0,43	47
	Tasa de detección	85	100	100	100
Emisiones		25.000	3.700.000	2.800	310.000
Aplicaciones sobre suelo		14.000	2.000.000	1.500	170.000

Observando la Tabla 17 puede llegarse a distintas conclusiones:

1. La distribución de estos polímeros es bastante heterogénea, tal y como demuestran los resultados de los estudios nombrados en este trabajo, es decir, la concentración de PET y PC en los fangos de depuración depende de las características de la planta y de su ubicación geográfica.
2. A pesar de que ambos polímeros, PET y PC, son muy usados en Estados Unidos, la concentración del primero se encuentra, en todos los casos, muy por encima de los valores de concentración de PC. Las emisiones de PET calculadas y sus aplicaciones sobre el suelo también son mucho mayores que en los casos de PC.
3. La cantidad de polímeros que acaban en los suelos por la aplicación de fangos contaminados por MPs es elevada, según los datos proporcionados por Souza-Machado *et al.* (2018) en Alemania.

Todos estos datos tabulados se muestran en profundidad en la Figuras 23 para el PET y en la Figura 24 para el PC. En dichas figuras, mostradas por Zhang *et al.* (2019), se pueden observar los datos obtenidos, diferenciando entre la región y el volumen de tratamiento de la planta en cuestión (millones de galones/día).

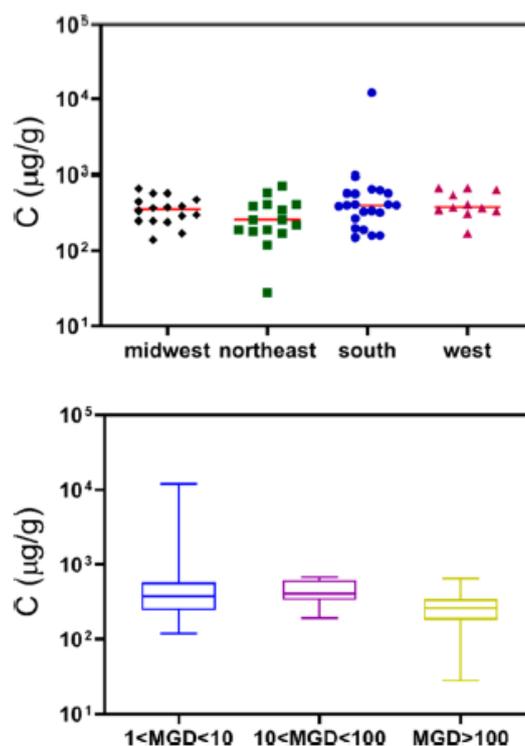


Figura 23. Variación en la concentración de PET según su ubicación y volumen de tratamiento. Zhang *et al.* 2019.

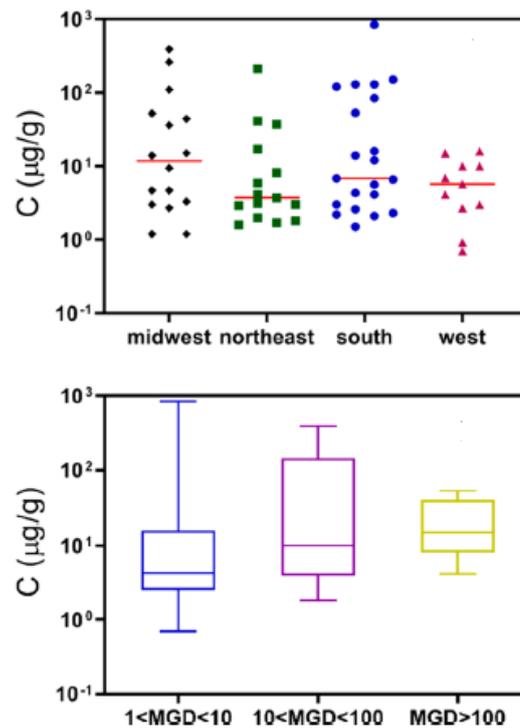


Figura 24. Variación en la concentración de PC según su ubicación y volumen de tratamiento. Zhang et al. 2019.

Con estas dos figuras resulta más sencillo el análisis de los resultados obtenidos, ya que los valores de media y mediana no permiten ver los picos que puedan aparecer. En el caso del PET, no se observa mucha variación en los datos según su situación geográfica, solo se observan dos picos, uno por debajo, en el caso de las plantas del noreste, y uno por encima, en el caso de las plantas de tratamiento del sur, pero en general son estables, por lo que no hay que destacar nada más en este aspecto. Sin embargo, atendiendo a los valores de concentración de PET según los volúmenes de tratamiento, si se observan algunas variaciones, aunque pocas, en los resultados obtenidos.

Se pueden ver valores más altos, en los casos de las plantas con volúmenes de tratamiento más bajo, ocurriendo lo contrario en las plantas con mayores volúmenes. Esto puede deberse a que el simple hecho de operar con un mayor volumen provoca una mayor dilución de estos microplásticos en los fangos, pero esto no significa que la cantidad de MPs sea inferior. Por otro lado, otra opción podría ser que, las plantas con mayores volúmenes, suelen ser plantas con un equipamiento más avanzado, capaz de

eliminar con una mayor eficacia los microplásticos del agua de entrada, dando lugar a una menor concentración en los productos finales obtenidos. Cuando el flujo de tratamiento es intermedio, los valores de concentración son bastante estables.

En el caso del PC, se observa variación en los dos casos estudiados. Por un lado, según la situación geográfica de la planta no se observa que exista ningún aspecto que pueda permitir una deducción de por qué esto ocurre, ya que en todos los casos resulta complicado encontrar más de 3 ó 4 datos semejantes dentro de una misma región. Lo único que se puede añadir es que el polímero PC no tiene preferencia por ninguna de las plantas objeto a estudio. Sin embargo, cabe destacar que, aunque los datos son muy dispares, los valores siempre tienden a ser altos de concentración.

Atendiendo a los volúmenes de tratamiento, ocurre algo muy similar. Los valores se encuentran muy dispersos, aunque esta dispersión es todavía mayor en las plantas con volúmenes de tratamiento intermedio. Cuando el volumen tratado es menor, se encuentran además picos elevados de concentración, aspecto que no ocurre en las plantas con volúmenes altos.

En términos generales, la dispersión de estos MPs en los casos del polímero PET es baja, aunque sus valores de concentración son mucho más elevados. Esta dispersión es mucho más alta en el caso del PC, por lo que, en este sentido, resulta un mayor problema a analizar, al encontrarse con mayor facilidad en los fangos de depuración. A pesar de esto, sus valores de concentración son bastante más bajos en comparación con los resultados del polímero PET. La aparición de estas sustancias no es dependiente de la situación geográfica de la planta, ya que no se observa ningún patrón que permita observar una mayor frecuencia de deposición en un fango en una determinada localización.

Sin embargo, sí resulta posible encontrar algunos aspectos semejantes atendiendo a los flujos de tratamiento. Las concentraciones son más estables cuando la planta opera con flujos de tratamiento altos, ocurriendo justo lo contrario en las plantas con volúmenes de tratamiento bajos, pudiéndose encontrar, con relativa facilidad picos de concentración.

En la siguiente página, se muestra la Tabla 18 como un resumen de todos los resultados recopilados.

Tabla 18. Resumen de todos los tratamientos mencionados. Fuente: Elaboración propia

Autores	Método	Concentración (Partículas/kg fango)	Características de los MPs			Tipologías más encontradas
			Formas	Rango tamaños (µm)	Color	
<b>Habib et al. (1996)</b>	-	-	Fibras	50-200	Oscuros	PET y PC
<b>Bayo et al. (2016)</b>	Densidad con NaCl	-	Fibras, fragmentos y films	75-850	claros	PA, PE, PC, polímeros halogenados y otros
<b>Berg et al. (2019)</b>	Densidad con agua + NaI	50.000	Fibras y fragmentos	150-250	Azul, rojo, negro, verde, naranja y otros	-
<b>Bretas Alvim et al. (2020)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fenton	60.000	Fibras y fragmentos	150-500	Azul, negro y rojo.	Poliéster, PE y PC
<b>Mahon et al. (2016)</b>	Densidad con ZnCl <sub>2</sub>	4.000-15.000	Fibras, fragmentos, films, esferas y otros	>212 y 45-63	-	-
<b>Sujathan et al. (2017)</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Densidad con Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-500	Fibras, fragmentos, films y esferas	20-100	Blanco y naranja	PA, PP y PET
<b>Li et al. (2018)</b>	Densidad con NaCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20.000-50.000	Fibras, ejes, films, escamas y esferas	-	Blanco, negro, rojo, verde, azul y otros	Poliolefinas, acrílicos, PE, PA, resinas poliméricas y PS
<b>Corradini et al. (2019)</b>	Densidad con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaCl y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub>	18.000-41.000	Fibras, films y fragmentos	100-2.000	Rojo, verde y blanco	-
<b>Zhang et al. (2019)</b>	Despolimeriza ción	-	Fibras	-	-	PET y PC

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

*CAPÍTULO VI. Problemática según el destino del fango*

---

En este apartado, se va a hacer hincapié en la importancia de llevar a cabo un tratamiento que elimine los MPs de las estaciones de depuración, ya que, en este caso la problemática ambiental no está tan relacionada con la vida marina ni con el medio marino, sino que nos afecta de manera más directa a nosotros, debido a que se están realizando cada vez más estudios que demuestran la presencia de MPs en los suelos, por la aplicación de los fangos a los mismos.

Así, el estudio de Huerta-Lwanga *et al.* (2017) cuantificó más de 1.000 partículas microplásticas por kilogramo de suelo en México. Berg *et al.* (2019) cuantificaron el contenido de MPs en suelos a los que se les habían aplicado fangos de depuradoras y suelos a los que no, y los resultados demostraron que los suelos con fango poseían un 256 % más de contenido en polímeros microplásticos, en el caso de España. Por otro lado, Corradini *et al.* (2019) notificaron la presencia de entre 1.100 y 3.500 partículas poliméricas por kilogramo de suelo.

Los estudios han demostrado que más de un 10 % del contenido en MPs de los fangos acaba en los suelos, aun llevando a cabo tratamientos de eliminación (Berg *et al.*, 2019), debido al uso de los mismos dentro del ámbito de la agricultura como compost.

Un estudio muy interesante dentro de este campo es el realizado por Li *et al.* (2020), que analizaron, de manera muy exhaustiva, la aparición de MPs en suelos áridos situados en China. Estos autores se basaron en la idea de la utilización de películas de PE para proteger y mejorar el cultivo de determinadas plantas, para demostrar que los propios agentes climatológicos, destacando la luz solar y el viento, provocaban la degradación de esta película, cayendo sobre el suelo y siendo absorbida posteriormente por él. Es decir, Li *et al.* (2020) demostraron la aparición de este nuevo contaminante, pero no por la adición de un compost a partir de un lodo contaminado, sino de los propios materiales y equipos que se utilizan actualmente en la agricultura para un “mejor cultivo”. En este mismo sentido, Bayo *et al.* (2020) también han destacado la presencia de MPs en forma de film o película en las aguas residuales de la depuradora de Cabezo Beaza (Cartagena, España), posiblemente procedentes de los cultivos bajo invernadero cercanos a estas instalaciones.

En el estudio de Li *et al.* (2020) se observa cómo la concentración de MPs en los suelos aumenta cada año en las zonas de cultivo y próximas a él, además de que el tamaño de dichas partículas disminuye junto al aumento de esta concentración. Las

partículas de más de 2 mm podían llegar a las pocas micras si pasaban los años suficientes (Figura 25).

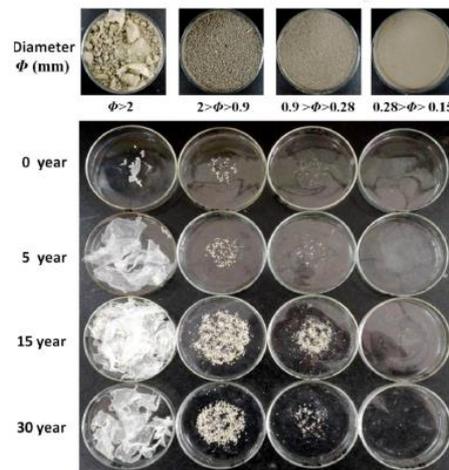


Figura 25. La problemática de los MPs en suelos. Li et al. 2020.

Ya existen estudios que han determinado que las plantas serían vectores de acumulación y transporte de MPs, sin embargo, esto solo sería posible en el momento en el que las partículas fueran lo suficientemente pequeñas para introducirse en el organismo vegetal, ya que para tamaños superiores esto no ocurre, aunque aún se desconocen de manera exacta estos umbrales de tamaño (He *et al.*, 2018, Ng *et al.*, 2018). Aun así, esto no tiene por qué ocurrir para todos los tipos de organismos vegetales, ya que en algunos casos se ha visto que este fenómeno no ocurre de manera tan evidente (Berg *et al.*, 2019).

Aún se desconocen a ciencia cierta los efectos nocivos que pueden tener los MPs en los suelos. Sin embargo, se tienen corazonadas de que, debido a la contaminación por parte de las estaciones depuradoras, la contaminación en los suelos podría ser muy superior a la que se está viendo en los océanos.

Dejando a un lado la problemática ambiental, la aparición de MPs en los fangos de depuración está generando problemas adicionales en los procesos de eficiencia energética. Esto es referido en su mayoría a los procesos de digestión anaerobia, que

tienen como objetivo la estabilización del fango, junto con la generación de un gas rico en metano, capaz de servir como energía para alimentar a la planta de depuración, además de una energía sobrante que se puede aprovechar en otro destino.

En este caso, existen dos estudios que permiten conocer los efectos de los MPs en los procesos de digestión anaerobia. Por un lado, tenemos el estudio de Zhang *et al.* (2020), que no aseguraban que la presencia de MPs en los fangos afectara el proceso de manera directa, debido a que muchos de los polímeros resultaban ser inertes en estos procesos. Sin embargo, en el experimento en el que adicionaban partículas poliméricas a un fango y realizaban la digestión, Zhang *et al.* (2020) observaron cierta dificultad en mantener unos niveles de nutrientes aceptables, generándose problemas durante la operación.

Por otro lado, tenemos el estudio de Fu *et al.* (2018), que analizaron los efectos de los microplásticos en la generación de un gas rico en metano, observando que el polímero poliestireno sí provocaba una reducción en los niveles de metano del gas de salida (Figura 26). En la gráfica puede verse cómo el contenido en metano del gas disminuye a medida que aumenta la concentración de poliestireno en el fango.

Cualquier disminución de la riqueza en metano del gas obtenido mediante digestión anaerobia provoca un menor rendimiento del proceso, aumentando los costes y generando un mayor número de problemas durante la operación.

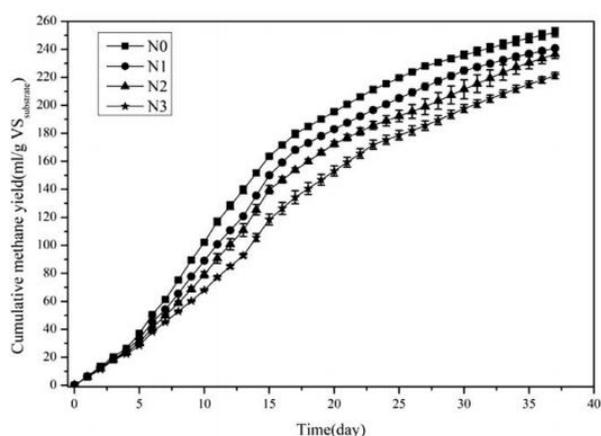


Figura 26. Disminución de la riqueza de metano con el aumento del contenido en MPs según Fu *et al.* 2018.

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

## *CAPÍTULO VII. Conclusiones*

---

Tras haber leído y analizado todos los estudios, páginas webs y artículos de revista que se han mencionado durante el transcurso de este trabajo, las conclusiones que hemos podido obtener en cuanto a la problemática de los MPs son que afectan al medio ambiente en distintos ámbitos.

---

*Objetivo 1: Estudiar la abundancia de microplásticos en fangos de depuradoras.*

En cuanto a la abundancia de microplásticos en fangos, se han proporcionado datos que indican que pueden encontrarse muestras con hasta 60.000 MPs por kilogramo de fango seco, lo que indica que la contaminación por microplásticos llega a ser muy elevada en algunas del planeta.

---

*Objetivo 2: Identificar las características fundamentales de los microplásticos aislados, en cuanto a su forma, tamaño y color.*

Los datos indican que las formas más usuales en las que se encuentran los microplásticos son: fibras, fragmentos, films, esferas, escamas y otras morfologías no definidas. Sin embargo, en todos los estudios se mencionaba que la fibra es con diferencia la forma más usual, con más del 80 % de probabilidad.

Por otro lado, en cuanto a los tamaños, de manera genérica, la mayor parte se encuentra entre los valores de 100-500  $\mu\text{m}$ , aunque como se ha podido ver, se han encontrado polímeros de mayor tamaño, pero que son fáciles de eliminar, y polímeros de hasta 20  $\mu\text{m}$ , que están siendo todo un desafío de extraer por cualquiera de las técnicas mencionadas en este trabajo. No se han encontrado semejanzas importantes en cuanto a los colores de los MPs, aunque se trata de un parámetro que influye poco en el proceso de extracción.

---

*Objetivo 3: Analizar las posibles diferencias entre microplásticos presentes en fangos primarios y secundarios.*

No se ha podido obtener gran información respecto a este objetivo, ya que la mayoría de los estudios no indicaban si el fango provenía del tratamiento primario o secundario. Solo los estudios españoles indicaban esto.

Se puede destacar que los fangos provenientes de un tratamiento secundario parecen tener una mayor variedad de tipologías de polímeros en comparación con los fangos procedentes del tratamiento primario.

---

*Objetivo 4: Enumerar los diferentes tipos de polímeros que conforman dichos microplásticos.*

Los polímeros con mayor índice de aparición en la mayoría de los casos han sido generalmente los más conocidos, que son a la vez los más utilizados para la agricultura y la industria, hablamos de PE (LDPE y HDPE), PET, PP y PC.

---

*Objetivos 5 y 6: Enumerar y analizar las técnicas de recuperación empleadas en fangos de EDAR. Identificar y estudiar las ventajas e inconvenientes de las técnicas de recuperación utilizadas en el tratamiento de microplásticos en fangos de EDAR.*

En cuanto a los tratamientos efectuados hasta el momento, que tienen como objetivo la extracción/recuperación de partículas microplásticas de los fangos de depuración, he podido destacar que son muchas las técnicas y optimizaciones que se han llevado a cabo por los estudios que se han analizado en este trabajo. Con toda la información analizada, junto con la aportada por Lares *et al.* (2019), se han podido identificar las principales ventajas y desventajas de cada tratamiento, y que se presentan en las Tabla 19 y 20.

En mucho de casos, la extracción por densidad resultaba ser una opción muy viable, aunque esto solo ocurría cuando la micropartícula era lo suficientemente grande, al menos de 500  $\mu\text{m}$ . De todas las variantes vistas en este trabajo, yo recalcaría la utilización de yoduro de sodio (NaI) como sustancia para eliminar MPs de matrices de fangos, ya que es la que mayores eficacias ha obtenido respecto a la más usada, cloruro de sodio (NaCl) y a la variante con cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) o tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), ya que ha demostrado ser la mejor en la recuperación de fibras de pequeño

tamaño y elevada densidad, que son las más difíciles de eliminar, con el inconveniente de ser un producto bastante más caro.

Tabla 19. Ventajas de los tratamientos estudiados. Fuente: Elaboración propia

Tratamiento	Ventajas
<b>Extracción por densidad</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procedimiento sencillo sin productos químicos agresivos</li> <li>- No se producen deformaciones</li> </ul>
<b>Extracción por aceites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aceite de canola barato e inofensivo</li> <li>- No se producen deformaciones</li> </ul>
<b>Oxidación avanzada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bastante independiente del polímero</li> </ul>
<b>Digestión alcalina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procedimiento sencillo</li> <li>- No se producen deformaciones</li> </ul>
<b>Secado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procedimiento sencillo sin adición de químicos</li> <li>- Sin deformaciones, pero cambios a tonalidades oscuras</li> </ul>

Por otro lado, tenemos los procedimientos que se están utilizando desde hace unos pocos años: la digestión alcalina y los procesos de oxidación avanzada. En este caso, yo pienso, en base a los resultados de los estudios analizados, que los procesos de oxidación avanzada son la opción más eficaz en la eliminación de MPs de fangos, ya que, en términos generales, se consiguen eficacias superiores al 90%, a excepción de los fangos muy contaminados, que resulta necesario un tratamiento posterior. Pero, por ejemplo, para fangos no demasiados contaminados y con partículas que se han visto que son fáciles de eliminar como el PE o el LDPE, se consiguen eficacias del 100%. Ahora bien, entre las dos metodologías, es decir, con adición y sin adición de reactivo Fenton, yo tomaría la opción de evitarlo, debido a que, en muchos casos, la diferencia de eficacia es pequeña y, sin embargo, la contaminación del fango debido a la sal de hierro añadida podría interferir en los procesos posteriores de compostaje o digestión anaerobia, en los casos en los que la oxidación no se realizara correctamente y se añadiera más reactivo Fenton del necesario.

Tabla 20. Desventajas de los tratamientos estudiados. Fuente: Elaboración propia

Tratamiento	Desventajas
<b>Extracción por densidad</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fibras con densidades superiores a 1,5 g/cm<sup>3</sup> no son separadas</li> <li>- Puede adherirse material orgánico a los MPs, dificultando su identificación</li> <li>- Los MPs pueden adherirse al vidrio durante su secado</li> <li>- Necesario un tamizado de 1 mm para obtener una buena eficacia.</li> </ul>
<b>Extracción por aceites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No consigue separar las fibras de celulosa</li> <li>- Se requieren varias etapas para una buena recuperación</li> <li>- No es apto para MPs con tamaños elevados</li> <li>- El aceite que quede puede afectar a la identificación posterior</li> <li>- Los MPs restantes se adhieren a superficies de vidrio</li> <li>- Necesaria la adición de alcohol tóxico (metanol)</li> <li>- Elevada electricidad estática debido al metanol</li> </ul>
<b>Oxidación avanzada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Las fibras de celulosa son ligeramente degradadas</li> <li>- Necesaria la adición de productos químicos tóxicos que provocan reacciones agresivas</li> <li>- La alta temperatura puede provocar cambios en la apariencia de los MPs</li> <li>- Los MPs pueden unirse a superficies de vidrio</li> </ul>
<b>Digestión alcalina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Las fibras celulósicas y otros materiales orgánicos no son eliminados.</li> <li>- Los materiales orgánicos pueden unirse a los MPs, generando problemas durante su identificación</li> <li>- Alto consumo químico (alcalino)</li> <li>- Los filtros utilizados se obstruyen rápidamente</li> </ul>
<b>Secado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los tratamientos requieren un elevado tiempo</li> <li>- Las medidas dependen mucho de las propiedades visuales del polímero</li> <li>- Los MPs pueden adherirse a las paredes de la placa Petri durante el secado</li> </ul>

En cualquier caso, es una decisión que debe meditar bastante, ya que el uso de peróxido solo puede traer consigo una mayor degradación de los MPs, aspecto que se debe evitar para no dificultar más aún la identificación de los mismos. Para fangos no muy contaminados, optaría por la digestión alcalina porque la adquisición de NaOH o KOH va a ser menos costosa que el peróxido de hidrógeno, y la adición de esta sal sí podría generar rendimientos muy elevados en los casos en los que el fango esté ligeramente contaminado. Entre ambas alternativas, yo escogería la utilización de NaOH, porque ha demostrado tener más eficacia de eliminación, además de generar menores problemas de degradación y adhesión de las partículas microplásticas.

---

*Objetivo 7: Enumerar las técnicas de identificación y caracterización de microplásticos en fangos de EDAR.*

Hasta el momento, tanto la microscopía estereoscópica junto a la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ha permitido identificar y caracterizar todas las micropartículas poliméricas citadas en este estudio, por lo que se resaltan como las principales técnicas de identificación de microplásticos en muestras de fangos.

---

*Objetivo 8: Comparar la información obtenida con los resultados similares en este campo, a nivel nacional e internacional.*

En cuanto a diferencias en los estudios, he podido ver que los estudios españoles se centran más en la identificación y caracterización de MPs, por eso siempre hay datos en cuanto a morfología y tipología. Aspecto distinto a los realizados en otras partes del mundo, que se enfocan un poco más en la eficacia y selectividad de los tratamientos, realizando múltiples pruebas con fragmentos adquiridos a distintas empresas, dejando un poco de lado las características de las micropartículas extraídas, por eso algunos estudios no tienen ni resultados sobre tamaños o tipologías de polímeros. Aunque, de manera general, todos los estudios son muy descriptivos y permiten un buen conocimiento del problema y de sus posibles soluciones.

*Objetivo 9: Evaluar los efectos que puedan causar estos fangos según su destino final.*

Por un lado, está la problemática ambiental que supone la aparición de estos fragmentos en el medio marino, que ya se han comentado en la introducción de este trabajo. Por otro lado, la aplicación de fangos de depuración a suelos como compost conlleva la contaminación de los mismos, provocando daño y cambios en los metabolismos de los organismos que en él viven, además de existir la probabilidad de producir la muerte del suelo, haciendo imposible la agricultura.

Por último, está la problemática relacionada con el aprovechamiento de la energía proveniente de los procesos de digestión anaerobia, en los que los fangos son la materia prima principal, registrándose distintos errores, siendo el más grave la generación de un gas con mayores impurezas y menor riqueza en metano, generando inconvenientes durante la purificación del gas y su posterior aprovechamiento energético. Sin embargo, estos son solo los problemas que se están identificando y tratando. En mi opinión, pienso que es necesaria la continua aportación de nuevas ideas y métodos que permita la extracción de MPs de cualquier medio al que se adhieran.

---

*Objetivo 10: Identificar posibles alternativas para mitigar los efectos causados por los microplásticos, así como buscar alternativas para evitar o eliminar su aparición.*

En mi opinión, se está avanzando de manera correcta en este nuevo problema que se nos presenta. Cada día, se encuentra más información sobre este nuevo contaminante, lo que nos permite diseñar procesos más eficaces contra ellos. Poco a poco, se encuentran alternativas de tratamiento o nuevos tratamientos que permiten la recuperación de partículas que no son eliminadas por otros, diseñándose trenes de tratamiento que se ajustan a la contaminación del propio país en el que se realiza el estudio.

Esto último sería lo último que recalcaría y daría mayor importancia: la búsqueda de un método que permita la eliminación completa o casi completa de los MPs contenidos en el fango, independientemente de su ubicación y de su nivel de contaminación, y esto va a ser el punto más difícil al que deberemos hacer frente. Sin embargo, pienso que los nuevos descubrimientos e investigaciones permitirán

optimizar los procesos al máximo o encontrar un proceso clave para esas partículas tan pequeñas que pasan como si nada por algunos de los tratamientos actuales.

# Análisis de Microplásticos en fangos de aguas residuales mixtas: Identificación de los principales polímeros plásticos

## *CAPÍTULO VIII. Bibliografía*

---

- Abramowitz, M. and Davidson, M. (2007). Introduction to Microscopy. Molecular Expressions.
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 199, 12-22.
- Barraza-Garza, G.; De la Rosa, L. A.; Martínez-Martínez, A.; Castillo-Michel, H.; Cotte, M. and Alvarez-Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTRIM) en el estudio de sistemas biológicos. *Revista Latinoamericana de Química*. 41/3.
- Bayo, J.; Olmos, S.; López-Castellanos, J. and Alcolea, A. (2016). Microplastics and Microfibers in the sludge of a municipal wastewater treatment plant. *International Journal of Sustainable Development and Planning*. 5, 812-821.
- Bayo, J., Olmos, S., López-Castellanos, J. (2020). Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors. *Chemosphere*. 238, 124593.
- Bellas, J.; Martínez-Armental, J.; Martínez-Cámara, A.; Besada, V. and Martínez-Gómez, C. (2016). Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*. 109, 55-60.
- Bretas Alvim, C.; Bes-Piá, M. A. and Mendoza-Roca, J. A. (2020). Separation and identification of microplastics from primary and secondary effluents and activated sludge from wastewater treatment plants. *Chemical Engineering Journal*. 402, 126293.
- Cabernard, L.; Roscher, L.; Lorenz, C.; Gerdtz, G. and Primpke, S. (2018). Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environment Science Technology*. 52, 13279-13288.
- Campo, P.; Holmes Anita. and Coulon, F. (2019). A method for the characterisation of microplastics in sludge. *MethodsX*. 6, 2776-2781.

- Claessens, M.; Van Cauwenberghe, L.; Vandegehuchte, M. B. and Janssen, C. R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 70, 227-233.
- Corradini, F.; Meza, P.; Eguiluz, R.; Casado, F.; Huerta-Lwanga, E. and Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the Total Environment*. 671, 411-420.
- Crichton, E. M.; Noël, M.; Gies, E. A. and Ross, P. S. (2017). A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. *Royal Society of Chemistry: Analytical Methods*.
- Dehaut, A.; Cassone, A.; Frère, L.; Hermabessiere, L.; Himber, C.; Rinnert, E.; Rivière, G.; Lamber, C.; Soudant, P.; Huvet, A.; Duflos, G. and Paul-Pont, I. (2016). Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*. 215, 223-233.
- Foekema, E. M.; De Gruijter, C.; Mergia, M. T.; Van Franeker, J.; Murk, A. J. and Koelmans, A. A. (2013). Plastic in North Sea Fish. *Environmental Science and Technology*. 47, 8818-8824.
- Fu, S.; Ding, J.; Zhang, Y.; Li, Y.; Zhu, R.; Yuan, X. and Zou, H. (2018). Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system. *Science of the Total Environment*. 625, 64-70.
- Habib, D.; Locke, D. C. and Cannone, L. J. (1996). Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products, and sewage treatment plant effluents. *Water, Air and Soil Pollution*. 103, 1-8.
- He, D.; Luo, Y.; Lu, S.; Liu, M. and Lei, L. (2018). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *Trends in Analytical Chemistry*. 109, 163-172.

Holmes, L. A.; Turner, A. and Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*. 160, 42-48.

Huerta-Lwanga, E.; Mendoza Vega, J.; Ku Quej, V.; De los Ángeles Chu, J.; Sánchez del Cid, L.; Chi, C.; Escalona Segura, G.; Gertsen, H.; Salánki, T.; Van der Ploeg, N.; Koelmans, A. A. and Geissen, V. (2017). Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Scientific Reports*. 7, 14071.

Hurley, R. R.; Lusher, A. L.; Olsen, M. and Nizzetto, L. (2018). Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. *Environmental Science Technology*. 52, 7409-7417.

Käppler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schemewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K. and Voit, B. (2016). Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408, 8377-8391.

Kühn, S.; Van Werven, B.; Van Oyen, A.; Meijboom, A.; Bravo Rebolledo, E. L. and Van Franeker, J. A. (2016). The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*. 115, 86-90.

Lares, M.; Chaker Ncibi, M.; Sillanpää, M. and Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal microplastics particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research*. 133, 236-246.

Lares, M.; Chaker Ncibi, M.; Sillanpää, M. and Sillanpää, M. (2019). Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 12109-12122.

Li, L.; Geng, S.; Li, Z. and Song, K. (2020). Effects of microplastics on anaerobic digestion of wasted activated sludge. *Chemosphere*. 247, 125874.

- Li, X.; Chen, L.; Mei, Q.; Dong, B.; Dai, X.; Ding, G. and Zeng, E. Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*. 142, 75-85.
- López-Castellanos, J.; Bayo, J. and Olmos, S. (2019). Microplástico, contaminante emergente y ubicuo. Presencia y control en aguas residuales y depuradoras. *RETEMA. Agua*, 215.
- Maes, T.; Jessop, R.; Wellner, N.; Haupt, K. and Mayes, A. G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*. 7, 44501.
- Mahon, A. M.; O'Connell, B.; Healy, M. G.; O' Connor, I.; Officer, R.; Nash, R. and Morrison, L. (2016). Microplastics in Sewage Sludge: Effects of treatment. *Environmental Science & Technology*. 51, 810-818.
- Mintenig, S. M.; Int-Veen, I.; Lóder, G. J.; Primpke, S. and Gerds, G., (2016). Identification of microplastic in effluents of wastewater treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. 108, 365-372.
- Murphy, F.; Ewins, C.; Carbonnier, F. and Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*. 50, 5800-5808.
- Ng, E.; Huerta-Lwanga, E.; Eldridge, S. M.; Johnston, P.; Hu, H.; Geissen, V. and Chen, D. (2018). An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of the Total Environment*. 627, 1377-1388.
- Pastor, J. M.; Jawhari, T. and Merino, J. C. (2003). Caracterización de materiales polímeros mediante utilización de la microespectroscopía vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman). *Revista Iberoamericana de polímeros*. 4, 3.
- Rolsky, C.; Kelkar, V.; Driver, E. and Halden, R. U. (2020). Municipal sewage sludge as a source of microplastics in the environment. *Environment Science & Health*. 14, 16-22.

Sujathan, S.; Kniggendort, A.; Kumar, A.; Roth, B.; Rosenwinkel, K. and Nogueira, R. (2017).

Heat and Bleach: A cost-Efficient Method for Extracting Microplastics from Return Activated Sludge. Archives Environmental Contamination and Toxicology. 73, 641-648.

Tagg, A. S.; Harrison, J. P.; Ju-Nam, Y. K.; Sapp, M.; Bradley, E. L.; Sinclair, C. C. and Ojeda, J. J.

(2016). Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. Royal Society of Chemistry: Energy & Environmental Science. 0, 1-3

Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W. G.; McGonigle,

D. and Russell, A. E. (2004). Lost at Sea: Where Is All the Plastic? Brevia. 304.

Torres-Bayona, J. L. (2013). Los microplásticos como transportadores de metales pesados en

agua: Estudio cinético (Trabajo Fin de Grado). Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos y de Ingeniería de Minas, Cartagena, España.

Van den Berg, P.; Huerta-Lwanga, E.; Corradini, F. and Geissen, V. (2019). Sewage sludge

application as a vehicle for microplastics in Eastern Spanish agricultural soils. Environmental Pollution. 261, 114198.

Vianello, A.; Boldrin, A.; Guerriero, P.; Moschino, V.; Rella, R.; Sturaro, A. and Da Ros, L. (2013).

Microplastics particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 130, 54-61.

Web AMBAR. Disponible en: [ambarplus.com](http://ambarplus.com) Consulta: 20/08/2020

Web Bruker. Disponible en: [www.bruker.com](http://www.bruker.com) Consulta: 23/09/2020

Web Euromex Microscopes Holland. Disponible en: [www.euromex.com](http://www.euromex.com) Consulta: 22/09/2020

Web Fundéu RAE. Disponible en: [www.fundeu.es](http://www.fundeu.es) Consulta: 25/07/2020

Web La Guía Química. Disponible en: [quimica.laguia2000.com](http://quimica.laguia2000.com) Consulta: 10/07/2020

Web Mundo Microscopio. Disponible en: [www.mundomicroscopio.com](http://www.mundomicroscopio.com) Consulta: 15/08/2020

Web National Geographic España. Disponible en [www.nationalgeographic.com](http://www.nationalgeographic.com) Consulta 12/07/2020

Web Oficial Gobierno de España, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Disponible en: [www.miteco.gob.es](http://www.miteco.gob.es) Consulta: 23/08/2020

Web PlasticsEurope. Disponible en: [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org) Consulta 17/07/2020

Web ThermoFisher Scientific. Disponible en: [www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com) Consulta: 23/09/2020

Web Molecular Expressions. Disponible en: [micro.magnet.fsu.edu](http://micro.magnet.fsu.edu) Consulta 09/10/2020

Web Noria. Disponible en: [noria.mx](http://noria.mx) Consulta 09/10/2020

Zhang, J.; Wang, L.; Halden, R. U. and Kannan, K. (2019). Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate Microplastics in Sewage Sludge Collected from de United States. Environmental Science Technology. 6, 650-655.

Zhang, Z. and Chen, Y. (2019). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their: removal: A review. Chemical Engineering Journal. 382, 122955.

Índice de Tablas

Tabla 1. Polímeros para validación del método de Corradini et al. 2019.	16
Tabla 2. Características de los polímeros utilizados por Hurley et al. 2018.	19
Tabla 3. Características ensayos fase 1. Estudio de Harley et al. 2018.	21
Tabla 4. Resultados cambios en masa Fase 1. Hurley et al. 2018.	35
Tabla 5. Resultados cambios en tamaño Fase 1. Hurley et al. 2018.	35
Tabla 6. Resultados Fase 2. Hurley et al. 2018.	36
Tabla 7. Eliminación perlas PE (850-1.000 $\mu\text{m}$ ). Hurley et al. (2018)	37
Tabla 8. Eliminación perlas PE (425-500 $\mu\text{m}$ ). Hurley et al. (2018)	38
Tabla 9. Eliminación fibras PET (322-395 $\mu\text{m}$ ). Hurley et al. (2018)	38
Tabla 10. Comprobación del método descrito por Li et al. (2018).	42
Tabla 11. Recuperación ensayos Lares et al. (2019)	43
Tabla 12. Eficacia de eliminación de MPs de otros estudios. Fuente: Elaboración propia	44
Tabla 13. Morfologías microplásticos según tratamientos EDAR. Mahon et al. 2016.	50
Tabla 14. Contenido de microplásticos en las distintas estaciones. Modificado de: Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G., & Zeng, E. Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. College of Environmental Science and Engineering Shanghai, China.	53
Tabla 15. Distribución en color y forma de los microplásticos en China. Li et al. 2018	55
Tabla 16. Estaciones de depuración elegidas. Modificado de: Zhang, J., Wang, L., Halden, R. U., & Kannan, K. (2019). Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate MPs in Sewage Sludge Collected from de United States. Environ. Sci. Technol. Lett, 6, 650-655.	58
Tabla 17. Valores estadísticos de las muestras ( $\mu\text{g/g}$ ) y emisiones de los mismos ( $\text{kg/año}$ ). Zhang et al. 2019.	59
Tabla 18. Resumen de todos los tratamientos mencionados. Fuente: Elaboración propia	63
Tabla 19. Ventajas de los tratamientos estudiados. Fuente: Elaboración propia	72
Tabla 20. Desventajas de los tratamientos estudiados. Fuente: Elaboración propia	73

## Índice de Figuras

Figura 1. Morfología de los polímeros utilizados: (a) PP; (b) LDPE; (c) HDPE; (d) PS; (e) PET; (f) PA-6,6; (g) PC; (h) PMMA. Hurley et al. 2018.	20
Figura 2. Imagen partículas microplásticas Fase 3. Hurley et al. 2018.	22
Figura 3. Fragmentos de LDPE seleccionados por Campo et al. 2019.	24
Figura 4. Morfología polímeros utilizados por Lares et al. 2019.	25
Figura 5. Microscopio estereoscópico genérico	27
Figura 6. Espectroscopio infrarrojo por Transformada de Fourier.	28
Figura 7. Partícula de PA-6,6 destruidas por la acción de peróxido. Hurley et al. 2018.	33
Figura 8. Cambios físicos en los polímeros Fase 1. Hurley et al. 2018.	34
Figura 9. Recuperación de los distintos polímeros según metodología. Hurley et al. 2018.	39
Figura 10. Resultados obtenidos de ambos experimentos. Campo et al. (2019)	40
Figura 11. Partículas vistas al microscopio antes y después del tratamiento. Campo et al. (2019)	41
Figura 12. Zonas de muestreo costa de Long Island (Nueva York). Habib et al. (1996)	45
Figura 13. Imágenes obtenidas mediante microscopia de luz polarizada. Habib et al. 1996.	46
Figura 14. MPs en estación de Cartagena, España. Bayo et al. 2016.	47
Figura 15. Partículas microplásticas en la Comunidad Valenciana. Berg et al. 2019.	48
Figura 16. Fibras EDAR Valencia. Bretas Alvim et al. 2020.	49
Figura 17. Fragmentos EDAR Valencia. Bretas Alvim et al. 2020.	49
Figura 18. Fibras (A), Otros (B) y fragmentos (C) de MPs. Mahon et al. 2016.	51
Figura 19. Morfología de las partículas encontradas. Sujathan et al. 2017.	52
Figura 20. Morfología de las partículas microplásticas. Li et al. 2018.	54
Figura 21. Microplásticos encontrados en el estudio de Corradini et al. 2019.	56
Figura 22. Emisiones de PET Y PC debido a aplicaciones sobre el suelo (kg/año) según Zhang et al. 2019.	57
Figura 23. Variación en la concentración de PET según su ubicación y volumen de tratamiento. Zhang et al. 2019.	60
Figura 24. Variación en la concentración de PC según su ubicación y volumen de tratamiento. Zhang et al. 2019.	61
Figura 25. La problemática de los MPs en suelos. Li et al. 2020.	67
Figura 26. Disminución de la riqueza de metano con el aumento del contenido en MPs según Fu et al. 2018.	68