



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Campus
de Excelencia
Internacional

*PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE
MICROPLÁSTICOS EN ESTACIONES
DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES
DE LA REGIÓN DE MURCIA: PROPUESTA
DE LAS MEJORES TECNOLOGÍAS
DISPONIBLES PARA UNA EMISIÓN CERO*

*Programa de Doctorado
Tecnología y Modelización en Ingeniería Civil, Minería y
Ambiental*



Autora: Dña. Sonia Olmos Espinar

Director: Dr. D. Francisco Javier Bayo Bernal

Co-director: Dr. D. Joaquín López Castellanos García

Cartagena (2021)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AMBIENTAL

PROGRAMA DE DOCTORADO
Tecnología y Modelización en Ingeniería Civil, Minería y
Ambiental



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**



PRESENCIA Y EVOLUCIÓN DE MICROPLÁSTICOS EN
ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS
RESIDUALES DE LA REGIÓN DE MURCIA:
PROPUESTA DE LAS MEJORES TECNOLOGÍAS
DISPONIBLES PARA UNA EMISIÓN CERO

Tesis Doctoral

presentada por

Sonia Olmos Espinar

Máster en Ingeniería de Caminos Canales y Puertos por la Universidad Politécnica de
Cartagena para optar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cartagena

dirigida por

Francisco Javier Bayo Bernal

Prof. Dr. del Área de Tecnologías del Medio Ambiente

Joaquín López Castellanos García

Prof. Dr. por la Universidad Politécnica de Cartagena

Cartagena, 2021

LA RECOGIDA DE AGUAS RESIDUALES DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL SE DESARROLLÓ EN LAS INSTALACIONES DE LAS DEPURADORAS DE CABEZO BEAZA-CARTAGENA, ÁGUILAS, MAR MENOR SUR Y LA ALJORRA, Y EL TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS SE LLEVÓ A CABO EN LOS LABORATORIOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL, EN EL DE LAS DISTINTAS DEPURADORAS Y EL SERVICIO DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA (SAIT) DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA.

Mi agradecimiento a las empresas y organismos por su colaboración:

f SéNeCa⁽⁺⁾

Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia



CETENMA

Centro Tecnológico
de la Energía y del
Medio Ambiente

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D/D^a. FRANCISCO JAVIER BAYO BERNAL y D. JOAQUÍN LÓPEZ CASTELLANOS GARCÍA, Director y Codirector de la Tesis doctoral: **Presencia y evolución de microplásticos en estaciones depuradoras de aguas residuales de la Región de Murcia: Propuesta de las mejores tecnologías disponibles para una emisión cero.**

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D/D^a. SONIA OLMOS ESPINAR, dentro del Programa de Doctorado: **TECNOLOGÍA Y MODELIZACIÓN EN INGENIERÍA CIVIL, MINERÍA Y AMBIENTAL**, dando nuestra conformidad para que sea presentada ante el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado para ser autorizado su depósito.



Informe positivo sobre el plan de investigación y documento de actividades del doctorando/a emitido por el Director/Tutor (**RAPI**).

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

Ciencias
Ciencias Sociales y Jurídicas
Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 08 de febrero de 2021

EL DIRECTOR DE LA TESIS

FRANCISCO
JAVIER|
BAYO|
BERNAL

Firmado digitalmente por
FRANCISCO JAVIER|BAYO|BERNAL
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=FRANCISCO JAVIER|BAYO|
BERNAL,
serialNumber=22953341P,
givenName=FRANCISCO JAVIER,
sn=BAYO BERNAL,
ou=Ciudadanos, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2021.02.08 09:45:08
+01'00'

Fdo.: Francisco Javier Bayo Bernal

EL CODIRECTOR DE LA TESIS

Joaquín López
Castellanos
García

Firmado digitalmente
por Joaquín López
Castellanos García
Fecha: 2021.02.08
19:08:40 +01'00'

Fdo.: Joaquín López Castellanos García

COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO

CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

ÁNGEL FAZ CANO, Presidente de la Comisión Académica del Programa Tecnología y Modelización en Ingeniería Civil, Minera y Ambiental.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, “_____”, ha sido realizada, dentro del mencionado Programa de Doctorado, por D/D^a. _____, bajo la dirección y supervisión del Dr./ Dra. _____.

En reunión de la Comisión Académica, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director/a de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado.

Evaluación positiva del plan de investigación y documento de actividades por el Presidente de la Comisión Académica del programa (**RAPI**).

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

Ciencias
Ciencias Sociales y Jurídicas
Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 23 de Enero de 2021

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA

ANGEL|
FAZ|CANO

Fdo: _____

Firmado digitalmente por ANGEL|FAZ|CANO
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=ANGEL|FAZ|CANO,
serialNumber=27459054K,
givenName=ANGEL, sn=FAZ CANO,
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2021.01.23 00:48:57 +01'00'

A mi hijo, Ricardo

“La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Debemos tener perseverancia, y sobre todo, confianza en nosotros mismos. Debemos creer que estamos dotados para algo y que esto debe ser alcanzado”

Marie Curie.

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis Doctoral ha supuesto para mí un gran reto personal, a pesar de llevar ligada al mundo de la investigación desde el 2016. Finalizar mi formación como Ingeniera Civil con un trabajo fin de grado enfocado a la investigación supuso el comienzo del sueño que con esto culmino. La realización de esta Tesis ha sido un trabajo costoso de compaginar, en algunas ocasiones, con mi vida personal, puesto que inicie esta tesis embarazada y eso supuso un plus de dificultad. A pesar de esto, las diferentes situaciones vividas a lo largo de estos tres años, como el trabajo de campo y laboratorio intensivo, las conferencias nacionales e internacionales y los diferentes proyectos de investigación y divulgación en los que he ido trabajando, han servido para hacerme evolucionar como persona a pasos agigantados, haciéndome superar retos y demostrando la importancia que tiene el esfuerzo y la constancia para conseguir metas importantes. Sin embargo, sin la ayuda y, por supuesto el apoyo de mucha gente, nada de esto hubiese sido posible.

Por tanto, quiero dar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han acompañado estos años, de forma directa o indirecta, pero siempre fundamental. Y por ello, comienzo dando las gracias a la Fundación Séneca (Región de Murcia), quienes han creído, apostado y financiado esta Tesis Doctoral, gracias por la ayuda y la confianza depositada puesto que este trabajo es resultado de un contrato predoctoral (20268/FPI/17). Por otro lado, como no podría ser de otro modo, gracias a mis directores de Tesis, los doctores Francisco Javier Bayo y Joaquín López Castellanos. Gracias a Javier por su ayuda y entrega absoluta, sin la que este trabajo no hubiera salido adelante, y por supuesto gracias a Joaquín, sabio compañero de campo y laboratorio que ha abierto mucho camino durante estos años. Agradezco también al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, sobre todo a Juan Antonio y Pedro, quienes han sido mi mano derecha en el laboratorio, estando siempre al pie del cañón, y al Servicio de Apoyo a la Investigación

Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, en particular a Alberto Alcolea, María José Roca y Vicente Muñoz, por la disposición en todo momento para la realización de los diferentes análisis. A las empresas colaboradoras, en concreto a Hidrogea y a los gerentes y técnicos de todas las explotaciones por la colaboración y disponibilidad mostrada durante estos años.

Y finalmente, un agradecimiento especial a mi gran familia, pieza clave y pilar fundamental de apoyo y cariño; gracias Raúl que, desde la distancia, pero más cerca que nunca, has llamado a la calma y sabido encontrar el camino; gracias Ricardo por descubrirme un mundo nuevo y ser el motor de mis días. A mis padres, Alfonso y Ana, y hermanos, Alfonso y Daniel, por estar ahí siempre, no tengo palabras. A mi familia política, Ricardo y M^a Carmen, por declararse mis fans absolutos e involucrarse conmigo hasta el último de los días. Y, por último, gracias a todos los amigos por el ánimo y ayuda brindada durante estos años.

De nuevo, muchísimas gracias a todos por permitirme presentar esta Tesis Doctoral.

RESUMEN

Las cifras mundiales de producción anual de plástico han sufrido un incremento del 2,5% durante el periodo 2018/19, siendo el sector del embalaje y empaquetado el mayor usuario de este producto. Estas cifras reflejan que los plásticos forman parte de nuestro día a día, aportando comodidad a nuestra forma de vida. Asimismo, y debido a la inadecuada gestión de residuos plásticos, a la lenta tasa de degradación de los mismos y al uso descontrolado de estos por parte del consumidor, los plásticos se han convertido en uno de los principales problemas medioambientales; problema que se agrava por la degradación de éstos en micropartículas, conocidas como microplásticos (MP).

Los MP hacen referencia a plásticos con un tamaño menor de 5 mm; pudiéndose clasificar en MP primarios, fabricados intencionadamente con ese tamaño, y MP secundarios, procedentes de la continua fragmentación de plásticos de tamaño superior. Estos contaminantes emergentes se están encontrando en diversos entornos y su ingestión por los diferentes eslabones de la cadena trófica puede desencadenar problemas físicos y toxicológicos de gran importancia.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), conjunto de procesos físicos, biológicos y químicos encargados de lograr un efluente de gran calidad, han sido consideradas fuente y sumidero de MP; siendo investigada, sobre todo en los últimos años, la concentración y la caracterización de estos en las aguas residuales.

La presente Tesis Doctoral analiza la presencia y evolución de MP en las EDAR Cabezo Beaza, Águilas, Mar Menor Sur y La Aljorra, sitas en la Región de Murcia. También, pretende añadir conocimiento sobre la eficiencia, en cuanto a la descarga de estos, de las distintas tecnologías presentes en las mismas. Para ello, las muestras de aguas residuales se filtraron al vacío y, cuando lo requerían, previamente separadas por densidad

con una disolución de NaCl. La identificación se llevó a cabo con un estereomicroscopio trinocular y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier.

El porcentaje de retención de cada uno de los tratamientos estudiados fue de: 89,18% para el sistema de fangos activados convencional, 79,01% para el biorreactor de membranas, 75,49% para la filtración rápida de arena, 70,12% para el sistema de fangos activados con aireación prolongada y un 64,25% para el sistema de fangos activados con aireación prolongada, tipo carrusel. Pese a esto, estas EDAR son capaces de emitir entre $0,88 \times 10^7$ y $3,18 \times 10^7$ MP/día. La concentración media de MP fue superior en otoño, época señalada por fuertes lluvias en la región, que favorecería el arrastre de MP hacia las depuradoras.

Todas las tecnologías redujeron en más de un 90% las formas particuladas de los MP, pero no las fibras, cuya retención mostró mayor dificultad. En cuanto al tamaño y al color, el 68,24% de los MP no superó el milímetro; y los tonos claros formados por el blanco y el beige (47,64%) y conocidos por favorecer la ingestión de MP, junto con el azul (30,45%) resultaron ser los más abundantes. El LDPE fue el polímero más encontrado en las EDAR (60,17%) debido, probablemente, a la actividad agrícola que las rodea y al uso incontrolado de las bolsas de plástico de un solo uso. A este le siguen el HDPE (11,15%) y el PP (10,62%), formando todos ellos parte de los plásticos más demandados en el mercado europeo.

Finalmente, se analizaron las relaciones entre los MP y los parámetros físico-químicos de los procesos de depuración en la EDAR ECB, destacando que altos valores de sólidos en suspensión podrían favorecer la formación de heteroagregados con los MP, que sean menos solubles y de mayor velocidad de sedimentación. Además, se observó que valores de pH ácidos propician un tamaño menor del MP.

ABSTRACT

The global figures for annual plastic production have increased by 2.5% during the 2018/19 period, with packaging sector being the largest consumer of this product. These figures reflect that plastics are part of our daily life, providing comfort to our way of life. Likewise, and due to an inadequate management of plastic waste, a slow degradation rate and an uncontrolled use of plastic by general consumers, it has become one of the main environmental problems, aggravated by their degradation into microparticles, known as microplastics (MP).

MP refer to plastics with a size smaller than 5 mm; being able to be classified in primary MP, intentionally released with that size, and secondary MP, coming from a continuous fragmentation of bigger plastics. These emerging pollutants have been isolated in different environments, and they accumulate through the food web, posing physical and toxicological problems.

Wastewater treatment plants (WWTP), defined as a set of physical, biological and chemical processes, in charge of achieving a high quality effluent, have been considered a source and sink of MP; the concentration and characterization of these in wastewater being investigated, especially in recent years.

This PhD analyzes the presence and evolution of microplastics in the WWTP “Cabezo Beaza”, “Águilas”, “Mar Menor Sur” and “La Aljorra” WWTPs, located in the Region of Murcia (Spain). It also aims to add knowledge about the removal efficiency of MP by different sewage treatment technologies. Wastewater samples were vacuum filtered and, when required, previously treated with a salt-saturated NaCl solution. Identification was carried out with a trinocular stereomicroscope and Fourier transform infrared spectrometry.

The removal percentages were 89.18% for conventional activated sludge system, 79.01% for membrane bioreactor, 75.49% for rapid sand filtration, 70.12 % for activated sludge system with prolonged aeration, and 64.25% for a Carrousel oxidation ditch system. The daily emission factor ranged from 0.88×10^7 to 3.18×10^7 MP/d. The average MP concentration was higher in Autumn than in any other season, mainly because episodes of heavy rain during that season.

All treatment technologies properly removed particulate forms of MP over 90%, although fibers were not that retained. Regarding size and color, 68.24% of MP did not exceed one millimeter, and white and beige MP (47.64%) were mainly isolated, together with blue ones (30.45%). The highest average concentration was by far due to low density polyethylene (60.17%), probably as a result of the proximity of WWTPs to crops within agriculture greenhouses, together with an excess use of single-use plastic bags. High density polyethylene (11.15%) and polypropylene (10.62%) were also isolated, both resin types demanded by plastic converters in Europe.

Relationships between MP and the physicochemical parameters in wastewater samples from “Cabezo Beaza” WWTP were analyzed, highlighting that high suspended solids concentrations could enhance the formation of hetero-aggregates with MP, less soluble and of a higher sedimentation rate. In addition, low pH values lead to a statistically significant decrease on MP size.

ÍNDICE GENERAL

1	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	1-8
2	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	9-52
2.1	Plásticos	9
2.1.1	Introducción	9
2.1.2	Contaminación plástica	13
2.1.3	Degradación de los plásticos	15
2.2	Microplásticos	16
2.2.1	Introducción: definiciones, formas y colores	16
2.2.2	Microplásticos primarios	19
2.2.3	Microplásticos secundarios	20
2.2.4	Impactos ambientales	22
2.2.5	Legislación sobre microplásticos	23
2.3	Microplásticos en productos de consumo humano	24
2.4	Microplásticos en el aire	26
2.5	Microplásticos en sedimentos	28
2.6	Microplásticos en masas de agua	30
2.6.1	Microplásticos en masas de agua dulce	30
2.6.2	Microplásticos en masas de agua salada	32
2.7	Microplásticos en estaciones depuradoras de aguas residuales	34
2.7.1	El papel de las plantas de tratamiento de aguas residuales	34
2.7.1.1	Eficiencia de los tratamientos de depuración	37
2.7.1.2	Utilización de lodos de depuradora en suelos	41
2.7.2	Métodos de detección de microplásticos en EDAR	42

2.7.2.1	Recolección y extracción de microplásticos	42
2.7.2.2	Metodologías para la identificación de microplásticos	46
2.7.2.2.1	Identificación visual	46
2.7.2.2.2	Técnicas analíticas	47
2.7.3	Presencia y destino de microplásticos en las EDAR	49
2.7.3.1	Concentración, tamaño, forma y color de los microplásticos	49
2.7.3.2	Composición polimérica de los microplásticos	50
<hr/>		
3	MATERIALES Y MÉTODOS	53-94
3.1	Marco de estudio: descripción de las EDAR	53
3.1.1	Introducción	53
3.1.2	EDAR Cabezo Beza (ECB)	57
3.1.3	EDAR Águilas (AGL)	60
3.1.4	EDAR Mar Menor Sur (MMS)	63
3.1.5	EDAR La Aljorra (ALJ)	65
3.2	Toma de muestra	67
3.2.1	Generalidades: puntos de muestreo y volúmenes muestreados	67
3.2.2	Ausencia de proceso de digestión	70
3.2.3	Muestreo de la EDAR Cabezo Beza (ECB)	72
3.2.4	Muestreo de la EDAR Águilas (AGL)	73
3.2.5	Muestreo de la EDAR Mar Menor Sur (MMS)	75
3.2.6	Muestreo de la EDAR La Aljorra (ALJ)	76
3.3	Metodología para la extracción de microplásticos	77
3.3.1	Aislamiento de microplásticos de las muestras de agua	77
3.3.2	Control de calidad y prevención de la contaminación	82

3.4	Técnicas para la identificación de microplásticos	83
3.4.1	Introducción	83
3.4.2	Estereomicroscopía trinocular	84
3.4.3	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier	88
3.4.4	Análisis estadísticos	91

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95-152
----------	-------------------------------	---------------

4.1	Estudio de las diferentes disoluciones empleadas en la extracción de microplásticos del agua residual	95
4.1.1	Disoluciones de cloruro de sodio	95
4.1.2	Disoluciones de yoduro de potasio	97
4.1.3	Extracciones sucesivas	100
4.2	Recuento de microplásticos en las aguas residuales	104
4.2.1	Consideraciones generales: micropartículas y microplásticos	104
4.2.2	Variaciones en función de la forma de los microplásticos	122
4.2.3	Variaciones en función del tamaño y el color	130
4.2.4	Principales polímeros y copolímeros identificados	135
4.3	Patrones temporales	142
4.3.1	Variabilidad intradiurna y diaria	142
4.3.2	Variaciones interanuales	145
4.3.3	Variabilidad estacional	146
4.4	Microplásticos y parámetros físico-químicos en la EDAR ECB	148

5	CONCLUSIONES	153-156
----------	---------------------	----------------

6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157-198
	ANEXO I. ÍNDICE DE FIGURAS	199-202
	ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS	203-204
	ANEXO III. LISTADO DE ACRÓNIMOS	205-208
	ANEXO IV. VOLÚMENES DE MUESTREO	209-212
	ANEXO V. IMÁGENES DE LOS MICROPLÁSTICOS AL ESTEREOMICROSCOPIO	213-228
	ANEXO VI. ESPECTROS INFRARROJOS	229-236
	ANEXO VII. IMÁGENES DE LAS DEPURADORAS	237-248

CAPÍTULO 1.
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Desde el conocimiento del primer plástico hasta la actualidad, que se cuenta con un gran abanico de polímeros con infinitas propiedades y usos, la investigación en relación a los residuos generados y su correcta gestión ha sido más que necesaria. La persistencia y complejidad que presentan los grandes residuos de plástico y el impacto que pueden tener sobre el medio ambiente, es conocido desde hace tiempo. Además, su degradación en partículas de tamaño microscópico, conocidas como microplásticos, es un tema de creciente interés, tal y como refleja la Figura 1.1, en cuanto a volumen de publicaciones dedicadas a los microplásticos, y la Figura 1.2, referente a microplásticos y depuradoras de agua residual, reconociéndose a nivel mundial como una de las amenazas más ubicuas y nocivas para el medio acuático.

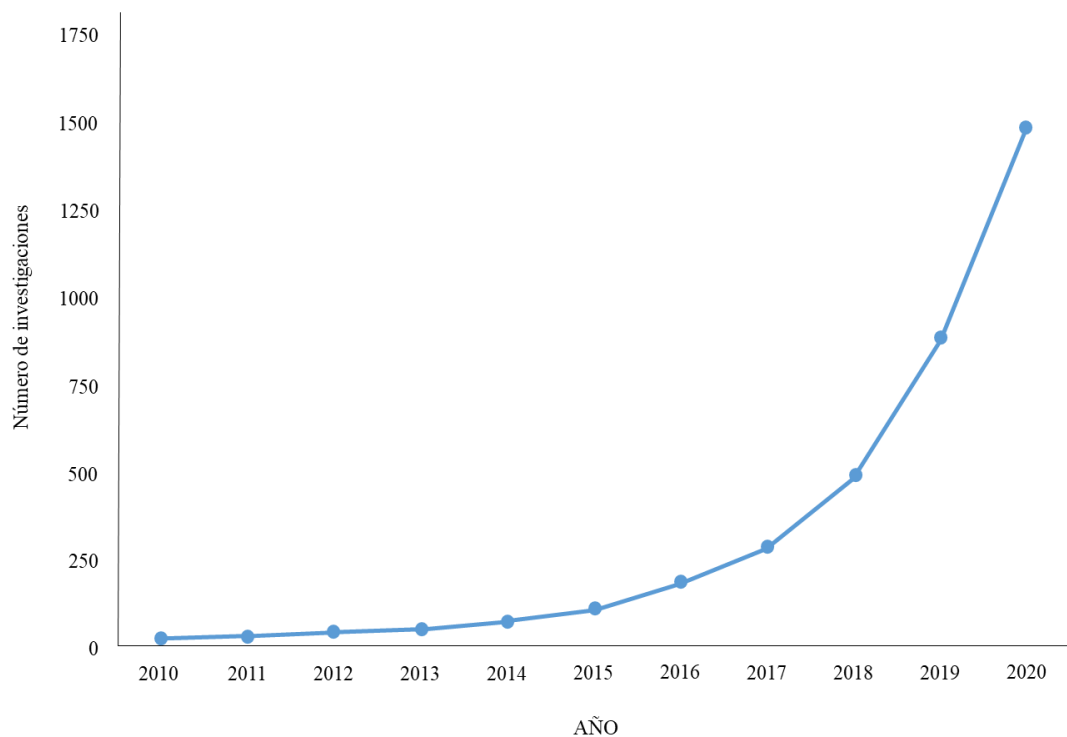


Figura 1.1. Número de artículos encontrados en la base de datos Scopus, durante los años 2010 – 2020 (noviembre), utilizando como palabra clave “microplastics”.

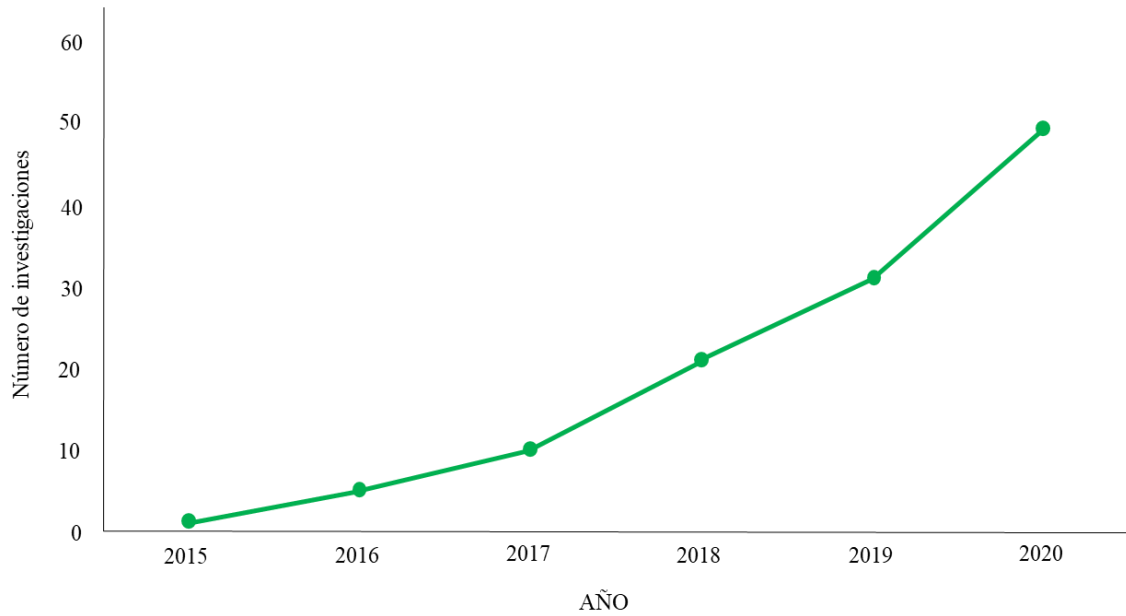


Figura 1.2. Número de artículos encontrados en la base de datos Scopus, durante los años 2015 – 2020 (noviembre), utilizando como palabra clave “microplastics” y “WWTP”.

En la Conferencia de Expertos Europeos, que tuvo lugar en Bruselas en 2017, el Director de la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea, apostó por medidas beneficiosas tanto para el sector económico como para el medio ambiente, indicando la necesidad de llevar a cabo estudios sobre microplásticos, la viabilidad del uso de bioplásticos y la minimización de la generación de basuras plásticas. Para el caso concreto de los microplásticos, la idea ya estaba recogida desde la formación del Grupo de Interés de Plásticos (IG Plastics) que, durante su conferencia anual del año 2015, planteó la necesidad de eliminar la contaminación por plásticos y microplásticos, así como en la formación del Grupo de Trabajo de Microplásticos del Punto Focal Nacional de la Agencia Europea de Medio Ambiente en el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, en mayo de 2016. De igual forma, en 2019 se publicó un plan

anual que traduce el plan estratégico 2016-2020 en operaciones concretas y afirma que se emprenderán acciones específicas para reducir todas las fuentes de microplásticos y evitar que éstos se acumulen en el medio ambiente y en la cadena alimentaria. Entre estas fuentes de microplásticos, es decir, potenciales puntos de contaminación antrópica por microplásticos, se encuentran las estaciones depuradoras de aguas residuales. Hasta el 80% de los microplásticos en aguas naturales podrían derivar de plantas de tratamiento de aguas residuales, según afirman varias publicaciones (Zhang *et al.*, 2020b).

Estas instalaciones; que albergan un conjunto de procesos de tipo físico, químico y biológico para la reducción de la contaminación del agua residual, son las encargadas de garantizar la sostenibilidad del ciclo hidrológico del agua y, por consiguiente, de los recursos hídricos, devolviendo a los cauces naturales un agua depurada con la menor carga contaminante posible. Sin embargo, han demostrado ser una vía de acceso de los microplásticos al medio, generando además una gran preocupación acerca de cómo estos microcontaminantes migran y se transforman durante el tratamiento del agua. Por el riesgo medioambiental que supone, el Parlamento Europeo ha creado una propuesta (TA/2019/0071) de seguimiento de la contaminación de microplásticos en aguas tratadas y lodos; la resolución favorable de dicha propuesta, por parte de la Comisión Europea, desembocaría en la regularización de la presencia de microplásticos en las EDAR en un plazo de dos años.

Por otro lado, el Instrumento de Planificación del Medio Marino Español, conocido como Estrategias Marinas, creado al amparo de la Directiva 2008/56/CE, de 17 de junio de 2008, reconoció en el año 2017, en la LXXII Asamblea General de la Asociación Española de Industriales de Plásticos (ANAIP), la necesidad de realizar un

estudio específico sobre la eficiencia de las EDAR para retirar microplásticos de las aguas residuales, tal y como estaban llevando a cabo varios países europeos. Este reconocimiento también fue puesto de manifiesto durante la jornada técnica que se celebró, en 2019, bajo el marco de la Feria Internacional para la Gestión Eficiente del Agua (EFIAQUA). Además, actualmente se encuentra en tramitación el anteproyecto de ley de residuos y suelos contaminados que prohíbe explícitamente el uso de cosméticos y detergentes que contengan microplásticos primarios.

Por todo este creciente interés científico, surgido en la última década a causa del papel que desempeñan las estaciones de depuración de aguas residuales como sumidero y también fuente de microplásticos para el medio ambiente y los distintos ecosistemas; en particular, para el medio acuático, la presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal estudiar la presencia y evolución de microplásticos en estaciones depuradoras de aguas residuales en la Región de Murcia, así como aportar conocimiento acerca de las soluciones tecnológicas disponibles y económicamente viables que resulten más eficientes en la descarga de estos microcontaminantes al medio ambiente. En este sentido, se han fijado los siguientes objetivos específicos:

- 1.** Establecer un método estandarizado para la extracción de microplásticos presentes en el agua residual, que incluya número de pasos mínimo, el uso de reactivos respetuosos con el medio ambiente y protocolos de control de la calidad y prevención de la contaminación, efectivos para todo el tratamiento de las muestras en el laboratorio.

2. Examinar, con ayuda del estereomicroscopio trinocular, la forma y color de las partículas extraídas en el proceso descrito anteriormente.
3. Fotografiar las micropartículas aisladas y calcular las dimensiones de las mismas haciendo uso de softwares adecuados para esta tarea.
4. Identificar los principales grupos funcionales y, por consiguiente, la composición polimérica de las micropartículas aisladas mediante la espectroscopia infrarroja.
5. Contrastar el tipo de micropartícula identificada con diferentes bases de datos de referencia.
6. Cuantificar la concentración de microplásticos en las distintas muestras de agua residual.
7. Categorizar los microplásticos encontrados según las referencias de otros autores en cuanto a tamaño, forma y color con el fin de establecer comparaciones.
8. Analizar la evolución temporal de los microplásticos en todos y cada uno de los puntos de muestreo escogidos en el proceso de depuración, de forma intradiurna, diaria, estacional e interanual.
9. Comparar los resultados obtenidos en las distintas depuradoras estudiadas de la Región de Murcia, analizando la importancia que tienen las diferentes tecnologías de depuración sobre la retención de estos contaminantes.
10. Interpretar el conjunto de datos, explicando el comportamiento y proponiendo soluciones tecnológicas encaminadas a reducir la emisión de microplásticos al medio ambiente.

Adicionalmente, aunque fuera del ámbito específico de los objetivos estrictamente planteados, se animará a la Administración en la promoción de campañas que eviten el vertido de estos contaminantes a las aguas residuales, tanto a nivel doméstico como industrial, y que tan bien han funcionado para otras acciones, como ha sido el de ahorro de agua en la Región de Murcia.

Para conseguir todo esto, la presente memoria de Tesis Doctoral se organiza en 6 capítulos y 7 anexos. En el presente **Capítulo 1** se plantean los objetivos que deberán llevarse a cabo, tras conocer la motivación por la cual se realiza este trabajo. El **Capítulo 2** incluye una revisión exhaustiva del estado del arte y antecedentes de los microplásticos en distintos ambientes. Previo a ello, se realiza una revisión del término microplástico y sus tipologías, la formación de los mismos y los impactos que generan, comentando además algunas características de los plásticos y de la gestión de estos residuos. Además, se evalúa la presencia de estos microcontaminantes en distintos ambientes, como pueden ser aire, sedimentos o masas de agua, entre otros. También se realiza un análisis de la legislación sobre microplásticos. El **Capítulo 3** recoge una descripción de cada una de las EDAR objeto de estudio para la presente Tesis Doctoral, los puntos de muestreo y los volúmenes a tratar, del mismo modo que describe los Materiales y Métodos empleados tanto para la extracción de microplásticos como para su posterior identificación. En el **Capítulo 4**, se exponen los Resultados y Discusión de la cuantificación de los microplásticos, en las EDAR Cabezo Beaza, Águilas, Mar Menor Sur y La Aljorra. Así mismo, se presenta una comparación acerca de la eficiencia de las distintas tecnologías en cuanto a la retención de microplásticos, y se analiza la influencia que parámetros físico-químicos de la depuración podrían tener en la aparición de los microplásticos. El **Capítulo 5** muestra las principales Conclusiones obtenidas de la presente Tesis Doctoral,

y, por último, en el **Capítulo 6** se presentan las Referencias Bibliográficas utilizadas para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. A continuación, se adjuntan el **Anexo I y II**, que incluyen un Índice de Figuras y Tablas, respectivamente. También se incorpora un Listado de Acrónimos en el **Anexo III**, y en el **Anexo IV** se muestran todos los volúmenes tratados en las EDAR estudiadas. El **Anexo V** se trata de una recopilación de imágenes tomadas con el estereomicroscopio trinocular, mientras que el **Anexo VI** cuenta con una comparativa entre los espectros proporcionados por el equipo infrarrojo y sus bibliotecas de referencia. Finalmente, se añade, en el **Anexo VII**, una selección de imágenes de las instalaciones de las EDAR de estudio.

CAPÍTULO 2.
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Plásticos

2.1.1 Introducción

Alrededor del año 1630 se comenzó a utilizar, por primera vez, el término "plástico" para describir una sustancia que podía moldearse, y en 1862 se presenta la parkesina en la Feria Internacional de la Royal Society of Arts de Londres, el primer termoplástico que debe su nombre al científico Alexander Parkes. Años más tarde, en 1907, la baquelita, cuyo nombre hace alusión al científico Leo Baekeland, fue considerada el primer polímero totalmente sintético del mundo y los científicos fueron comprendiendo el proceso de síntesis de estos productos, lo que permitió que a lo largo del siglo XX se desarrollaran nuevos materiales, como el polietileno (PE), el cloruro de polivinilo (PVC) o el poliestireno (PS), entre otros. No obstante, fue el inicio de la Segunda Guerra Mundial lo que creó nuevas demandas y, por consiguiente, provocó un aumento de la producción de una gran variedad de plásticos (Crawford y Quinn, 2017).

Los plásticos, cuyo origen etimológico procede de la palabra griega "*plastikos*" y del latín "*plasticus*", que significa apto para moldear, son, tal y como definen Cole *et al.* (2011), polímeros orgánicos sintéticos que se derivan de la polimerización de monómeros extraídos del petróleo o del gas, principalmente. Así mismo, pueden dividirse en dos grandes grupos: termoplásticos; que incluyen plásticos como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el cloruro de polivinilo (PVC), el tereftalato de polietileno (PET) o el policarbonato (PC), y termoestables; que incluyen plásticos como el poliuretano (PUR) y las resinas, entre otros (PlasticsEurope, 2020).

Como ya se ha mencionado, entre los termoplásticos encontramos el **polietileno (PE)**. Se trata del plástico con mayor demanda mundial, por lo que inevitablemente es el más abundante también en el medio ambiente acuático (Crawford y Quinn, 2017). Según la densidad y el grado de cristalinidad que presente, se divide principalmente en: polietileno de baja densidad (LDPE), caracterizado por tener un menor grado de cristalinidad y de densidad (0,92 – 0,94 g/ml) y una mayor flexibilidad que el polietileno de alta densidad (HDPE), cuya densidad se encuentra entre 0,94 – 0,97 g/ml y su grado de cristalinidad es superior, lo que le aporta mayor rigidez. Comúnmente se emplea en bolsas de un solo uso, utensilios desechables, materiales de empaque y embalaje de productos agrícolas y alimentos en general, botellas, juguetes, etc. (PlasticsEurope, 2019).

El **polipropileno (PP)** es también un material termoplástico, considerado como uno de los polímeros más ligeros (0,88 g/ml – 1,23 g/ml) y versátiles. Su demanda está aumentando rápidamente (Barbes *et al.*, 2014) lo que hace que sea uno de los tipos más comunes de microplásticos que se encuentran en el medio ambiente acuático, junto con el polietileno y el poliéster (Lee *et al.*, 2014).

El **tereftalato de polietileno (PET)** es un poliéster químicamente estable con uno de los valores de densidad más altos (1,30 g/ml – 1,50 g/ml), junto con el cloruro de polivinilo (Crawford y Quinn, 2017). Su uso ha aumentado dramáticamente en las últimas décadas, con una multitud de aplicaciones, que van desde envases de alimentos y bebidas (PlasticsEurope, 2020), fundamentalmente para agua, hasta la industria textil, donde está siendo utilizado en forma de fibras para la fabricación de prendas de vestir, mantas, alfombras, cortinas, etc. (Almroth *et al.*, 2018).

El **poliestireno (PS)** es un polímero termoplástico que se obtiene mediante la polimerización por calentamiento del estireno. Suele encontrarse en envases de productos lácteos, pescado y carne, e incluso como aislamiento eléctrico de edificios, y normalmente en forma sólida o en espuma (Crawford y Quinn, 2017). Las variedades de espuma de poliestireno o poliestireno expandido a menudo se encuentran flotando en la superficie de los ambientes acuáticos (0,01 g/ml – 0,05 g/ml), mientras que el poliestireno sólido, que es ligeramente más denso que el agua, generalmente se encuentra bajo la superficie.

Las **poliamidas (PA)** están constituidas por un material termoplástico duro, muy dúctil y con una densidad entre 1,12 g/ml y 1,14 g/ml (Crawford y Quinn, 2017). Se encuentra presente en prendas de vestir, alfombras, tapicería, etc., siendo el *Nylon*, en concreto el *Nylon 6* o *Nylon 6,6*, uno de los polímeros más comunes en muestras recuperadas del medio acuático por su relación con las artes de pesca (Andrady, 2015).

Los **acrilatos (ACR)** son materiales plásticos que están formados por la polimerización de monómeros derivados del ácido acrílico. Se encuentran en numerosas aplicaciones tales como pinturas, barnices y adhesivos; también en el ámbito médico, dental y en uñas artificiales (Campos Arceo *et al.*, 2013). En muchos casos se trata de polímeros superabsorbentes, por lo que hace tiempo que se emplean en la fabricación de pañales de un solo uso (Rittmann *et al.*, 1991).

El **polimetilmetacrilato (MTCR)** es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo. Su dureza y peso ligero lo hacen compatible con muchas aplicaciones, como gafas de protección, artículos de lujo, decoración o placas de gran tamaño para acuarios, entre otros (Rajabi *et al.*, 2019). Además, durante décadas se ha empleado como material para las dentaduras postizas (Ratanajanchai *et al.*, 2020).

Bajo el nombre de **polivinilo (PV)** destacamos la presencia del poli (etileno: vinil acetato) y el poli (etileno: vinil acetato: cloruro de vinilo). Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se clasifican como polímeros termoplásticos de bajo coste. Estos son empleados en la producción de cables, tuberías, cintas adhesivas (Soudais *et al.*, 2007), aunque sobretodo en envases, ya que generalmente son flexibles, tenaces y presentan buena resistencia química (Aragão Melo *et al.*, 2018).

El **cloruro de polivinilo (PVC)** es también un termoplástico fácil de mezclar con otros plásticos, versátil y con un amplio margen de ajuste de propiedades (Crawford y Quinn, 2017). Debido a la baja estabilidad térmica, el PVC requiere de la adición de estabilizadores de calor durante su procesamiento térmico, evitando así la degradación del polímero y la liberación de cloruro de hidrógeno (HCl) (Fang *et al.*, 2009).

Los **policarbonatos (PC)** se producen a partir del monómero bisfenol A (BPA), conocido por ser disruptor endocrino a bajas concentraciones. Los plásticos de policarbonato son comúnmente empleados en la industria eléctrica, como medios digitales (CDs), y automotriz, también en la industria de ensamblaje de vidrio, en materiales de oficina e incluso en cubiertas de invernaderos (Bai *et al.*, 2020).

El **poliisobutileno (PIB)** o caucho butílico es un polímero muy útil en infinidad de aplicaciones, entre las que destacan cámaras de aire de neumáticos, revestimientos de tanques, alambres y cables, tapones farmacéuticos, piezas de automóviles, mangueras y correas, e incluso aplicaciones de embalaje y adhesivos (Pazur, 2014).

Entre los polímeros termoestables encontramos a los **poliuretanos (PUR)**, cuya presencia suele ser en espumas, muy utilizadas como aislantes térmicos; aunque, su uso también se extiende a colchones y almohadas (PlasticsEurope, 2019). Las espumas de

poliuretano utilizadas en flotadores, adhesivos o pinturas epoxi, y los compuestos de poliéster reforzado insaturado (GRP), utilizados en la fabricación de recipientes y neumáticos de goma, son ejemplos de polímeros termoestables utilizados en el medio marino (Andrady, 2017).

El **poliéster (PEST)** es un plástico termoestable utilizado principalmente en la industria textil (Mihailović *et al.*, 2010; Lares *et al.*, 2018) y para fabricar envases para bebidas (Wagner *et al.*, 2018), aunque también destaca por su uso en el sector industrial (Kamagata *et al.*, 1970).

El **caucho (CAUCHO)** es un material elastomérico muy demandado para la fabricación de neumáticos, artículos impermeables y aislantes, guantes, suelas de zapato e incluso hasta artículos en contacto con alimentos (Andler, 2020). Puede ir adicionado de agentes plastificantes, especialmente el caucho natural que es demasiado rígido, empleándose en la industria del látex, fabricación de preservativos o hilo de látex, entre otros (Früh *et al.*, 2006; Rajan *et al.*, 2007).

2.1.2 Contaminación plástica

Los plásticos desempeñan un papel vital en el mantenimiento de la calidad y la comodidad de los estilos de vida moderna (Chang *et al.*, 2019), debido a que cuentan; además de con las características citadas, con otras propiedades que los hacen livianos, duraderos y resistentes, siendo normalmente bajo el coste de su producción (Phuong *et al.*, 2016). Aún así, la particularidad más destacada que ha provocado un crecimiento masivo de su uso es la versatilidad, pudiendo modificar sus propiedades si se le añaden ciertas sustancias a

su composición. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define los plásticos como “material polimérico que puede contener otras sustancias para mejorar el rendimiento y/o reducir costes” (Chang *et al.*, 2019). Estas otras sustancias, conocidas como aditivos, pueden estar hasta en un 4% en peso (Andrady y Neal, 2009), siendo la mitad de ellas plastificantes (Kosuth *et al.*, 2017).

La evolución de la producción plástica mundial en los últimos años muestra una clara tendencia ascendente, cuyo aumento no ha sido inferior al 2,50% en la última década (PlasticsEurope, 2020). Estas grandes cifras de producción; asociadas principalmente al embalaje y empaquetado y, por tanto, a una vida útil del plástico relativamente corta (PlasticsEurope, 2020), generan un acopio masivo de basura plástica en diversos entornos, debido al inadecuado comportamiento humano que fomenta el uso incontrolado del mismo, a la lenta tasa de degradación y, principalmente, a la eliminación ineficaz e irresponsable de los residuos plásticos (Wang *et al.*, 2020b). A nivel europeo, el 32,5% del plástico se recicla y el 24,9% es desechado en vertederos (PlasticsEurope, 2020), sin embargo, a nivel mundial, sólo el 9% de los nueve mil millones de toneladas de plástico que se han producido hasta ahora en el mundo han sido reciclados (Geyer *et al.*, 2017), terminando la mayoría en vertederos o en el medio ambiente, contribuyendo así a la contaminación ambiental. Por todo eso, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente ha considerado este problema como uno de los principales problemas de contaminación medioambientales que afronta nuestra especie (Mason *et al.*, 2016).

El concepto de contaminación plástica ha sido definido por Li *et al.* (2020b) como la introducción de plásticos en el medio ambiente, y que deriva en amenazas potenciales para el mismo, los organismos e incluso la salud humana. Una consecuencia de esta

contaminación sería la basura plástica marina: alrededor de 13 millones de toneladas de plástico entran anualmente al océano, provocando una grave amenaza tanto para la vida marina, por enredos e ingesta de los mismos, como para los bienes y servicios que proporcionan los ecosistemas marinos (Lyons *et al.*, 2020). Toda esta contaminación se ve potenciada por la continua degradación de estos plásticos en partículas de tamaño microscópico, conocidas colectivamente como microplásticos, y considerados un nuevo tipo de contaminante.

2.1.3 Degradación de los plásticos

La degradación de los plásticos se podría definir como cualquier proceso que provoque la ruptura de sus cadenas moleculares en otras más cortas (Crawford y Quinn, 2017). La radiación ultravioleta y el oxígeno son los factores más importantes que inician la degradación de los polímeros (Cooper y Corcoran, 2010; Gewert *et al.*, 2015) aunque también destacan las fuerzas mecánicas o las enzimas microbianas como agentes capaces de fragmentar, de forma individual o de manera conjunta, el plástico (Da Costa *et al.*, 2016). Aún así, el grado en que actúan estos factores depende de la estructura molecular del polímero, por lo que su velocidad de degradación no puede conocerse con exactitud (Andrady, 2011), siendo, generalmente lenta, lo que los hace especialmente persistentes (Ioakeimidis *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2020b).

Los efectos de la radiación ultravioleta y las altas temperaturas pueden causar cambios químicos que hacen frágiles a los plásticos y, por lo tanto, más susceptibles a la fragmentación (Horton *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2020). Por otro lado, la degradación que

provoca la presencia del oxígeno suele afectar a la superficie expuesta, y la sinergia con otros procesos de degradación física, que provoquen picaduras o grietas en el plástico, aumentarían enormemente la zona de afección del oxígeno (Crawford y Quinn, 2017). Aún así, la facilidad de oxidación puede ser muy diferente en los compuestos que incorporan estabilizadores y aditivos (Andrady, 2017). En cuanto a las tensiones mecánicas, los plásticos están sujetos a acciones de desgaste, tracción, compresión e incluso impacto, que acaban normalmente en fragmentación, cuando llegan al medio ambiente (Crawford y Quinn, 2017). Aunque el nivel en que estas afecten al plástico depende de sus propiedades mecánicas y de la duración de la exposición, la acción de las olas, junto con la exposición al sol mencionada anteriormente, son causas primarias de fragmentación en aguas marinas (Horton *et al.*, 2017). Otra forma de dañar la estructura y la función de algunos plásticos es a través de la biodegradación causada por microorganismos (Auta *et al.*, 2018).

2.2 Microplásticos

2.2.1 Introducción: definiciones, formas y colores

El término “microplástico” apareció por primera vez en 1968 en una publicación del Laboratorio de Materiales de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos (Ingram *et al.*, 1968) para describir la deformación de un material plástico, del orden de micropulgadas, en respuesta a una carga aplicada. Tras esta publicación, la aplicación de estos términos adquirió el significado que actualmente tiene, en el sentido del tamaño físico de una pieza de plástico (Crawford y Quinn, 2017). Aunque en la década de los 70, Carpenter y Smith

(1972) y Colton *et al.* (1974) publicaron informes sobre la presencia de pellets de plástico en el mar, fueron Thompson *et al.* (2004), más de 30 años después, quienes destaparon la problemática con el artículo “*Lost at sea: Where is all the plastic?*” donde se presentan datos sobre microplásticos en muestras de zooplancton del Atlántico.

Actualmente, los microplásticos (MP) son un nuevo tipo de contaminante antropogénico detectado en el medio ambiente y que pueden definirse como pequeños gránulos o fragmentos, fibras, film o espumas, sólidos e insolubles procedentes de polímeros sintéticos (Cole *et al.*, 2011; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Leslie, 2014; Crawford y Quinn, 2017). El término “pequeño” engloba amplios rangos de partícula: Ryan *et al.* (2009) los definían como menores de 2 mm, Thompson *et al.* (2009) y Arthur *et al.* (2009) tomaron los menores de 5 mm, Browne *et al.* (2011) se refieren a ellos como residuos plásticos <1 mm, y así una larga lista de autores y estudios. En el año 2015, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) elaboró un documento de recomendaciones para cuantificar las partículas sintéticas en agua y sedimentos, en el que los MP quedaban definidos como aquellos polímeros sintéticos de tamaño menor a 5 mm.

El límite inferior, en cuanto al tamaño de los MP, se considera normalmente de micras y queda definido por el tamaño de malla (333 μm) de las redes de Neuston (Arthur *et al.*, 2009), por la luz de malla de los tamices (Andrady, 2017) o por el tamaño del poro en el caso de los filtros de papel, en definitiva, por los distintos sistemas o dispositivos utilizados para la extracción. En 2011, Andrady propuso una nueva clasificación, en la que diferenciaba “microplásticos”, únicamente visibles con la ayuda de un microscopio o una lupa, de “mesoplásticos”, visibles para el ojo humano (Andrady, 2011). Crawford y Quinn (2017) también añadieron una nueva categoría a su clasificación según el tamaño,

denominando “mini-microplásticos” a aquellos MP con un tamaño comprendido entre 1 mm y 1 μ m. La evolución de esta subclasificación se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Clasificación de las partículas plásticas según su tamaño.

	A	B	C	D
MACRO	-	1000 mm-25 mm	> 25 mm	> 25 mm
MESO	< 25 mm - 5 mm	25 mm - 1 mm	< 25 mm - 5 mm	< 25 mm - 1 mm
MICRO	< 5 mm - 1 mm	< 1 mm - 1 μ m	< 5 mm - 1 mm	< 5 mm - 1 mm
MINI-MICRO	-	-	-	< 1 mm - 1 μ m
NANO	-	< 1 μ m	< 1 μ m	< 1 μ m

A: MSFD-Guidance for Marine Litter in European Seas (2013); B: GESAMP (2015); C: Van Cauwenbergh *et al.* (2015); D: Crawford y Quinn (2017).

Recientemente, todas estas clasificaciones han vuelto a ser objeto de debate, puesto que la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA), en su informe publicado en agosto de 2019, propuso una nueva definición de MP, en la que se define como material polimérico al que se le puede haber añadido aditivos u otras sustancias, y cuyas dimensiones oscilan entre 5 mm y 1 μ m en el caso de partículas y, entre 15 mm y 3 μ m en cuanto a la longitud de fibra. Del mismo modo, para las microfibras plásticas establece una relación longitud-diámetro superior a 3 (ECHA, 2019), la misma que establece la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Gasperi *et al.*, 2018). Por su parte, Frias y Nash (2019), en su intento de homogeneizar el tamaño y buscar un consenso en su definición, indican que MP es cualquier partícula sintética sólida o matriz polimérica, de forma regular o irregular, con tamaño comprendido entre 1 μ m y 5 mm, de origen primario o secundario e insoluble en agua.

La terminología empleada para indicar la forma de los MP es otro aspecto que genera cierta polémica. Las formas más comunes son gránulos, fragmentos y fibras, seguido de películas, cuerdas, filamentos, esponjas, espumas, caucho y microperlas, ordenados de forma decreciente según su aparición (Frias y Nash, 2019). Crawford y Quin (2017) diseñaron un sistema estándar de clasificación de MP conocido como “*size and colour sorting (SCS)*”, en el que incluyeron fragmentos, film, fibras, espumas y gránulos (pellets, microesférulas, microperlas o *beads*) como formas de micropartículas plásticas. Por otro lado, el color no se ha considerado una característica de vital importancia para la definición de MP, debido a que es un matiz subjetivo y no contribuye a su identificación visual (Lusher *et al.*, 2017). Adquiere mayor relevancia cuando se relaciona con las concentraciones de contaminantes orgánicos persistentes (Frias *et al.*, 2010; Karapanagioti *et al.*, 2011), o cuando se investiga la ingestión de MP por organismos acuáticos (Carpenter *et al.*, 1972; Wright *et al.*, 2013).

2.2.2 Microplásticos primarios

Cuando los plásticos se fabrican intencionadamente con un tamaño microscópico, se habla de microplástico primario (Wright *et al.*, 2013). Estos se usan comúnmente como pellets de preproducción o granulados de plástico, en productos de cuidado personal como exfoliantes o en pastas dentífricas, procesos de chorreo o, incluso, como textiles (Bayo *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018a).

El hecho de que los pellets de plástico sean la segunda mayor fuente de MP, con una emisión anual media de 41.000 toneladas solo en Europa (Hann *et al.*, 2018), debido

a las fugas o pérdidas que pueden ocurrir durante su producción, carga y descarga o transporte (Essel *et al.*, 2015), así como durante la fabricación del producto final (Andrady, 2017), ha promovido iniciativas mundiales encaminadas hacia una pérdida cero de pellets, como *Operation Clean Sweep*® (OCS). Se trata de un programa voluntario que implementa medidas y acciones para evitar derrames de pellets en el medio ambiente, así como programas de educación para los empleados (PlasticsEurope, 2018). Por otro lado, la ECHA presentó una propuesta para prohibir la adición intencionada de MP a diferentes productos, estimando que así se reduciría su emisión en la Unión Europea en un 85-95%, lo que significa que se evitaría la emisión de aproximadamente 400 mil toneladas en 20 años (ECHA, 2019; Masiá *et al.*, 2020).

2.2.3 Microplásticos secundarios

Los microplásticos secundarios son aquellos fragmentos o fibras plásticas de tamaño microscópico derivados de la descomposición de los desechos plásticos más grandes, mesoplásticos o macroplásticos (Wright *et al.*, 2013; Horton *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020b). La fragmentación surge como respuesta a la pérdida de integridad estructural de los plásticos tras la acción de procesos físicos, químicos y biológicos a los que se encuentran expuestos (Boucher y Friot, 2017).

Su presencia ha sido asociada con la densidad de población (Eerkes-Medrano *et al.*, 2015), y definida como el origen de contaminación por MP en la mayoría de los ambientes marinos (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012; Andrady, 2017). Actualmente, destacan como principales fuentes de microplásticos secundarios el desgaste de neumáticos y el

lavado de textiles sintéticos, aunque existe cierta controversia en cuanto a la cantidad de MP que emite cada uno de ellos.

Autores como Wang *et al.* (2020b) y Corami *et al.* (2020) indican que la mayor proporción de MP secundarios se genera tras el lavado de prendas sintéticas, afirmando que el 35% de los microplásticos que ingresan en el medio ambiente proceden de lavadoras, mientras que el desgaste de neumáticos supondría un 28% (Boucher y Friot, 2017). Las microfibras plásticas son una forma importante de MP y su origen se relaciona, principalmente, con el lavado de ropa fabricada con polímeros sintéticos, que podría liberar entre 210 y 72.000 fibras por cada gramo de textil lavado (Cai *et al.*, 2020).

Sin embargo, Kole *et al.* (2017), Hartmann *et al.* (2019), Klingelhöfer *et al.* (2020) o Calero *et al.* (2021) apoyan que el desgaste de neumáticos es potencialmente la mayor fuente de microplásticos que ingresa al medio acuático, afirmación que se ve respaldada por el informe de Hann *et al.* (2018), en el que más del 50% de las emisiones anuales medias de microplásticos a las aguas superficiales europeas se corresponde con el desgaste de neumáticos, seguido de la pérdida de pellets (23,26%), y únicamente el 7,37% correspondería al lavado de textil sintético. En cualquier caso, la cantidad de MP secundarios vertidos al medio ambiente es un dato difícilmente calculable, por su alta variabilidad espacio-temporal. Actualmente no se entienden como viables y efectivas las medidas encaminadas a su eliminación, sino más bien las que se centran en reducir su entrada al medio ambiente por descomposición de residuos plásticos (Eerkes-Medrano *et al.*, 2015; Calero *et al.*, 2021).

2.2.4 Impactos ambientales

Los posibles impactos o daños que pueden causar estos microcontaminantes en el medio ambiente son la gran preocupación de varios grupos de científicos, especialmente en el medio marino. Los impactos medioambientales causados por microplásticos pueden resumirse en impactos físicos, químicos y biológicos (Li *et al.*, 2018a), con una ingesta que afecta a distintos niveles tróficos (Ugolini *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2019). Entre los daños físicos descritos se encuentran las abrasiones y úlceras internas, bloqueo del sistema digestivo que implique ahogamiento, sensación de saciedad y como consecuencia inanición, pudiendo conducir todo ello a una disminución de la capacidad reproductiva, ovulación retrasada, bloqueo en la producción de enzimas, disrupción endocrina, reducción de las tasas de crecimiento, absorción de toxinas y, en general, deterioro físico e incluso la muerte (Lusher *et al.*, 2012; Wright *et al.*, 2013; Setälä *et al.*, 2016; Gallagher *et al.*, 2016; Lönnstedt y Eklöv, 2016; Lu *et al.*, 2019).

En cuanto a los impactos químicos, los estudios se centran en los efectos que pueden causar en los organismos los compuestos químicos adheridos a los MP como consecuencia de su gran relación superficie/volumen. Esta adhesión los convierte en un importante vector de transporte, aunque es probable que la desorción sea muy lenta (Zuo *et al.*, 2019). Los compuestos químicos podrían ser: los compuestos orgánicos persistentes (COP), que incluyen bifenilos policlorados (PCB) o pesticidas organoclorados, con efectos neurológicos adversos, cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos (Hammer *et al.*, 2012; Holmes *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2014; Mansouri *et al.*, 2017; Jiménez-Skrzypek *et al.*, 2021), los propios constituyentes del plástico tales como aditivos o monómeros residuales (Bin *et al.*, 2020), que pueden lixiviarse durante

el ciclo de vida del plástico, así como metales pesados (Massos y Turner, 2017; Bayo *et al.*, 2018).

Además de la incertidumbre que generan todas estas sustancias químicas, los MP también se encuentran en contacto con materia orgánica e inorgánica, así como microorganismos (Parrish y Fahrenfeld, 2019), que pueden del mismo modo, adherirse a las superficies de estos. Los microorganismos pueden colonizar la superficie del MP y ser transportados a grandes distancias, debido a la durabilidad y resistencia de los plásticos en el medio (Li *et al.*, 2018a), convirtiéndose estos en un nicho ecológico novedoso para los microorganismos (Yuan *et al.*, 2020). La principal consecuencia que esto implica sería la introducción de patógenos en organismos y ambientes limpios (McCormick *et al.*, 2014).

2.2.5 Legislación sobre microplásticos

La necesidad de establecer regulaciones específicas sobre MP podría decirse que fue impulsada por su presencia en productos cosméticos y de cuidado personal. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) afirmó, tras evaluar los datos del estudio realizado por Napper *et al.* (2015), que la cantidad de microperlas en un exfoliante típico podría ser equivalente a la cantidad de material plástico utilizado para fabricar embalaje: entre 137.000 – 2.800.000 microperlas por envase (Lam *et al.*, 2018). Por esta razón, Países Bajos, Austria, Luxemburgo, Bélgica y Suecia alentaron a la Unión Europea a prohibir el uso de microesférulas en los productos de cuidado personal. Este llamamiento precedió a un Libro Verde de la Comisión Europea, publicado en 2013, y

que proponía una estrategia europea sobre los residuos plásticos en el medio ambiente, donde los microplásticos eran motivo de especial preocupación (Crawford y Quinn, 2017). Lo mismo ocurrió posteriormente en Canadá y Estados Unidos: en 2015, el gobierno canadiense publicó una propuesta para añadir las microperlas plásticas a una lista de sustancias tóxicas, en virtud de la Ley de Protección Ambiental de Canadá, y en EE.UU. se firmó la Ley de Aguas Libres de microperlas, que prohibía la fabricación y venta de cosméticos que las contuvieran (Sol *et al.*, 2020).

Tras el eco y la presión pública realizada por las ONGs, así como los numerosos informes y estudios llevados a cabo por instituciones y grupos de expertos, muchos países se han unido en estos últimos años a esta prohibición. A inicios del 2020, Italia e India implantaron la prohibición de microesférulas en cosméticos, siendo Italia el primer país en prohibir los bastoncillos de algodón con tallo de plástico a partir de 2019 (*Beat the Microbead*, 2020).

2.3 Microplásticos en productos de consumo humano

Cada vez queda más claro que los microplásticos están presentes de forma ubicua en la cadena alimentaria, desde niveles tróficos básicos, como organismos planctónicos, hasta bivalvos, aves, peces y mamíferos (Cole *et al.*, 2013; Leslie *et al.*, 2013; Wright *et al.*, 2013; Setälä *et al.*, 2014; Bellas *et al.*, 2016). Mathalon y Hill (2014) encontraron diferencias en las concentraciones de microplásticos entre mejillones silvestres y de cultivo, resultados que respaldan Phuong *et al.* (2018), que afirman que la frecuencia de

detección de microplásticos es algo superior en las ostras cultivadas frente a las silvestres. También se han encontrado MP en productos marinos en conserva (Karami *et al.*, 2018).

Así mismo, en los últimos años se han llevado a cabo varios estudios en alimentos, como miel o sal; en bebidas como el agua del grifo, el agua embotellada y la cerveza, e incluso en infusiones. Liebezeit y Liebezeit (2013) (2015) observaron la presencia de micropartículas de origen sintético en mieles de diferentes países europeos, y sugieren como vías de contaminación el proceso de extracción y envasado, así como la contaminación atmosférica. Kosuth *et al.* (2018) analizaron 159 muestras de agua del grifo de 14 países, y afirmaron que el 81% de las muestras contenía MP. El mismo artículo analizó 12 marcas de cerveza y 12 de sal comercial, con presencia de MP en el 9 % y el 3% de muestras, respectivamente. Schymansky *et al.* (2018) indicaron que los materiales de embalaje, la botella, el tapón, e incluso la maquinaria de llenado, podrían ser los responsables directos de dicha contaminación por MP en agua de bebida embotellada.

En cuanto a la contaminación por MP en sales de mesa, Karami *et al.* (2017) estudiaron 17 marcas de sal comercial de 8 países diferentes, indicando una ingesta anual de 37 MP/año. Iñiguez *et al.* (2017) mostraron que el origen no estaba vinculado con el empaquetado, al encontrar cantidades muy similares antes y después de dicho proceso. En cuanto a las infusiones en bolsitas monodosis, Hernandez *et al.* (2019) afirmaron que infusionar una bolsa de té de plástico a la temperatura de preparación (95°C) libera aproximadamente $11,6 \times 10^9$ microplásticos y $3,1 \times 10^9$ nanoplásticos en una sola taza de la bebida.

Finalmente, y revisando el consumo de MP a través de la dieta, Van Cauwemberghe y Janssen (2014) estiman, para consumidores europeos, una ingesta de

1.800 – 11.000 MP/año, y Cox *et al.* (2019) afirman que un estadounidense podría consumir entre 39.000 y 52.000 MP/año, cifras que dependen de muchos otros factores, como la edad o el sexo. Esta cantidad aumenta si se tiene en cuenta el consumo recomendado de agua: 90.000 MP/año en agua embotellada y 4.000 MP/año en agua del grifo, además de la cantidad ingresada por la respiración, y que se cifra en 74.000 – 121.000 MP/año. Schwabl *et al.* (2019) han estudiado la presencia de MP en heces humanas, y Godoy *et al.* (2020a) la liberación, bioaccesibilidad y biodisponibilidad de cromo y plomo procedente de micropartículas de polietileno y polipropileno previamente contaminadas en el laboratorio, encontrando un 86% de cromo y un 32% de plomo en el líquido gástrico.

2.4 Microplásticos en el aire

El conocimiento de la contaminación por MP en la atmósfera es aún limitado, aunque puede afirmarse su potencial transferencia al aire y su transporte por el viento, debido a un tamaño milimétrico y baja densidad. Esto favorece que los MP estén presentes en todo el mundo, desde cuencas de montañas remotas a regiones polares, siendo el aire una fuente de contaminación para los ecosistemas terrestres y acuáticos (Allen *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2019).

A pesar de que autores como Klein y Fischer (2019) informan que un 95% de los microplásticos en el aire son fragmentos, la mayoría de los estudios coinciden en que la principal forma en la que se muestran los microplásticos en el aire son las microfibras (Dris *et al.*, 2016; Dris *et al.*, 2017; Cai *et al.*, 2017; Allen *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019a;

Wright *et al.*, 2020). Por tanto, se podría afirmar que la principal fuente de micropartículas plásticas en el aire son los textiles sintéticos (Dris *et al.*, 2017; Gasperi *et al.*, 2018). En cuanto a su composición, se sabe que el 29% de las fibras que están presentes en entornos abiertos son de origen sintético, al menos parcialmente, ya que solamente el 17% están formadas exclusivamente por tereftalato de polietileno (Dris *et al.*, 2016). De igual forma, en ambientes interiores, el 33% son microfibras sintéticas de polipropileno (Dris *et al.*, 2017). También, se observó una diferencia significativa en las concentraciones de microplásticos entre las zonas urbanas y suburbanas (Dris *et al.*, 2016). Estos hechos muestran que la densidad de población y la actividad humana son los principales factores que afectan a la contaminación por microplásticos en el aire. Petersen y Hubbart (2020) describen que en zonas densamente pobladas de China se encontraron de 15 a 313 partículas por metro cuadrado y día.

Otras posibles fuentes de microplásticos en aire podrían ser la degradación de grandes plásticos, los residuos en vertederos o incineración, las emisiones industriales, la resuspensión del polvo y el transporte eólico, la refluación de las microfibras sintéticas presentes en los lodos de depuradoras utilizados como fertilizantes en la agricultura e incluso las partículas liberadas por el tráfico (Liebezeit y Liebezeit, 2015; Prata, 2018b).

Por lo tanto, se podría decir que el transporte atmosférico de microplásticos supone una amenaza subestimada que afecta a la calidad del aire a escala mundial, y representa un riesgo para la salud, ya que pueden ser inhalados directa y continuamente por el ser humano (Gasperi *et al.*, 2018). Prata (2018b) informó que los seres humanos podrían inhalar entre 26 y 130 microplásticos al día, y Liu *et al.* (2019a) anunciaron que los ciudadanos de Shanghai inhalaban de ambientes exteriores aproximadamente 21

MP/día, lo que podría provocarles inflamación aguda y crónica. Pese a todo lo expuesto, es necesario continuar con la investigación en este ámbito para poder regular los métodos de análisis empleados, comparar cifras de forma segura y real y, por consiguiente, evaluar sus efectos en el ecosistema y el ser humano de forma más precisa.

2.5 Microplásticos en sedimentos

En los últimos años, los sedimentos se han convertido en uno de los focos principales de estudio de microplásticos, ya que se les considera sumideros de estos microcontaminantes (Zhao *et al.*, 2018). Los múltiples estudios realizados centran la investigación principalmente en playas, zonas costeras, estuarios, puertos y sedimentos de aguas profundas del océano Atlántico, el mar Mediterráneo, el océano Pacífico y el océano Ártico (Van Cauwenberghe *et al.*, 2013b; Fischer *et al.*, 2015; Bergmann *et al.*, 2017; Peeken *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019). Del mismo modo, se han encontrado MP en sedimentos de Reino Unido (Thompson *et al.*, 2004), Singapur (Ng y Obbard, 2006), Suecia (Norén, 2007), Bélgica (Claessens *et al.*, 2011; Van Cauwenberghe *et al.*, 2013a), Italia (Vianello *et al.*, 2013), Alemania (Dekiff *et al.*, 2014) y España (Bayo *et al.*, 2019), entre muchos otros.

Eriksen *et al.* (2014) estimaron que 5,25 billones de partículas de residuos plásticos flotan en la superficie del mar, y durante su migración oceánica, esta basura flotante tiende hacia los márgenes oceánicos (Rapp *et al.*, 2020), haciendo que en las costas de todo el mundo se encuentre un gran número de macróplásticos y microplásticos

(Nguyen *et al.*, 2020). El foco de este problema reside generalmente en actividades antropogénicas, originadas tanto en interior como en el mar (Ryan *et al.*, 2009).

Las áreas costeras, especialmente las playas, son entornos que presentan condiciones ideales para la degradación de los macroplásticos en microplásticos, como es una alta radiación y temperatura, viento y olas abundantes (Browne *et al.*, 2007); en playas muy contaminadas, el 3,3% del sedimento podría estar constituido por micropartículas plásticas (Carson *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2013; Imhof *et al.*, 2017). La concentración en sedimentos de playas varía notablemente entre las distintas investigaciones publicadas, debido, entre otras razones, a la falta de métodos de muestreo estandarizados y a un acuerdo en cuanto a unidades para expresar los datos. Así, se suceden datos como los publicados por Dekiff *et al.* (2014), con 2,3 MP/kg de sedimento en la isla de Nordeney en Alemania, Qiu *et al.* (2015), con 6.870 MP/kg en China, Bridson *et al.* (2020), que no hallaron ninguno en una de las playas de Auckland (Nueva Zelanda) o Nguyen *et al.* (2020), con una concentración media de 9.238 MP/kg en playas de Vietnam. Según Shim *et al.* (2018), las concentraciones de MP en las playas de Asia, especialmente en el este de Asia, son significativamente más altas que en países de Europa, Norte y Sur de América, Pacífico Norte y Sur, Atlántico y Mediterráneo. Esta variación en la concentración de MP también podría deberse a las características geomorfológicas de las playas. Así, Godoy *et al.* (2020b) encontraron valores más altos de contaminación por microplásticos en una bahía (45,0 MP/kg) que en playas abiertas (23,2 – 31,5 MP/kg), de la provincia de Granada.

Por otro lado, las fibras suponen la forma mayoritaria (Lo *et al.*, 2018; Aslam *et al.*, 2020) siendo, por tanto, los MP secundarios los más comunes en sedimentos de playas

(Barnes *et al.*, 2009; Stolte *et al.*, 2015; Villiers, 2018; Filgueiras *et al.*, 2019; Godoy *et al.*, 2020b; Rapp *et al.*, 2020).

La acumulación de MP en los fondos oceánicos podría estar relacionada con el transporte, mediante corrientes, y por el asentamiento o transporte a través de procesos biológicos de material que anteriormente estaba flotando en la superficie o suspendido en la columna de agua (Kane *et al.*, 2019). En sedimentos marinos del océano Pacífico, Zhang *et al.* (2020a) detectaron, a profundidades de 4.601 – 5.732 m, una concentración de 240 MP/kg, donde predominaban las microfibras, y Tekman *et al.* (2020) entre 239 y 13.331 MP/kg, en sedimentos del océano Ártico recogidos a 272 – 5.569 m de profundidad. También se han estudiado los sedimentos de estuarios de ríos, o regiones donde las corrientes pueden fluir hacia adentro y hacia afuera como resultado de los cambios de marea (Sadri y Thompson, 2014; Crawford y Quinn, 2017). Su naturaleza dinámica provoca que los microplásticos puedan permanecer en estos ecosistemas durante grandes periodos y sufrir una degradación significativa (Ivar do Sul y Costa, 2014).

2.6 Microplásticos en masas de agua

2.6.1 Microplásticos en masas de agua dulce

Los ríos, lagos, glaciares e incluso las aguas subterráneas son masas de agua dulce que pueden acumular un gran número de micropartículas y microfibras plásticas (Li *et al.*, 2020a), aunque estos han recibido menos atención en comparación con los ecosistemas marinos, a pesar de ser fuente de agua potable (Eerkes-Medrano y Thompson, 2020). Las

aguas dulces podrían considerarse medios de transferencia de MP, en el caso de los ríos; y sumideros, si hablamos de cuerpos de aguas estacionarias como lagos y lagunas (Li *et al.*, 2018a), y las vías por las que los microplásticos llegarían a estas masas incluirían la descarga de plantas de tratamiento de aguas residuales, la escorrentía superficial y la deposición atmosférica (Dris *et al.*, 2017), así como la propia degradación de los plásticos presentes en este ambiente (Eerkes-Medrano *et al.*, 2015).

Se han realizado estudios sobre presencia y evolución de MP en ríos a nivel mundial. En el río Danubio, Lechner *et al.* (2014) detectaron una abundancia media de 316,8 MP/1000 m³, concluyendo que el segundo río más largo de Europa podría descargar al mar Negro en torno a 4,2 toneladas de MP/día, y en el río Wei, el afluente más grande del río Amarillo, Ding *et al.* (2019) encontraron que la concentración de MP en las aguas superficiales variaba de 3,67 a 10,7 MP/l. Como puede verse, la dificultad en la comparación es más que notable, ante la ausencia de métodos estandarizados de recogida, extracción y análisis de datos, entre otros factores.

El abanico de estudios llevado a cabo en lagos comprende, mayoritariamente, lagos de África, Asia, Europa y América, todos ellos con diferentes características en cuanto a superficie, poblaciones de cuenca, elevación, lejanía y uso de los mismos (Eerkes-Medrano y Thompson, 2020). En los lagos Erie, Huron y Superior, Eriksen *et al.* (2013) afirmaron que la cantidad media rondaba los 43.000 MP/km²; mientras que el lago Erie, situado aguas abajo de dos ciudades importantes, contenía puntos de muestreo con más de 466.000 MP/km². De igual forma, Free *et al.* (2014) también aprecian una disminución en la concentración con la distancia desde la costa más poblada y accesible.

En cuanto a las características morfológicas, se puede observar que las fibras y los fragmentos representan la inmensa mayoría, encontrando en menor medida microesférulas, películas y espumas (Li *et al.*, 2020a). La procedencia de las fibras y fragmentos se asocia, principalmente, con las descargas de aguas residuales (Kole *et al.*, 2017) y la escorrentía superficial (Auta *et al.*, 2017). Casi 3/4 partes de la contaminación microplástica se compone de polipropileno, polietileno, poliestireno y tereftalato de polietileno (Li *et al.*, 2020a).

2.6.2 Microplásticos en masas de agua salada

Fibras sintéticas en las costas del noreste de Inglaterra (Buchanan, 1971), pellets de polietileno y polipropileno en Nueva Zelanda (Gregory, 1977) y bolas de polietileno de alta densidad en el mar Mediterráneo (Shiber, 1979) fueron algunas de las primeras publicaciones que hacían referencia a la acumulación de MP en ambientes marinos. Estas acumulaciones tienen varias consecuencias negativas, sobre todo para la biota, que hacen que los microplásticos hayan pasado a ser considerados como una amenaza emergente (Avio *et al.*, 2017).

El mar Mediterráneo ha sido descrito recientemente como uno de los entornos marinos más afectados por la basura marina, aumentando las investigaciones sobre la presencia de microplásticos en la última década (Cincinelli *et al.*, 2019). Cózar *et al.* (2015) analizaron las concentraciones de plástico en la superficie del mar Mediterráneo, encontrando que el 83 % de los desechos plásticos recogidos eran microplásticos. En zonas más centrales, como el mar Adriático, Zeri *et al.* (2018) hallaron concentraciones

de MP significativamente más altas en aguas cercanas a la costa (≤ 4 km) que en alta mar (> 4 km), destacando que el turismo y la navegación intensa, así como las actividades industriales y pesqueras, podrían ser los principales responsables de esta tendencia (Cincinelli *et al.*, 2019). Así mismo, los MP representan entorno al 92,4% del total de partículas plásticas encontradas en océanos, considerándose su ubicuidad en los océanos de todo el mundo (Eriksen *et al.*, 2014). Li *et al.* (2021) concluyeron que la contaminación por microplásticos en el océano Índico se encuentra entre las más altas de los océanos del mundo, con una concentración promedio de 0,34 MP/m². Regiones polares remotas, como el Ártico, también se consideran sumidero, fuente e incluso vector de transporte de estos microcontaminantes (Peeken *et al.*, 2018).

Toda esta contaminación aparece, generalmente, en los ambientes marinos en forma de fragmento o fibras, siendo el polietileno de baja y alta densidad, polipropileno, poliestireno, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo y poliamida los polímeros más comunes. Caldwell *et al.* (2019) y Pan *et al.* (2019) incluyeron polietileno, polipropileno, poliestireno y poliamida como los tipos de polímeros predominantes en los mares de Liguria y Tirreno y en la zona noroeste del océano Pacífico. Una vez liberados en los océanos y mares, su destino ambiental depende principalmente de sus propiedades físicas y químicas, en particular la densidad del polímero, la forma, la posición en la columna de agua y la posible interacción con diferentes organismos, que influyen en la flotabilidad o el hundimiento del plástico (Cincinelli *et al.*, 2019).

2.7 Microplásticos en estaciones depuradoras de aguas residuales

2.7.1 El papel de las plantas de tratamiento de aguas residuales

Una planta o estación de tratamiento de aguas residuales (EDAR) podría definirse como un conjunto de tratamientos físicos, químicos y biológicos destinados a mejorar la calidad del agua residual. De forma común, las EDAR cuentan con unidades de pretratamiento y tratamiento primario, que principalmente consisten en procesos de cribado, flotación y sedimentación, donde se eliminan las partículas más gruesas. La siguiente etapa es la encargada de reducir la carga de materia orgánica, mediante un tratamiento biológico y una decantación secundaria. De forma adicional, las EDAR pueden contar con un tratamiento terciario, cuyo fin es asegurar, principalmente mediante filtración o desinfección, la alta calidad del efluente final. Todos estos procesos conllevan la generación de lodos, que generalmente se reutilizan, después de ser tratados mediante procesos de espesamiento, estabilización y deshidratación.

Hoy en día, las EDAR juegan un doble papel en el campo de los MP, ya que son consideradas sumidero de estos contaminantes, procedentes de aguas residuales domésticas, efluentes industriales, escorrentía superficial, aguas pluviales y vertederos (Murphy *et al.*, 2016), así como fuente de emisión (Gatidou *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2019), ya que no consiguen eliminar la mayoría de los MP que le llegan, sino retenerlos y transferirlos a los fangos (Murphy *et al.*, 2016, Magnusson y Norén, 2014, Lares *et al.*, 2018). En la mayoría de los países, los lodos, fangos o biosólidos, se emplean como fertilizante en suelos agrícolas (Hurley *et al.*, 2018; Magni *et al.*, 2019), resultando ser una fuente importante de ingreso de MP al medio ambiente (Boucher y Friot, 2017; Sol

et al., 2020). Por lo tanto, aunque la cantidad de MP finalmente emitidos por las EDAR podría no ser muy elevada, claramente contribuyen al enriquecimiento de aguas dulces y, finalmente, de los océanos (Talvitie *et al.*, 2015; Murphy *et al.*, 2016; Mintenig *et al.*, 2017).

Aunque es cierto que las EDAR no se diseñan para eliminar estos microcontaminantes (Leslie *et al.*, 2017; Talvitie *et al.*, 2017a), podrían llegar a brindar una solución para reducir la entrada de microbasura plástica al medio ambiente. Turan *et al.* (2021) afirman que las EDAR pueden retener entre el 40% y el 99,9% de los MP que les llegan. Dicha retención podría estar relacionada con el tamaño y forma de estos microcontaminantes, entre otros (Zhang *et al.*, 2020b). Así, Magnusson y Nóren (2014) hablaban de porcentajes de retención, en una EDAR sueca, de entre el 70% y 90% para MP con un tamaño entre 20 y 300 μm , y del 99% para los MP con un tamaño superior a 300 μm . En cuanto a la forma, se ha observado que los fragmentos son eliminados de manera más eficiente que las fibras, hecho que se podría atribuir a sus características morfológicas (Ngo *et al.*, 2019; Freeman *et al.*, 2020).

Dentro de las etapas de depuración, el pretratamiento; en concreto la eliminación de arena y grasa, junto con la sedimentación de sólidos en suspensión durante el tratamiento primario, son considerados los principales procesos para la retención de MP y microfibras (Carr *et al.*, 2016; Murphy *et al.*, 2016; Talvitie *et al.*, 2017b; Sun *et al.*, 2019). El tratamiento primario que usa floculación y sedimentación podría ser incluso más efectivo para retener fibras, mientras que el desarenador-desengrasador podría serlo para MP en forma de microesférulas (Sun *et al.*, 2019). Por su parte, el tratamiento secundario reduce los microplásticos a menos del 20% en el efluente de aguas residuales

con respecto al decantador primario (Freeman *et al.*, 2020). En cuanto a los procesos terciarios, algunos autores presentan tasas de retención muy bajas, por debajo del 2% con respecto al tratamiento secundario, (Carr *et al.*, 2016; Michielssen *et al.*, 2016; Murphy *et al.*, 2016; Talvitie *et al.*, 2017b); y otros, como Habib *et al.* (2020), consideran que el tratamiento terciario no tiene efectos perceptibles en la reducción de la concentración de MP. Según Freeman *et al.* (2020), hasta el 88% de los MP presentes en el influente se retienen durante las etapas de tratamiento primario y secundario, y hasta un 10% adicional lo haría en la etapa terciaria.

A pesar de esto, debido a los grandes volúmenes de aguas residuales tratadas que se descargan diariamente, las EDAR suponen una fuente importante de MP al medio ambiente (Talvitie *et al.*, 2015; Conley *et al.*, 2019; Edo *et al.*, 2020). Por ejemplo, una EDAR de tamaño pequeño a mediano, que trate entre 30.000 y 50.000 m³ de agua residual diariamente, contribuirá con hasta $1,34 - 2,24 \times 10^{10}$ MP/día (Freeman *et al.*, 2020). Al mismo tiempo, la reutilización de las aguas residuales tratadas y la aplicación de lodos en suelos, que responde al concepto de economía circular, puede amenazar el medio ambiente al reintroducir MP (Gatidou *et al.*, 2019). Ziajahromi *et al.* (2021) calcularon que se liberaban entre $22,1 \times 10^6$ y 133×10^6 MP/día en el efluente de las EDAR australianas estudiadas, entre 864×10^6 y 1.020×10^6 MP/día se emitían en biosólidos, y entre 4.100×10^6 y 9.100×10^6 MP/día eran transportados desde la EDAR al vertedero.

2.7.1.1 Eficiencia de los tratamientos de depuración

La capacidad de las EDAR para reducir la cantidad de MP del efluente es el resultado de su propio proyecto ingenieril (Freeman *et al.*, 2020), por lo que la concentración de microplásticos a la salida de las EDAR estará condicionada por las tecnologías de tratamiento empleadas en su diseño. Gündoğdu *et al.* (2018) encontraron tasas de reducción del 73% y 79% en dos EDAR ubicadas en Turquía, para una población de aproximadamente 1,5 millones de habitantes equivalentes, mientras que Edo *et al.* (2020) hablan de una eficiencia de eliminación del 94% en una EDAR ubicada en Madrid. Por otra parte, las EDAR con tratamientos convencionales, como son los procesos de cribado, desarenado-desengrasado, sedimentación primaria y fangos activados, son capaces de retener hasta el 98% de los microplásticos (Ziajahromi *et al.*, 2021). Zhang *et al.* (2021) estudiaron 4 EDAR que contaban, una de ellas con un sistema de fangos activados sin desnitrificación y el resto disponían del mismo sistema de tratamiento secundario pero con proceso de desnitrificación, y el porcentaje final de retención de microplásticos fue del 89,2 al 93,6%. Aunque se necesitan más estudios para mejorar claramente nuestra comprensión de los factores que afectan la capacidad de eliminación de diferentes tecnologías, se pueden proporcionar algunas evidencias, en cuanto a la retención de microplásticos, de las tecnologías más comunes.

La filtración rápida en arena, conocida por sus siglas inglesas como RSF (*Rapid Sand Filtration*) es una tecnología muy empleada en EDAR, puesto que ofrece una eliminación rápida y eficiente de contaminantes a bajo coste (Sol *et al.*, 2020). Hidayaturrahman y Lee (2019) publicaron una tasa de retención del 73,8% de MP, y Michielssen *et al.* (2016) y Talvitie *et al.* (2017a) encontraron un porcentaje más alto del

97%. Sin embargo, según indica Phillips (2016), los filtros de arena parecen ineficientes y son responsables de la disminución del tamaño de las partículas, siendo este su principal inconveniente (Prata, 2018a).

La flotación por aire disuelto, DAF en sus siglas inglesas (*Dissolved Air Flotation*), es una técnica que consiste en saturar el agua residual con aire a alta presión para generar una corriente de burbujas, cuyo cometido es adherirse a los sólidos en suspensión y provocar su flotación, siendo así eliminados en superficie (Wang *et al.*, 2005; Palaniandy *et al.*, 2017). Talvitie *et al.* (2017a) publicaron la mayor eficiencia de retención con esta tecnología (95%), que podría ir ligada especialmente a polímeros de baja densidad (Sol *et al.*, 2020).

El biorreactor de membrana, MBR en sus siglas inglesas (*Membrane Bioreactor*), combina procesos de filtración por membranas con reactores biológicos de crecimiento en suspensión (Sol *et al.*, 2020), resultando ser, según Talvitie *et al.* (2017a), la mejor técnica para reducir la concentración de microplásticos en aguas residuales (99%). Lares *et al.* (2018) encontraron una menor concentración de MP en el efluente de un MBR ($0,4 \pm 0,1$ MP/l) en comparación con un sistema convencional de fangos activados ($1,0 \pm 0,4$ MP/l), aunque otros autores han afirmado que la tecnología MBR no mejora esta retención en los efluentes en comparación con sistemas convencionales (Leslie *et al.*, 2013). Sin embargo, debido a la elevada presión aplicada y a una alta relación longitud/anchura con la que cuentan las fibras, estas junto a otras micropartículas de menor tamaño pueden pasar a través de estos sistemas (Leslie *et al.*, 2017; Talvitie *et al.*, 2017a; Ziajahromi *et al.*, 2017). Mintenig *et al.* (2017) encontraron una reducción de MP de menos de 500 μm en un 93% después de un sistema de 12 filtros rodantes de tela en

una planta de tratamiento alemana. Por otro lado, Ziajahromi *et al.* (2017) informaron de unos porcentajes de retención del 87,27% y 90,45% en una EDAR australiana con un tratamiento terciario de desinfección y un sistema de ósmosis inversa, respectivamente. La ósmosis inversa (RO: *Reverse Osmosis*) es otra tecnología en la que el agua se empuja a presión a través de una membrana semipermeable y que se emplea para eliminar grandes cantidades de contaminantes del agua (Sol *et al.*, 2020). Por otro lado, Lee y Kim (2018) han investigado tratamientos biológicos secuenciados, basados en un sistema anaeróbico-anóxico-aeróbico (A2O) y un reactor secuencial (*Sequential Batch Reactor*), confirmando eficiencias de aproximadamente el 98% en todos ellos.

Hidayaturrahman y Lee (2019) también encontraron diferentes tasas de eliminación de MP después de tratamientos terciarios; en concreto, un 89,9% después de la ozonización, 79,4% después de un filtro de disco (DF) (*Disc Filter*) y 73,8% después de RSF, en tres estaciones depuradoras de Corea del Sur. De la misma forma, Simon *et al.* (2019) encontraron una tasa de retención del 89,7% después de un DF en una EDAR de Dinamarca y Wang *et al.* (2020a) estudiaron la capacidad de los humedales artificiales de flujo subterráneo horizontal, como tratamiento terciario en una EDAR belga, concluyendo que estos habían reducido en promedio un 88% la concentración. Distintos autores han indicado que los procesos de tratamiento terciario no siempre aseguran concentraciones de MP más bajas que las conseguidas por procesos anteriores (Carr *et al.*, 2016). Talvitie *et al.* (2017b) afirman que el filtro biológico aireado (BAF; *Biological Aerated Filter*) no disminuyó aún más la concentración de microbasura en una EDAR finlandesa, y Ben-David *et al.* (2021) encuentran porcentajes de retención de, aproximadamente, el 97% en una EDAR de Israel, con la mayoría de los microplásticos retenidos antes de la etapa de tratamiento terciario.

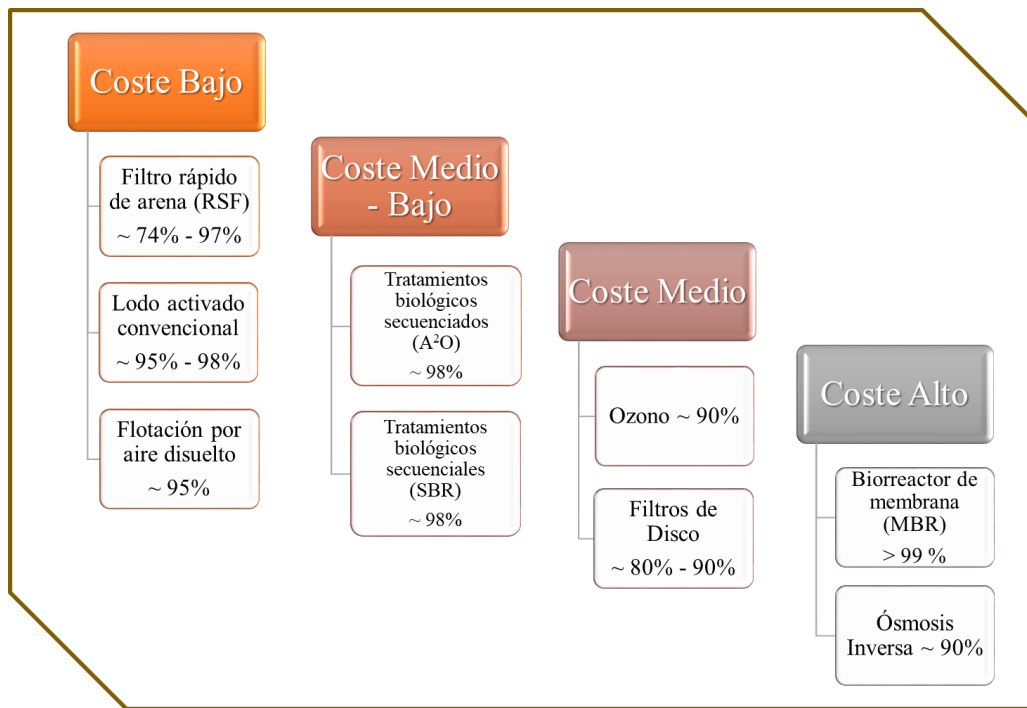


Figura 2.1. Porcentajes de retención de microplásticos según el coste de cada tecnología (Fuente: Sol et al., 2020).

De manera experimental, se ha trabajado con muchas otras opciones, como la electrocoagulación, que, aunque parece conseguir tasas de retención muy altas, no es adecuada para flujos altos, característicos de la mayoría de los sistemas de depuración municipales (Perren *et al.*, 2018), o las membranas dinámicas (Freeman *et al.*, 2020), consideradas una tecnología prometedora en los procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de microplásticos de baja densidad, que no pueden eliminarse mediante sedimentación convencional, debido al bajo consumo de energía en comparación con las membranas tradicionales y al menor coste del módulo de filtro, aunque podrían presentarse problemas de obstrucción (Li *et al.*, 2018b; Sol *et al.*, 2020). Li *et al.* (2018c) probaron las membranas dinámicas y, aunque consiguieron un porcentaje

de reducción del 99,5%, no trabajaron con ninguna EDAR real sino con aguas residuales sintéticas y a escala de laboratorio.

Puesto que las alternativas experimentales descritas anteriormente conllevan grandes desafíos, parece ser que las alternativas de base biológica están adquiriendo mayor atención, en concreto las procedentes de secreciones de medusas y larvas (Freeman *et al.*, 2020). Actualmente, existe un consorcio de investigación conocido como *GoJelly*, financiado por el programa Horizon (2020) de la Unión Europea, en el que participan 16 instituciones y que tiene como objetivo general abordar maneras de reducir la concentración de microplásticos que llegan al mar mediante la disminución de las concentraciones procedentes de efluentes de EDAR, y para ello, evalúan la posibilidad de crear un filtro a base de secreciones de la medusa dentro de las EDAR, con el fin de reducir dicha emisión de microplásticos al medio ambiente.

2.7.1.2 Utilización de lodos de depuradora en suelos

Las investigaciones sobre la presencia, evolución y destino de MP en los lodos de depuración indican que aproximadamente el 99% de las micropartículas plásticas que ingresan en las depuradoras terminan allí (Magnusson y Norén 2014; Murphy *et al.*, 2016; Gies *et al.*, 2018; Lares *et al.*, 2018; Lee y Kim, 2018). Los amplios rangos de concentraciones publicados en valores absolutos, partículas por kg de peso húmedo (ww) o por peso seco (dw), demuestran la necesidad de más investigación sobre los datos analíticos (Mahon *et al.*, 2017).

El uso de lodos de depuradora como fertilizante de suelos agrícolas, práctica común en Australia, Europa y América del Norte (Nizzetto *et al.*, 2016), es identificado como otra vía de emisión de MP al medio ambiente. En Europa y América del Norte, aproximadamente el 50% de los lodos generados en EDAR son empleados como fertilizante (Habib *et al.*, 2020; Hurley y Nizzetto, 2018; Rolsky *et al.*, 2020). Pese a los enormes beneficios de su uso, el desconocimiento sobre las consecuencias para los ecosistemas del suelo, la seguridad alimentaria o la salud humana y animal está alertando a la comunidad científica. De Souza Machado *et al.* (2018) indican que los MP podrían mermar las características positivas de los biosólidos, afectando negativamente a la capacidad de retención de agua, a la densidad aparente y a la actividad microbiana. Además, su composición química podría llevar a la liberación de aditivos o contaminantes adsorbidos (Nizzetto *et al.*, 2016; Santos-Echeandia *et al.*, 2020).

2.7.2 Métodos de detección de microplásticos en EDAR

2.7.2.1 Recolección y extracción de microplásticos

Actualmente, no se cuenta con un método estandarizado en ninguno de los procesos relacionados con el muestreo de MP en EDAR; sin embargo, se tiene claro que la primera regla para cualquier recolección de muestras de este tipo debe ser evitar el uso de dispositivos o contenedores de plástico tanto como sea posible, sobre todo para su transporte y almacenamiento (Michielssen *et al.*, 2016; Hidayaturrahman y Lee 2019).

La toma de muestras puede realizarse de diversas formas, entre las que destacan muestras simples en botellas de vidrio (Gies *et al.*, 2018), muestras compuestas

procedentes de muestreadores automáticos (Michielssen *et al.*, 2016), bombeo y filtración por separado (Ziajahromi *et al.*, 2017) o filtración en superficie (Carr *et al.*, 2016). El uso de envases de vidrio, muy recomendados para la recogida de muestras de lodos, o los muestreadores automáticos, facilitan la recolección (Sun *et al.*, 2019), aunque únicamente permiten recoger unos pocos litros de agua residual (Carr *et al.*, 2016; Michielssen *et al.*, 2016; Lasee *et al.*, 2017; Leslie *et al.*, 2017; Wolff *et al.*, 2019). Por el contrario, el bombeo y la filtración por separado aumentan enormemente el volumen de muestreo, aunque existe la posibilidad de que las bombas o los filtros de malla se obstruyan, especialmente con los efluentes primarios (Ziajahromi *et al.*, 2017) o lodos (Okoffo *et al.*, 2019), por su mayor contenido de materia orgánica. Por esa razón, esta metodología está dirigida principalmente a la recolección de MP en efluentes de aguas residuales depuradas.

En lo referente a las estrategias de muestreo, las muestras pueden recolectarse de forma simple o compuesta (Murphy *et al.*, 2016; Ziajahromi *et al.*, 2017; Wolff *et al.*, 2019) o mediante técnicas de muestreo continuo (Dris *et al.*, 2015; Talvitie *et al.*, 2017a; Dyachenko *et al.*, 2017; Conley *et al.*, 2019). Aunque, por su sencillez y facilidad, a menudo se emplean estrategias de muestreo puntual, el muestreo en continuo puede proporcionar mejores datos temporales (Turan *et al.*, 2021).

La presencia de materia orgánica en las muestras de agua residual es uno de los problemas que dificulta la extracción de MP de forma segura, en particular en las muestras de lodos (Sun *et al.*, 2019). Por ello, diferentes autores proponen el empleo de procesos que digieran esa materia, con el objetivo de facilitar la posterior visualización e identificación de estos microcontaminantes (Tagg *et al.*, 2017). A pesar de ello, la

eficiencia del proceso y el efecto que podría tener sobre los polímeros no está aún suficientemente documentado (Okoffo *et al.*, 2019).

La principal técnica empleada para eliminar la materia orgánica lábil en las muestras de EDAR es una oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Dyachenko *et al.*, 2017; Gündoğdu *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019b; Raju *et al.*, 2020), donde se emplea en caliente una mezcla de peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de hierro, conocida como reactivo Fenton (Sol *et al.*, 2020). Este procedimiento también ha sido recomendado por la NOAA para analizar MP en muestras de agua de mar (Masura *et al.*, 2015), a pesar de ser una mezcla altamente reactiva. Además de esta técnica, se han empleado otras disoluciones alcalinas como el hidróxido de sodio (NaOH), aunque ha demostrado degradar algunos polímeros, como el poliéster (Dave *et al.*, 1987). Por su parte, el uso de hidróxido de potasio (KOH) en tratamientos de digestión ha demostrado afectar negativamente a biopolímeros (Okoffo *et al.*, 2019). El uso de disoluciones ácidas para eliminar la materia orgánica ofrece peor rendimiento en términos de reducción de impurezas, y necesita de tiempos de tratamiento más largos (Ziajahromi *et al.*, 2017; Sol *et al.*, 2020), pudiéndose ver afectados también algunos polímeros, como la poliamida y el poliestireno (Claessens *et al.*, 2013). Otra línea emergente para eliminar impurezas adheridas a MP es mediante degradación con enzimas, como la proteinasa-k (Cole *et al.*, 2014).

La extracción de los MP suele realizarse mediante técnica de separación por densidad. De acuerdo con Hidalgo-Ruz *et al.* (2012), esta metodología se ha aplicado en el 65% de los estudios realizados sobre sedimentos, la mayoría de ellos utilizando una disolución saturada de cloruro de sodio (NaCl), con una densidad de 1,20 g/ml (GESAMP

2015). El uso de esta disolución está muy extendido en muestras de agua residual (Tang *et al.*, 2020), aunque el valor de su densidad podría evitar la flotación de micropartículas con densidad superior. Por ello, algunos autores han empleado disoluciones salinas más densas (Imhof *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2019), de yoduro de sodio (Gündoğdu *et al.*, 2018; Ziajahromi *et al.*, 2021), cloruro de zinc (Mintenig *et al.*, 2017; Ziajahromi *et al.*, 2017), nitrato de sodio/tiosulfato de sodio (Sujathan *et al.*, 2017), o cloruro de calcio (Wang *et al.*, 2020a), así como disoluciones de politungstato de sodio [$\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$], metatungstato de litio [$\text{Li}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$], bromuro de zinc (ZnBr_2) o yoduro de potasio (KI) (Crawford y Quinn, 2017), la mayoría de ellas más caras y de mayor toxicidad que el NaCl para el medio ambiente (Claessens *et al.*, 2013).

La elutriación sería otra metodología cuyo diseño a escala de laboratorio se basa en separar las partículas más pesadas de las más ligeras en función de su velocidad de sedimentación (Sol *et al.*, 2020). Es una técnica empleada para separar MP de sedimentos, en la que el tamaño, densidad y forma son factores muy influyentes (Claessens *et al.*, 2013).

Finalmente, tras de la posible digestión y separación por densidad, las muestras son filtradas. Se han empleado diferentes tipos de filtros y tamaños de poro; siendo los más utilizados los filtros de nitrocelulosa, la membrana de policarbonato de tamaño de poro de 1 μm (Gies *et al.*, 2018), el filtro de microfibra de vidrio de tamaño de poro de 1,2 μm (Hidayaturrahman y Lee, 2019), el papel de filtro cualitativo con tamaño de poro de entre 15 y 20 μm (Long *et al.*, 2019) y el filtro de óxido de aluminio (Alvim *et al.*, 2020).

2.7.2.2 Metodologías para la identificación de microplásticos

2.7.2.2.1 Identificación visual

La microscopía o estereomicroscopía es el primer y más simple enfoque para abordar el análisis de MP (Renner *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2019). A pesar de ser una metodología que consume mucho tiempo, parece necesario realizar un examen visual inicial para llevar a cabo una caracterización adecuada de los principales aspectos relacionados con estas micropartículas (Crawford y Quinn, 2017). Es importante enfatizar que siempre hay un elemento de subjetividad en la identificación visual; por lo tanto, se requiere que el examinador tenga experiencia práctica para esta tarea. Por otro lado, como destacan Hidalgo-Ruz *et al.* (2012), los análisis basados solo en la inspección visual son insuficientes, y tienen el riesgo de subestimar o sobreestimar la cantidad de MP (Minteni *et al.*, 2017). Más del 70% de las partículas pueden estar mal clasificadas si los resultados no son validados posteriormente por una identificación química (Kroon *et al.*, 2018; Lorenz *et al.*, 2019), error que aumenta con la disminución del tamaño de partícula (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). No obstante, se están incorporando técnicas de tinción, como la solución de Rosa de Bengala (4,5,6,7-tetracloro-20,40,50,70-tetrayodofluoresceína), para aumentar la eficiencia de la identificación visual evitando con ello sobrestimar los microplásticos (Raju *et al.*, 2020; Takdastan *et al.*, 2021). A pesar de las desventajas, diferentes autores basan sus identificaciones solo en aspectos visuales (Talvitie *et al.*, 2015; Michielssen *et al.*, 2016; Kay *et al.*, 2018), sin más caracterización química.

Otra técnica tradicional para la caracterización física es la microscopía electrónica de barrido (SEM), que produce imágenes de micropartículas escaneando la superficie con

un haz de electrones enfocado (Fries *et al.*, 2013). Cuando va acoplada a un detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), podría emplearse para la determinación de la composición elemental de los polímeros en función de la difracción y la reflexión de la radiación emitida desde sus superficies (Eriksen *et al.*, 2013) No obstante, es un método costoso, que requiere mucho tiempo, así como preparación de la muestra, y no es capaz de identificar los colores de las micropartículas (Turan *et al.*, 2021).

2.7.2.2.2 Técnicas analíticas

Los métodos analíticos para la caracterización química de microplásticos aislados en EDAR incluyen principalmente técnicas espectroscópicas no destructivas, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) o μ -FTIR (Murphy *et al.*, 2016; Ziajahromi *et al.*, 2017) y espectroscopía Raman o μ -Raman (Cole *et al.*, 2013; Gündoğdu *et al.*, 2018; Lares *et al.*, 2018) y técnicas destructivas, como la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS), con pirólisis o desorción térmica (Fries *et al.*, 2013; Nuelle *et al.*, 2014; Elert *et al.*, 2017) o extracción líquida con posterior cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (Elert *et al.*, 2017). Mallow *et al.* (2020) han empleado un nuevo método termoanalítico para el análisis de microplásticos en aguas residuales industriales.

FTIR es el método más común para la identificación de la composición polimérica de microplásticos en muestras de aguas residuales (Carr *et al.*, 2016; Murphy *et al.*, 2016; Mahon *et al.*, 2017; Gies *et al.*, 2018), por su eficiencia, bajo coste, fiabilidad y facilidad de uso (Tagg *et al.*, 2015). Las muestras se exponen a radiación infrarroja (IR), y el

espectro obtenido se puede comparar con espectros IR de polímeros conocidos de bibliotecas espectrales seleccionadas y disponibles comercialmente. Sin embargo, podría ser una tarea difícil debido, a superficies degradadas y contaminadas de MP, así como a la interferencia ocasionada por los aditivos, abundancia de ácidos grasos, celulosa u otras impurezas en las muestras de agua residual (Gies *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2019).

Debido a los problemas que presenta FTIR con MP de menos de 10 – 20 μm (Song *et al.*, 2015), se propuso el uso de μ -FTIR (Yang *et al.*, 2019; Magni *et al.*, 2019; Van den Berg *et al.*, 2020; Edo *et al.*, 2020), como una herramienta que combina la espectroscopía FTIR con la microscopía, a pesar de ser una técnica que requiere más tiempo, un equipo costoso y un operador capacitado (Rocha-Santos y Duarte, 2015). El uso de detectores de matriz de plano focal (FPA) acoplados a μ -FTIR ha arrojado buenos resultados en muestras de fango y agua residual, así como la identificación de fragmentos microplásticos aún más pequeños (Tagg *et al.*, 2015; Mintenig *et al.*, 2017; Simon *et al.*, 2018).

La espectroscopía Raman, junto con la espectroscopía μ -Raman, es otro método simple, eficiente y fiable para la identificación de microplásticos en muestras de EDAR. Sin embargo, todavía no se ha normalizado su uso, tal vez por requerir un paso de tratamiento de las muestras importante antes del análisis (Lenz *et al.*, 2015; Elert *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2019). Lares *et al.* (2018) describieron el uso de espectroscopía μ -FTIR y μ -Raman para generar resultados más fiables en muestras de aguas residuales recolectadas en Finlandia.

2.7.3 Presencia y destino de microplásticos en las EDAR

2.7.3.1 Concentración, tamaño, forma y color de los microplásticos

Como se ha comentado, las concentraciones de MP muestran grandes variaciones entre estaciones depuradoras y los valores de descarga al medio ambiente suelen ser bastante elevados en todos los estudios. Long *et al.* (2019) encontraron una cantidad estimada de $6,5 \times 10^8$ MP/día en siete EDAR en China; y Edo *et al.* (2020) afirman que aproximadamente 3×10^8 MP/día llegan hasta el río Henares en Madrid.

A día de hoy, la clasificación por tipos puede diferir según los autores y el idioma. Por lo general, las formas microplásticas más comunes en las EDAR son las fibras y los fragmentos. Gündoğdu *et al.* (2018) destacaron la aparición principalmente de fibras en dos EDAR de Turquía, tanto en el influente (70,2%) como en el efluente secundario (60%). Gies *et al.* (2018) mostraron una clara presencia de fibras (65,6%) seguidas de fragmentos (28,1%), pellets (5,4%), gránulos (0,45%), espuma (0,22%) y láminas (0,20%) en todas las muestras de aguas residuales, aunque no establecen claramente la diferencia entre gránulos, fragmentos y pellets. Long *et al.* (2019) también incluyeron el tipo gránulo en su descripción, siendo la forma más identificada, tanto en el influente (49,8%) como en el efluente (36,0%), seguido de fragmentos (30,0%) en el influente y fibras (30,3%) en el efluente, y Raju *et al.* (2020) identificaron fragmentos de plástico (38,56%) y fibras (35,59%) en el influente, y fibras (57,83%) y fragmentos (25,3%) en el efluente tratado con ultravioleta de una EDAR ubicada en Australia.

Como indican Long *et al.* (2019), la diferencia de color de los MP no influye en su eliminación en las EDAR. Sin embargo, la forma, el color y el tamaño de un MP

podrían tener que ver con su origen, tal y como propusieron Carr *et al.* (2016) al descubrir la semejanza entre los fragmentos de polietileno azul en sus muestras de efluentes y microperlas de las pastas de dientes.

2.7.3.2 Composición polimérica de los microplásticos

A pesar de que todavía queda por investigar sobre fuentes de MP en las EDAR, cada vez está más clara su procedencia de actividades antrópicas diarias. La demanda de plásticos está liderada por poliolefinas: polietileno y polipropileno (PlasticsEurope, 2020), siendo los polímeros polietileno, polipropileno y poliéster los componentes principales de los MP encontrados en el medio ambiente acuático (Lee *et al.*, 2014). Long *et al.* (2019) observaron polipropileno (30,2%), polietileno (26,9%) y poliestireno (10,3%) en el influente de siete EDAR en China, y los mismos tipos de polímeros (34,8%, 17,9% y 9,6%, respectivamente) en el efluente de las mismas, y Lares *et al.* (2018) encontraron el polietileno como el tipo de polímero más abundante para las formas microplásticas (63,9%) en una EDAR municipal en Finlandia, aunque el poliéster representó el 96,3% de las fibras, lo que equivalía al 79,1% de la cantidad total de microplásticos aislados. Por esto, las fibras de poliéster y las micropartículas de polietileno podrían considerarse los tipos de microplásticos más comunes en los efluentes finales de las depuradoras (Browne *et al.*, 2011; Murphy *et al.*, 2016; Ziajahromi *et al.*, 2017; Lares *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2019), hecho que podría atribuirse a que el poliéster es la fibra sintética más utilizada en los textiles y que el polietileno es el polímero más utilizado en la fabricación de plásticos en general (Freeman *et al.*, 2020). Un estudio danés de diez EDAR también encontró que las fibras de poliamida eran muy abundantes, lo que sugiere que el origen de las mismas

proceda del lavado doméstico e industrial de textiles sintéticos (Vollertsen y Hansen, 2017).

A pesar de esto, Magni *et al.* (2019) clasificaron sus resultados según los polímeros y copolímeros en una EDAR en el norte de Italia, siendo acrilonitrilo-butadieno (40%) el más abundante en el influente, y el poliéster (35%) y la poliamida (17%) en el efluente, y Liu *et al.* (2019b) encontró la poliamida (54,8%) como el principal componente plástico en las aguas residuales de su estudio. Wolff *et al.* (2019) informaron que el tereftalato de polietileno es el principal tipo de polímero para fibras y otras formas, seguido del polipropileno, polietileno y poliestireno.

CAPÍTULO 3.
MATERIALES Y MÉTODOS

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Marco de estudio: descripción de las EDAR

3.1.1 Introducción

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo general el de realizar un conjunto amplio de aportaciones, en cuanto a la tipificación de los principales microplásticos encontrados en los procesos de depuración, el estudio de su morfometría, color e identificación de los polímeros plásticos que los constituyen y su evolución espacio-temporal en una selección de EDAR de la Región de Murcia, con el fin de promover aquellas soluciones tecnológicas disponibles y económicamente viables que resulten ser más eficientes en la descarga cero de estos contaminantes, y evitar así su entrada al medio ambiente.

La Región de Murcia cuenta con una población residente de 1.493.898 habitantes (INE, 2019), distribuida en 45 municipios. Esta población no se reparte de forma homogénea en toda la región, con una mayor concentración en las comarcas litorales y prelitorales, área urbana de la ciudad de Murcia, Campo de Cartagena-Mar Menor, Alto y Bajo Guadalentín, y una más baja en comarcas interiores, como el Noroeste o el Altiplano murciano. Estos datos de distribución, junto con otros como el efecto estacional en la población costera provocado por el turismo, la diversidad en las técnicas de tratamiento de las aguas residuales y la cercanía al punto de análisis de las muestras, determinó que este estudio se centrara en la zona sur de la Región de Murcia.

Según establece la Directiva Europea 91/271 CEE, sobre depuración de aguas residuales, estos municipios se deben agrupar, a los efectos de recogida y tratamiento de

sus aguas residuales, en lo que se denomina “aglomeración urbana”, definida según RD-L 11/1995, como la “zona geográfica formada por uno o varios municipios, o por parte de uno o varios de ellos, que por su población o actividad económica constituya un foco de generación de aguas residuales que justifique su recogida y conducción a una instalación de tratamiento o a un punto de vertido final”. En la Región de Murcia, se cuenta con 116 aglomeraciones urbanas con sistemas de saneamiento y depuración adecuados que trabajan para 1.353.950 habitantes, según datos de la Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región del Murcia (ESAMUR).

El parque de instalaciones de depuración de la Región de Murcia está formado por 98 EDAR, de las que el 96,94% emplean una tecnología de depuración basada en el proceso de fangos activados, a excepción de las depuradoras de Cañada de la Leña en Abanilla, la de Mazarrón y la de Otos en Moratalla, que emplean biodiscos, lagunaje aireado y un reactor bioelectrogénico con filtro percolador, respectivamente. Dentro de ese amplio porcentaje de depuradoras que utilizan fangos activados, el 85,26% emplea la variante de aireación prolongada, mientras que únicamente el 3,16% utilizan la variante convencional u otras modalidades, como la doble etapa (2,11%), A2O modificado o decantación (1,05%, respectivamente). Sin embargo, resulta llamativo que el 7,37% de depuradoras emplee el proceso de fangos activados con una salida de agua clarificada a través de membranas huecas, es decir, el biorreactor de membranas (ESAMUR).

Adicionalmente al uso de fangos activados con aireación prolongada, el 28,40% de depuradoras realizan el tratamiento del agua con ayuda de procesos de coagulación-floculación, filtros de arena y desinfección ultravioleta, mientras que el 24,69% únicamente añaden un proceso de desinfección, normalmente con hipoclorito de sodio,

necesario para cumplir con el RD 60/2011, de 21 de enero, sobre la Norma de Calidad Ambiental en el ámbito de la política de aguas y con el RD 1620/2007 de Reutilización.

Analizados todos los tratamientos de depuración que se llevan a cabo en la Región de Murcia, y teniendo como objetivo abarcar la mayor casuística posible, se decidió estudiar la eficiencia de eliminación de microplásticos de las siguientes plantas de tratamiento:

- EDAR CABEZO BEAZA (ECB): Sistema de fangos activados convencional, contacto total flujo pistón y nitrificación-desnitrificación.
- EDAR ÁGUILAS (AGL): Con un doble sistema de depuración:
 - Fangos activados convencional, coagulación-floculación, filtro rápido de arena y desinfección con radiación ultravioleta.
 - Biorreactor de membrana y desinfección con hipoclorito de sodio.
- EDAR MAR MENOR SUR (MMS): Sistema de fangos activados con aireación prolongada.
- EDAR LA ALJORRA (ALJ): Sistema de fangos activados con aireación prolongada, tipo Carrusel, coagulación-floculación, filtro rápido de arena y desinfección con radiación ultravioleta.

Las características fundamentales en cuanto a calidad de agua de las 4 EDAR se presentan en la Tabla 3.1. Como consecuencia de la importancia del sector agrario en la Región de Murcia, unido a la escasez de recursos hídricos y materia orgánica que contienen sus suelos (Murcia Navarro, 2013; CHS, 2020), el 95,32% del agua depurada se emplea en regadío (Figura 3.1), y los fangos procedentes del proceso de depuración

cobran un papel relevante, por su aporte como enmienda orgánica y poder fertilizante (Nizzetto *et al.*, 2016; Van den Berg *et al.*, 2020). Así, según datos de la Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región del Murcia (ESAMUR), la totalidad del fango producido en las depuradoras de la Región de Murcia se destina a suelos agrícolas, bien sea aplicado directamente o compostado antes de su aplicación, por lo que este criterio no ha influido en la toma de decisiones.

Tabla 3.1. Valores medios de los parámetros de calidad de influente y efluente de las depuradoras estudiadas (Fuente: ESAMUR).

EDAR	Valores medios del influente (mg/l)			Valores medios del efluente (mg/l)		
	SS	DQO	DBO ₅	SS	DQO	DBO ₅
Cabezo Beaza (ECB)	470	924	422	18	52	12
Águilas (AGL)	330	695	349	5	31	4
Mar Menor Sur (MMS)	416	792	330	5	27	3
La Aljorra (ALJ)	719	1064	492	5	19	3

Con objeto de llevar a cabo un estudio temporal y estacional exhaustivo, y ante la imposibilidad de realizarlo en las cuatro EDAR elegidas, se tomó como referencia la EDAR Cabezo Beaza de Cartagena (ECB), equipada con un sistema de fangos activados convencional con nitrificación-desnitrificación. La cercanía a los laboratorios y servicios centrales de análisis de la Universidad Politécnica de Cartagena nos permitió tomar muestras de agua de forma periódica durante los cuatro años de estudio, reservando para

las otras tres EDAR un muestreo mensual y centrado en un ciclo anual. La Figura 3.2 muestra la localización geográfica de las 4 EDAR empleadas, y en el Anexo VII se adjunta una recopilación fotográfica de las instalaciones de las mismas.

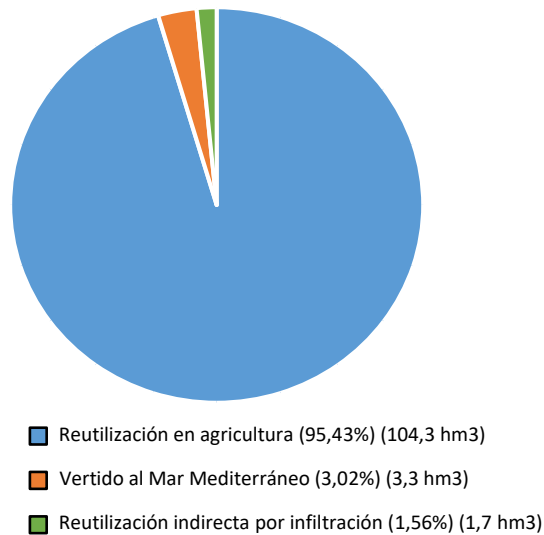


Figura 3.1. Volumen y destino del agua depurada en la Región de Murcia para el Ejercicio 2019 (Fuente: ESAMUR).

3.1.2 EDAR Cabezo Beza (ECB)

Como ya se ha indicado anteriormente, la EDAR ECB es la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Cartagena, donde se depuran las aguas residuales urbanas generadas en el núcleo de la ciudad y las del polígono industrial Cabezo Beza, así como las de otros pequeños núcleos urbanos cercanos a Cartagena. Esta depuradora se construyó en los años 70 para el tratamiento de las aguas residuales mixtas, en principio con un tratamiento biológico simple, que fue sustituido, a mediados de los años 80, por

supera los 1.200 m³/h, con el objetivo de evitar caudal y cargas orgánicas punta y favorecer una composición más uniforme del efluente final (Bayo y López-Castellanos, 2016), cumpliendo así con la Directiva 91/271/CEE. De allí, el agua pasa al edificio de pretratamiento, en el que se realiza el desbaste de sólidos gruesos, mediante rejillas automáticas de 10 mm de luz de paso, y el desbaste de sólidos finos, a través de tamices auto-limpiantes de 3 mm de luz de paso. Finalmente se eliminan, con ayuda de aireación, las arenas y grasas en el desarenador-desengrasador.



Figura 3.3. Fotografía aérea de la EDAR Cabezo Beza (37° 37'56'' N, 0° 57'09''W)

(Fuente: Google Earth, 2020).

Seguidamente, se inicia la decantación primaria en dos decantadores circulares de 30 m de diámetro, donde sedimentan los fangos primarios. En este punto del proceso, la carga contaminante se podría reducir en un 30% en DBO₅ y un 65% en sólidos en suspensión. De allí, el agua pasa a dos reactores biológicos de 8.100 m³ de capacidad cada

uno, que funcionan en paralelo, donde los microorganismos aerobios, anaerobios y facultativos desempeñan un papel primordial en la degradación de la materia orgánica presente en el agua residual. En esta etapa también se produce la eliminación del nitrógeno.

Tras el tratamiento en los biorreactores, el agua pasa a dos decantadores secundarios de 40 m de diámetro, provistos de rasquetas y con alimentación central, que separan el fango secundario del agua depurada por acción de la gravedad. Parte del fango sedimentado es recirculado a los reactores biológicos a través de bombas sumergibles con caudales de 550 m³/h, mientras que el agua clarificada en la parte superior se envía a las lagunas. Los reactores biológicos también disponen de circulación interna.

3.1.3 EDAR Águilas (AGL)

La estación depuradora trata aguas residuales domésticas e industriales procedentes de la población de Águilas y la pedanía de Calabardina, zonas con marcada variabilidad estacional. La planta depura cerca de 12.000 m³ al día de aguas residuales municipales, para 29.777 habitantes equivalentes, mediante un sistema convencional de fangos activados, que finaliza con un tratamiento terciario con filtro de arena.

En junio de 2015, la EDAR inauguró una nueva línea de tratamiento de agua que permite cumplir con la legislación de vertido vigente durante la época de estío, por lo que el tratamiento de las aguas residuales se lleva a cabo en dos líneas de agua independientes desde aquel año. Esta nueva línea consiste en un tratamiento avanzado de aguas residuales basado en biorreactores de membrana (MBR) (Figura 3.4).

Debido a la orografía del término municipal, las aguas residuales tienen que ser llevadas mediante estaciones de bombeo. La línea convencional trata el agua procedente del bombeo de Matadero (Bombeo 1) y comienza con el pretratamiento, en concreto, con las tareas de desbaste, mediante rejillas de limpieza manual de 3 cm de luz de paso para los sólidos gruesos, y con ayuda de tamices auto-limpiantes de 3 mm de luz de paso para los sólidos finos. A continuación, se eliminan las arenas y grasas en el desarenador-desengrasador y, con ello, finaliza la etapa de pretratamiento. Seguidamente, las aguas pasan a dos decantadores circulares de 18 m de diámetro donde sedimentan los fangos primarios. Al igual que con los decantadores primarios de la EDAR Cabezo Beza, en este punto es posible reducir la entrada de carga contaminante un 30% en DBO_5 y un 65% en sólidos en suspensión.

Tras la decantación primaria, el agua clarificada llega a dos reactores rectangulares con un volumen total de 3.132 m^3 donde se produce la degradación de la materia carbonada presente en el agua residual. Al finalizar el tratamiento biológico, el agua llega a los decantadores secundarios de 22 m de diámetro donde sedimentan los fangos gracias a la acción de la gravedad. Los fangos sedimentados se recogen y bombean, casi en su totalidad (70%), al reactor biológico. El agua clarificada en la parte superior de los decantadores se envía a un sedimentador *Accelerator*[®] de 14 m de diámetro, antes de la filtración rápida de arena. Los filtros están situados en paralelo, con dos unidades por filtro y un canal central, y filtran el agua reteniendo sólidos mayores que la granulometría específica de la arena de la que están compuestos. Cada filtro tiene 6,04 m de largo y 5,86 m de ancho, incluido el canal central. La velocidad de filtración es de 8 m/h y la pérdida máxima debida al lavado del filtro es del 1,5%. Finalmente, el agua filtrada pasa al laberinto de cloración donde es desinfectada con hipoclorito sódico.



Figura 3.4. Fotografía aérea de la EDAR Águilas (37° 25'30'' N, 1° 37'47''W)

(Fuente: Google Earth, 2020).

En cuanto a la línea del biorreactor de membrana, trata el agua procedente del bombeo de Intermedio (Bombeo 2) y, al igual que la línea convencional, comienza con el pretratamiento. El pretratamiento consta de rejillas automáticas de 2 cm de luz de paso y tamices autolimpiantes de barra de 3 mm de luz de paso para el desbaste de sólidos finos y gruesos. A continuación, se eliminan arenas por gravedad, en un cajón de hormigón construido para tal efecto dentro del tanque de laminación.

La degradación de la materia carbonosa, así como la eliminación de nutrientes presentes en el agua residual se lleva a cabo en el reactor biológico, que está formado por una cámara rectangular con un volumen de 1.050 m³, y desde allí se envía el agua tratada al biorreactor de membranas de 315 m³ de capacidad. Puesto que las membranas del MBR deben de trabajar a un caudal máximo determinado, la EDAR cuenta con un tanque de

laminación de 1.800 m^3 , necesario para absorber las variaciones de caudal producidas en las distintas horas del día. El sistema MBR consta de 10 módulos sumergidos EK-400 de membranas planas de microfiltración (*Kubota Corporation*, Japón) con una superficie útil de 3.560 m^2 . Finalmente, el agua permeada se entrega directamente a la comunidad de regantes para uso agrícola.

3.1.4 EDAR Mar Menor Sur (MMS)

La estación depuradora de aguas residuales Mar Menor Sur (MMS) fue construida en 1998 para recoger las aguas generadas por los núcleos de población de La Manga y el sur del Mar Menor, hasta Cabo de Palos. El sistema de depuración que emplea es el de fango activado con aireación prolongada, tecnología que diferencia a esta planta de la EDAR Cabezo Beaza. Cuenta con una capacidad de tratamiento de $50.000 \text{ m}^3/\text{d}$, aunque debido a la alta estacionalidad de la zona por su intrínseco carácter turístico, existe una gran variación entre el caudal medio tratado en invierno, de $417 \text{ m}^3/\text{h}$, y el de verano, de $2.083 \text{ m}^3/\text{h}$.

Desde 2009, el efluente generado por la EDAR es empleado por la Comunidad de Regantes Arco Sur Mar Menor, previo tratamiento en planta desaladora construida al efecto junto a la EDAR (Figura 3.5), debido a la elevada salinidad del efluente de la depuradora. Esta desaladora incorpora etapas de microfiltración y ultrafiltración, así como una etapa final de ósmosis inversa. Ambas instalaciones comparten el uso de un emisario submarino para descargas de agua tratada no utilizada y la salmuera del rechazo de la desaladora, aunque en la actualidad está sin uso por imperativo legal.

Las características medias del agua residual bruta y tratada de esta EDAR quedan recogidas en la Tabla 3.1. La zona de pretratamiento es el punto de partida de la depuración. El agua, impulsada por bombeos, inicia el tratamiento de separación física con el desbaste de sólidos gruesos y finos mediante rejas y tamices, respectivamente, y finaliza con la eliminación de arenas y grasas. Posteriormente continua con 3 líneas de tratamiento, de las cuales habitualmente 2 funcionan en verano y 1 en invierno. En cuanto al tratamiento físico-químico, desde la puesta en marcha de la instalación no ha sido necesario su funcionamiento, puesto que los caudales, y por tanto la carga contaminante, ha sido bastante inferior a la de diseño.

A continuación, el agua llega a los decantadores primarios rectangulares, que sólo funcionan en verano, y de allí sale clarificada por la parte superior hacia el reactor biológico. El tratamiento biológico, donde se produce la degradación de la materia orgánica presente, dispone de zona facultativa. Dicha degradación se realiza manteniendo unos niveles de oxígeno disuelto adecuados mediante un sistema de aireación proporcionado por tres turbinas para verano y una soplante para invierno. El tratamiento biológico dispone de un sistema de recirculación que puede alcanzar hasta el 300% del caudal de entrada, debido a su sistema de aireación prolongada. Desde allí, el agua pasa a los decantadores secundarios, también rectangulares, de 50 x 20 x 3 m³, equipados con puentes barreadores de succión para la recirculación del fango. El efluente depurado se conduce a la desaladora a través de un canal, y de allí a un depósito de almacenamiento de 3.673 m³ de capacidad, desde donde es bombeada para riego, o al emisario submarino que vierte al mar.



Figura 3.5. Fotografía aérea de la EDAR Mar Menor Sur ($37^{\circ} 37'18''$ N, $0^{\circ} 43'39''$ W)
(Fuente: Google Earth, 2020).

3.1.5 EDAR La Aljorra (ALJ)

La planta depura las aguas residuales de las diputaciones de La Aljorra y El Alujón, en el término municipal de Cartagena, mediante un sistema de fangos activados con aireación prolongada, denominado canales de oxidación, y un tratamiento terciario con filtro de arena y desinfección ultravioleta.

El pretratamiento está dimensionado para un caudal hidráulico máximo de 1.354 m^3/h , mientras que el resto de la planta lo está para un caudal punta en tiempo seco de

677 m³/h. Las características medias del influente y del efluente de esta EDAR quedan recogidas en la Tabla 3.1.

El proceso de tratamiento consiste básicamente de un pretratamiento mediante desbaste de sólidos gruesos con una reja de gruesos de 50 mm de luz de paso, desbaste de sólidos finos con una reja automática de 12 mm de luz de paso y tamices autolimpiantes de 3 mm de luz de paso, seguidos de un desarenado-desengrasado con preaireación. A continuación, el agua entra en el tratamiento biológico, formado por unas cámaras anaeróbicas y dos tanques de aireación con forma de carrusel de 8.502 m³ cada unidad, dimensionados para estabilizar y eliminar nitrógeno y materia orgánica.

La decantación secundaria tiene lugar en dos decantadores circulares de 21 m de diámetro interior, que separan el fango del agua clarificada y la conducen al tratamiento terciario de coagulación-floculación que finaliza en tres filtros de arena y que cuenta con una superficie total de filtración de 320 m² (8 x 40). Por último, antes del que se produzca el vertido, el agua es desinfectada mediante radiación ultravioleta o hipoclorito de sodio.



Figura 3.6. Fotografía aérea de la EDAR La Aljorra (37° 41'16'' N, 1° 03'13'' W)
(Fuente: Google Earth, 2020).

3.2 Toma de muestra

3.2.1 Generalidades: puntos de muestreo y volúmenes muestreados

Para poder evaluar, de la mejor forma posible, la eficiencia de los principales procesos de depuración en la línea de agua de las diferentes EDAR objeto de estudio, se hace necesario el muestreo tras las diferentes etapas de depuración. La mayor cantidad de muestras se tomaron en la EDAR ECB, que, como ya se ha comentado, se empleó como EDAR de referencia por sus peculiaridades técnicas de proceso, volumen de agua tratada y cercanía a las instalaciones de la UPCT. El estudio en esta depuradora se ha llevado a cabo durante cuatro años consecutivos con tomas de muestra en horario de mañana, entre las 09:00 h y 11:00 h, y de tarde, entre las 15:00 h y las 17:00 h, con objeto de monitorizar la posible variabilidad intradiurna. El conjunto de volúmenes muestreados se recoge en el Anexo IV.

Se ha procesado un total de 344 muestras simples, que han supuesto un volumen global de 1.228,92 l de agua residual analizada, procedente de las 4 EDAR y repartidos en: 239 muestras (757,22 l; 61,62%) de la EDAR ECB; 53 muestras (221,83 l; 18,05%) de la EDAR AGL; 24 muestras (103,14 l; 8,39%) de la EDAR MMS y 28 muestras (146,73 l; 11,94%) de la EDAR ALJ. A su vez, estos volúmenes se repartieron en 101 muestras de agua residual de entrada a las EDAR (344,50 l; 28,03%); 125 muestras de efluentes de las EDAR (528,09 l; 42,97%), 57 muestras del decantador primario de la EDAR ECB (161,26 l; 13,12%) y 61 muestras del reactor biológico de la EDAR ECB (195,08 l; 15,87%). En los siguientes apartados, se hará una descripción más detallada para cada una de las EDAR.

El proceso de recolección puede hacerse, principalmente, mediante muestras puntuales recogidas en recipientes, generalmente de vidrio (Gies *et al.*, 2018) o de acero (Murphy *et al.*, 2016; Magni *et al.*, 2019), o a través de un proceso de bombeo y filtración en continuo (Ziajahromi *et al.*, 2017). Evitar el uso de plástico debería ser la primera norma en cuanto al diseño del método de recolección con envases; sin embargo, y debido a la falta de una estandarización de dicho método, autores como Michielssen *et al.* (2016), Hidayaturrahman y Lee (2019), Lares *et al.* (2019), Raju *et al.* (2020) y Ben-David *et al.* (2021) toman sus muestras en recipientes o cubos de plástico previamente limpiados y secados al aire. De entre ellos, Hidayaturrahman y Lee (2019) emplean un método estándar de análisis de la calidad del agua diseñado por la Agencia de Protección Ambiental Australiana, mientras que Lares *et al.* (2019), aunque emplean recipientes de acero inoxidable para la recogida de las muestras, el transporte y almacenaje lo hacen en envases de polietileno.

Para nuestra investigación descartamos el bombeo y la filtración ya que, aunque pueden recogerse cientos de litros o metros cúbicos de agua residual, es más que probable la obstrucción de bombas y filtros, especialmente en efluentes primarios (Talvitie *et al.*, 2017b). Talvitie *et al.* (2015) únicamente contaron como viable una muestra del influente (0,3 l) durante su estudio, a causa de la rápida obstrucción del filtro. Por el contrario, la facilidad de recogida de muestras puntuales del agua residual en envases de vidrio y su uso extendido en estudios de EDAR (Browne *et al.*, 2011; Leslie *et al.*, 2013; Lasee *et al.*, 2017; Leslie *et al.*, 2017; Conley *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2019), nos hizo decidimos por esta opción, empleando toma-muestras de acero inoxidable y envases de vidrio con tapa metálica para el transporte al laboratorio. A pesar que autores como Ziajahromi *et al.* (2021) o Ben-David *et al.* (2021) han optado por desarrollar, para cada punto de

muestreo, un método específico y volumen diferente, esta opción se descartó en la presente Tesis Doctoral en beneficio de un método sencillo y fácil de reproducir.

El número de muestras y el volumen de agua recogida deben ser representativos del agua estudiada (Okoffo *et al.*, 2019). En este sentido, la bibliografía presenta grandes diferencias entre autores y estudios; así, Mintenig *et al.* (2017) realizaron toma de muestra durante una semana con un volumen mínimo de agua depurada de 390 l, mientras que Lasee *et al.* (2017) recolectaron muestras individuales, de 3,50 l cada una, al menos una vez al mes durante 7 meses. Turan *et al.* (2021) afirman que se necesitan en torno a 10,5–13,5 l para la determinación de partículas de tamaño superior a 300 μm en el efluente, que generalmente suponen un 5% de la cantidad total de partículas presentes, mientras que solo 2 l bastan para la determinación de partículas entre 20 y 100 μm , que cubren aproximadamente el 70% del total de partículas disponibles. Para nuestro trabajo, se fijó un intervalo de tiempo de estudio mínimo de 1 año para cada depuradora, con frecuencia de muestreo mensual, y volumen entorno a los 7 litros. El empleo de muestras simples en el análisis de microplásticos en agua residual es un procedimiento común y bien documentado (Carr *et al.*, 2016; Michielssen *et al.*, 2016; Lasee *et al.*, 2017; Leslie *et al.*, 2017; Wolff *et al.*, 2019). Algunos autores incluso recomiendan esta metodología para muestras marinas, en vez de redes *Neuston* (Barrows *et al.*, 2017), o de muestras compuestas en aguas residuales (Talvitie *et al.*, 2017a), evitando problemas de contaminación cruzada.

Para estudiar la variabilidad en la concentración de MP según diferentes parámetros físico-químicos de la EDAR ECB, se incluyeron en la base de datos los siguientes: caudal (m^3/d), pH (unidades de pH); sólidos en suspensión (SS) (mg/l);

demanda química de oxígeno (DQO) (mg/l); demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) (mg/l); amonio (N-NH₄) (mg/l) y nitrógeno total (N-NT) (mg/l). Todos los datos fueron aportados por el laboratorio de análisis de la EDAR ECB. El pH se midió con pH-metro *Crison GLP 22* (Barcelona, España) calibrado mediante disoluciones patrón. La DQO se midió mediante *Spectroquant NOVA 60* de *Merck* (Darmstadt, Alemania) y la DBO₅ mediante respirómetro *Oxytop*[®] (*WTW*, Weiheim, Alemania). El resto de parámetros se calculó según métodos estandarizados para análisis de aguas y aguas residuales (APHA, 2017).

3.2.2 Ausencia de proceso de digestión

El agua residual objeto de estudio cuenta con importante cantidad de materia orgánica que dificulta la identificación y cuantificación de las partículas microplásticas. Con el objetivo de establecer un método estandarizado para la extracción de microplásticos presentes en el agua residual, que incluyera el mínimo número de pasos y el uso de reactivos de baja o nula ecotoxicidad, se descartó la digestión como método de oxidación y eliminación de la materia orgánica. Setälä *et al.* (2019) afirman que, si los análisis de identificación de microplásticos se realizan de forma manual, combinando la identificación visual con estereomicroscopio con la espectroscopía; como era nuestro caso, podría ser aceptable una mayor cantidad de materia orgánica en las muestras.

Aunque varios autores emplean técnicas de digestión en sus estudios, algunos encuentran inconvenientes en ellos. Nuelle *et al.* (2014) describieron cambios en el aspecto de las micropartículas de PA, PC, PET y PP, tras la oxidación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂); así como decoloración en las de PET y PP, hecho que también

comentan McCormick *et al.* (2014). Munno *et al.* (2018) afirman que el uso de hidróxido de potasio (KOH) para la oxidación de materia orgánica causaría decoloración y degradación de polímeros como el polietileno. Del mismo modo, Okoffo *et al.* (2019) califican a las disoluciones de hidróxido de sodio (NaOH) como inadecuadas para la eliminación de materia orgánica en muestras procedentes de estaciones depuradoras, debido a la degradación de numerosos tipos de polímeros. Además, el tiempo necesario para la degradación de la materia orgánica, días o semanas, hace que no sea del todo recomendable para grandes volúmenes de muestras (Sun *et al.*, 2019). Para no contar con esta última desventaja, autores como Sujathan *et al.* (2017) y Hurley *et al.* (2018) usan el peróxido de hidrógeno a altas temperaturas (70°C); sin embargo, el calentamiento de muestras en presencia de H₂O₂ es potencialmente peligroso lo que lo convierte en una opción de pretratamiento no recomendada (Okoffo *et al.*, 2019).

Actualmente está muy extendido el uso del reactivo de Fenton, mezcla de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en presencia de una disolución de catalizador de hierro (Tagg *et al.*, 2017; Gündoğdu *et al.*, 2018, Simon *et al.*, 2018; Bilgin *et al.*, 2020; Raju *et al.*, 2020). Se trata de un procedimiento recomendado por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos (NOAA), para la eliminación de materia orgánica lábil en muestras de agua y sedimentos (Masura *et al.*, 2015), a pesar de la desventaja de emplear una mezcla altamente reactiva, lo que nos ha llevado a descartarlo en la metodología de la presente Tesis Doctoral.

3.2.3 Muestreo de la EDAR Cabezo Beza (ECB)

Para la EDAR ECB, se definieron cuatro puntos de muestreo a lo largo del proceso de tratamiento, tal y como se muestra en la Figura 3.7. En total, se ha trabajado con 757,22 l de agua residual, correspondientes al muestreo realizado en un total de 38 días, comprendidos entre el 29 de septiembre de 2016 y el 17 de septiembre de 2020. Los volúmenes muestreados se midieron de forma precisa en probeta de vidrio, oscilando entre 0,52 l y 4,46 l para las muestras de entrada; 0,48 l y 3,68 l para las muestras tras el decantador primario; 1,38 l y 3,75 l para las muestras obtenidas del reactor biológico y entre 2,68 l y 17,00 l para las muestras del efluente. Todas ellas se recogieron en envase de vidrio con tapa metálica, tal y como se describirá en el apartado 3.3.

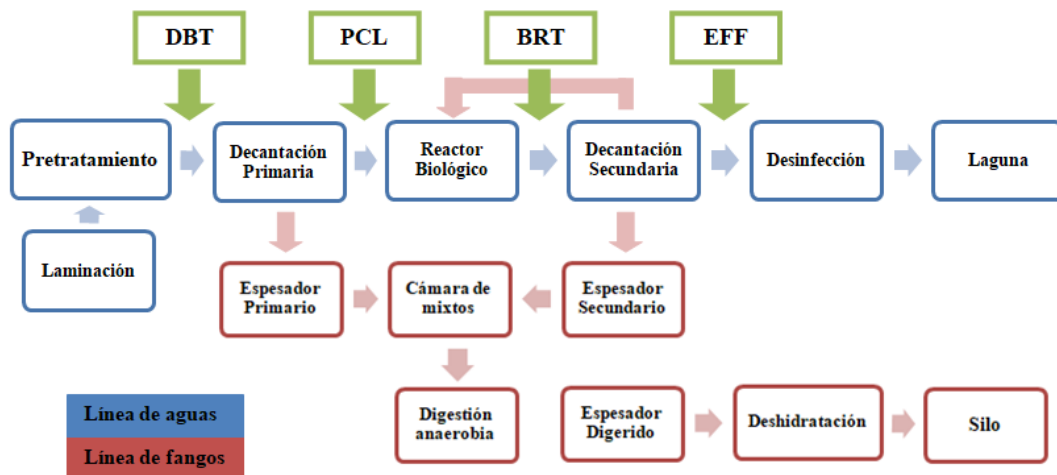


Figura 3.7. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR ECB, incluyendo los puntos de toma de muestra.

El primer punto de muestreo se situó tras el proceso de desarenado-desengrasado, y que denominamos agua de desbaste o agua de entrada (DBT), donde se recogieron un total de 57 muestras (162,07 l; 21,40%), distribuidas en 32 muestras de mañana (95,51 l; 58,93%) y 25 muestras de tarde (66,56 l; 41,07%). El hecho de que fuera este el primer punto de toma de muestra en la EDAR se debe a que, en etapas anteriores al desarenado-desengrasado, las muestras de agua obstruían los filtros empleados en el análisis de microplásticos, tal y como se explicará más adelante.

El segundo punto de muestreo se fijó tras el decantador primario (PCL), donde se recogieron también 57 muestras (161,26 l; 21,30%), repartidas en 32 muestras de mañana (94,36 l; 58,51%) y 25 muestras de tarde (66,90 l; 41,49%). A continuación, se muestreaba a la salida del reactor biológico (BRT), donde se tomaron 61 muestras (195,08 l; 25,76%), distribuidas entre 35 de mañana (110,97 l; 56,88%) y 26 muestras de tarde (84,11 l; 43,12%). El cuarto y último punto de muestreo fue del efluente (EFF) de salida de la EDAR ECB, antes de la entrada a las lagunas de estabilización. Del efluente se tomaron 64 muestras de agua depurada (238,82 l; 31,54%), de las cuales 36 muestras correspondieron a la mañana (138,46 l; 57,98%) y 28 a muestras de tarde (100,36 l; 42,02%). La distribución completa en las dos franjas horarias para la EDAR ECB fue de 135 muestras de mañana (439,30 l; 58,01%) y 104 muestras de tarde (317,93 l; 41,99%).

3.2.4 Muestreo de la EDAR Águilas (AGL)

Tal y como se comentó en el apartado 3.1.3, la EDAR AGL cuenta con dos líneas diferentes de tratamiento: una línea con sistema convencional de fangos activados y una

filtración rápida con arena como tratamiento terciario, que denominaremos RSF, por sus siglas en inglés “*Rapid Sand Filtration*”, y la otra con un biorreactor de membrana, que denominaremos MBR, por sus siglas en inglés “*Membrane Bioreactor*”, ambas con un punto de entrada o influente común, que, como en las otras depuradoras, denominaremos DBT. La Figura 3.8 muestra un esquema simplificado de esta EDAR, indicando los puntos de muestreo.

En total, se recogieron 221,83 l de agua de esta depuradora en horario de mañana, entre el 14 de febrero de 2018 y el 18 de julio de 2019, repartidos en 53 muestras: 18 muestras en el DBT (73,46 l; 33,11%), 17 muestras del MBR (75,63 l; 34,09%) y 18 del RSF (72,74 l; 32,79%), con valores mínimos y máximos comprendidos entre 3,20 l y 5,37 l para el DBT; 3,33l y 5,35 l para el RSF y 3,41 l y 9,20 l para el MBR.

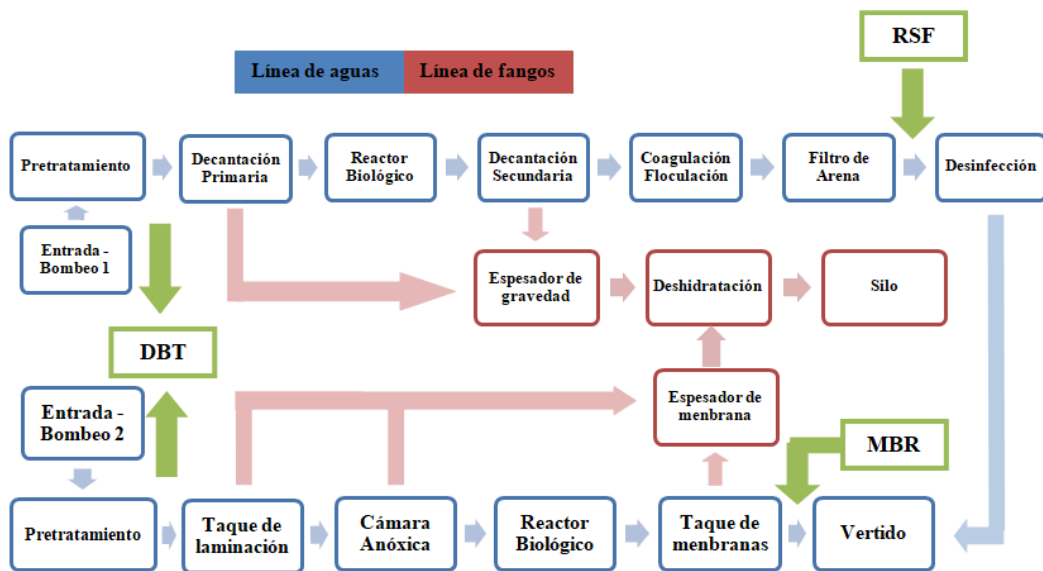


Figura 3.8. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR AGL, incluyendo los puntos de toma de muestra.

3.2.5 Muestreo de la EDAR Mar Menor Sur (MMS)

Las muestras de agua de la EDAR MMS se recogieron entre el 27 de marzo de 2018 y 21 de febrero de 2019, a razón de una muestra al mes, siempre en horario de mañana. Para esta EDAR se eligieron dos puntos de muestreo, tal y como queda reflejado en la Figura 3.9, y que corresponden a la entrada, tras el proceso de desarenado y desengrasado, que también denominaremos muestras del desbaste (DBT), y la salida tras el decantador secundario o efluente (EFF). En total, se recogieron 103,14 l de agua repartidos en 24 muestras, 12 muestras DBT (49,08 l; 47,58%) y 12 del EFF (54,06 l; 52,42%), con volúmenes comprendidos entre 3,32 l y 4,49 l para el DBT, y entre 3,76 l y 5,84 l en el EFF.

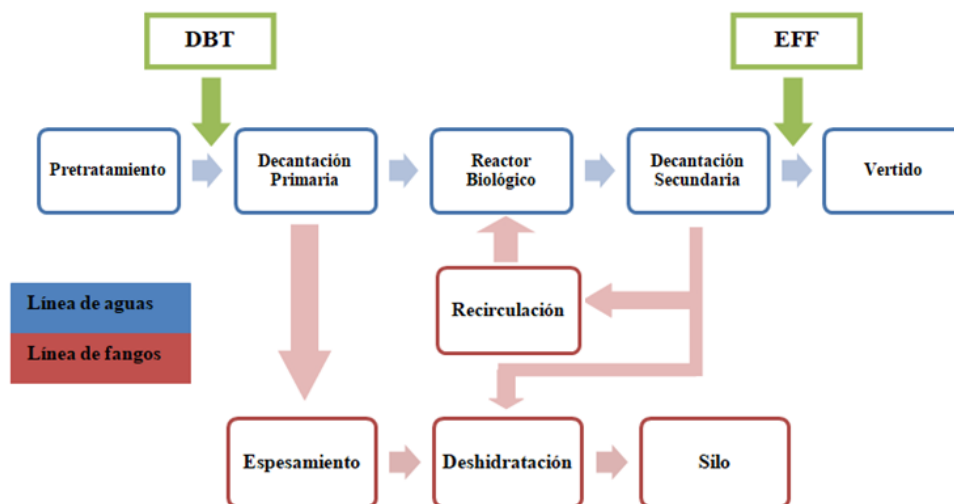


Figura 3.9. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR MMS, incluyendo los puntos de toma de muestra.

3.2.6 Muestreo de la EDAR La Aljorra (ALJ)

La EDAR ALJ fue la que más tarde empezó a muestrearse. De ella se han recogido muestras de mañana entre el 28 de febrero de 2019 y el 20 de mayo de 2020, en dos puntos de muestreo: a la entada (DBT), como siempre tras el proceso de desarenado-desengrasado, y a la salida (EFF), después del proceso de desinfección con radiación ultravioleta, tal y como se muestra en la Figura 3.10.

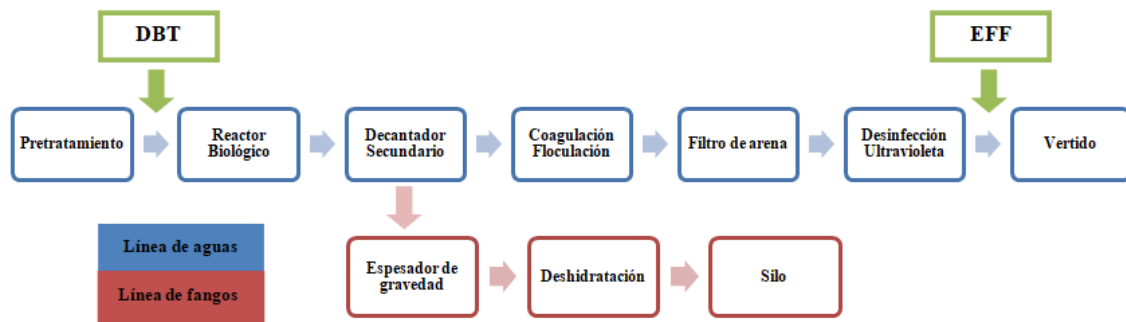


Figura 3.10. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR ALJ, incluyendo los puntos de toma de muestra.

En total, se ha trabajado con 146,73 l de agua, repartidos en 28 muestras: 14 muestras del DBT (59,89 l; 40,81%) y 14 del efluente de salida, EFF (86,84 l; 59,19%). Los valores mínimos y máximos de volúmenes correspondieron a 2,40 l y 6,23 l para el DBT y 3,00 l y 8,89 l para el EFF, respectivamente.

3.3 Metodología para la extracción de microplásticos

3.3.1 Aislamiento de microplásticos de las muestras de agua

Antes de especificar las técnicas de extracción e identificación empleadas en la presente Tesis Doctoral, resulta necesario indicar que cualquier metodología aplicada en este campo está llena de incertidumbre, sin que exista un procedimiento acreditado establecido y universalmente aceptado para el análisis de microplásticos en los distintos tipos de muestras donde se investigan. Aunque algunos autores han propuesto diferentes métodos de digestión para eliminar la materia orgánica natural contenida en las muestras, las condiciones bajo las cuales se aplican los distintos métodos pueden impactar de forma significativa en la recuperación de ciertos polímeros, ocasionando, en muchos casos, la desapareciendo algunos de ellos (Munno *et al.*, 2018).

Por ello, se ha intentado desde el principio establecer una metodología sencilla pero eficaz, ampliamente extendida, con una alteración mínima de la composición de la muestra, fácilmente reproducible y que garantice la mínima contaminación para el medio ambiente por los reactivos empleados, identificando, finalmente, hasta el tipo de polímero constituyente de la micropartícula aislada, que definitivamente será considerada como un microplástico. Algunos de los pasos intermedios que nos han llevado a todas estas conclusiones serán descritos en los siguientes apartados, y discutidos en Resultados y Discusión.

El procesado de las muestras procedentes de la EDAR ECB se llevó a cabo en el laboratorio del Grupo de Investigación de Ingeniería Ambiental, del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT). El

resto de muestras, procedentes de las EDAR MMS, AGL y ALJ, se procesaron en los respectivos laboratorios de análisis de las depuradoras y en el Centro Tecnológico de Energía y Medio Ambiente (CETENMA).

Para la extracción de microplásticos, se empleó un método de filtración a vacío. La Figura 3.11 muestra el conjunto de materiales empleados para esta filtración, conformado por una bomba de vacío (*Rocker 400*, Pamplona, España) con un flujo de 34 l/min y un vacío máximo de 680 mm Hg y 1450 rpm, un embudo Büchner y un matraz Kitasato o matraz Büchner, todos ellos unidos por las correspondientes tuberías de goma. Para la filtración se emplearon filtros de papel de análisis cuantitativo (*Prat Dumas*, Couze-St-Front, Francia) de 110 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro.



Figura 3.11. Material empleado en el método de filtración al vacío.

Las muestras de agua residual se tomaban en envases de vidrio con tapa metálica, de unos 4 l de capacidad (Figura 3.12). A excepción de las muestras de agua residual efluente tomadas en cualquiera de las 4 EDAR estudiadas, el resto de muestras contenían

una elevada concentración de materia orgánica, lo que provocaba una rápida obstrucción del filtro y dificultaba el proceso. Con objeto de salvar este inconveniente, tratando, así mismo, de manipular mínimamente la muestra para evitar su alteración, se recurrió a utilizar una técnica de separación por densidad previa a la filtración para todo este tipo de muestras. La separación por densidad es un método basado en el concepto de flotabilidad, y ha sido aplicado en el 65% de los estudios relacionados con la extracción de microplásticos en sedimentos (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012).



Figura 3.12. Dispositivos para la toma de muestras de agua residual y envase de vidrio con tapa metálica para su recolección y transporte.

Para ello, se empleó una disolución concentrada de 120 g/l de NaCl (2,05 M; $\rho = 1,08$ g/ml), preparada con cloruro de sodio de grado químicamente puro (QP) (Panreac, Barcelona, España), tal y como previamente han empleado otros autores para la extracción de microplásticos presentes en diferentes tipos de muestras (Vianello *et al.*,

2013; Karthik *et al.*, 2018; Piñon-Colin *et al.*, 2018; De-la-Torre *et al.*, 2020), y también recomienda el Grupo Técnico de Basura Marina de la Directiva Marco de Estrategia Marina (MSFD) (Galgani *et al.*, 2014). Se trata de una disolución ampliamente utilizada en este campo, por su bajo coste y poca o nula toxicidad (Leslie *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018a), y que fue finalmente empleada en todo este estudio, tras probar otras concentraciones de la misma disolución indicadas por otros autores, como la de 250 g/l (4,27 M; $\rho = 1,15$ g/ml) y la de 357 g/l (6,10 M; $\rho = 1,20$ g/ml), siendo esta última la disolución saturada de esta sal.

Además, se probó también con la sal de yoduro de potasio (KI), usada por otros autores para la extracción de microplásticos en sedimentos de las costas de Qatar y Dubai (Abayomi *et al.*, 2017; Aslam *et al.*, 2020) o para la extracción de microplásticos en organismos marinos (Phuong *et al.*, 2018), en concentraciones de 120 g/l (0,72 M; $\rho = 1,08$ g/ml), 220 g/l (1,33 M; $\rho = 1,15$ g/ml) y 500 g/l o disolución saturada (3,01 M; $\rho = 1,34$ g/l), preparadas todas ellas con yoduro de potasio de grado químicamente puro (QP) (Panreac, Barcelona, España). El resultado del uso de todos estos reactivos, así como las pruebas de extracciones sucesivas que se llevaron a cabo con NaCl 120 g/l, se tratará en Resultados y Discusión.

La mezcla, que contenía, aproximadamente, una parte de disolución salina y tres partes de la muestra de agua residual de que se tratara, se situaba en un vaso de precipitados de vidrio de 2 l de capacidad y se agitaba mecánicamente, empleando para ello un dispositivo Jar-Test con agitadores de acero inoxidable (Figura 3.13). La agitación se mantenía durante 20 minutos a 300 rpm, y tras un reposo de 45 minutos, el sobrenadante se filtraba a vacío, lavando cuidadosamente también las paredes del embudo

Büchner con agua desionizada. Este sencillo procedimiento llevado a cabo ha demostrado eliminar en gran medida las impurezas adheridas a la superficie de los microplásticos presentes en la muestra, reduciendo con ello el ruido en los espectros de infrarrojo, con bandas de absorbancia más prominentes y claras que permiten una mejor identificación de los distintos polímeros (Jung *et al.*, 2018).

El filtro con los posibles microplásticos contenidos en la muestra se colocaba en una placa Petri de vidrio de 120 mm de diámetro, y se lavaba con 15 ml de agua desionizada en la propia placa. Las micropartículas aisladas en el filtro, con los posibles microplásticos, se recuperaban mediante agitación orbital del conjunto en un *Shaker DOS 20S* (VitaScientific, Dieren, The Netherlands) a 150 rpm durante 30 minutos. Tras retirar el filtro de papel, se eliminaba el agua de la placa Petri en estufa de aire forzado (*FD 23*, *BinderGmbH*, Tuttlingen, Alemania) a 100°C durante toda una noche. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.



Figura 3.13. Proceso de agitación de las muestras de agua residual con las distintas disoluciones salinas para la extracción de microplásticos.

3.3.2 Controles de calidad y prevención de la contaminación

Debido al elevado uso del plástico en todas nuestras actividades diarias, la contaminación de fondo en estudios de microplásticos es un hecho ampliamente discutido por distintos autores (Browne *et al.*, 2011; Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012). Con el fin de evitar una contaminación de las muestras por microplásticos que pudiera afectar al resultado final del estudio, procedentes del aire, agua, textiles sintéticos o de los materiales constitutivos de los propios utensilios de laboratorio, se tomaron una serie de medidas encaminadas a su prevención, que también han sido tenidas en cuenta en estudios similares elaborados por otros autores (Murphy *et al.*, 2016; Leslie *et al.*, 2017; Mahon *et al.*, 2017).

En primer lugar, tal y como ya se ha indicado, la recogida de muestras de agua se realizó en recipientes de vidrio con tapa metálica, evitando el uso de materiales plásticos de laboratorio tanto como fue posible, aunque no pudo evitarse por completo. Todos los materiales empleados se lavaron después de su uso con agua del grifo y se enjuagaron dos veces con agua desionizada, cubriéndolos después con papel de aluminio para evitar su contaminación antes del siguiente uso. Por otra parte, los analistas implicados en el estudio emplearon bata de algodón limpia, ropa de tejidos naturales y guantes de nitrilo cuando fue necesario.

Con objeto de llevar a cabo un control de la calidad del proceso, y a pesar de las medidas precautorias tomadas en la realización de los análisis, se emplearon blancos para descartar, o cuando fuera necesario restar, la contaminación por microplásticos aerovagantes o procedentes de cualquiera de los medios anteriormente expuestos. Para ello, se trabajaba, cada 50 muestras, con un filtro de papel limpio por el que se hacían pasar 1,5 l de agua bidestilada y 500 ml de disolución salina, siguiendo el resto de pasos

indicados con anterioridad para cualquier muestra. En todos los blancos realizados y tras análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), solamente una micropartícula se identificó como fibra de nylon, que fue descontada de la muestra procesada en ese momento, correspondiendo otra de ellas a una fibra celulósica.

Tal y como indican Murphy *et al.* (2016), estos controles de calidad han servido para determinar la baja incidencia en la contaminación por microplásticos siempre que se mantengan las medidas adecuadas de limpieza en todo el proceso de análisis, otorgando una validez adicional a los resultados obtenidos.

3.4 Técnicas para la identificación de microplásticos

3.4.1 Introducción

Todo el proceso de identificación de microplásticos se llevó a cabo en las distintas dependencias del Servicio de Instrumentación Tecnológica (SIT) perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT), un servicio centralizado de la UPCT que agrupa servicios especializados que por sus características superan el ámbito de actuación de un solo departamento o centro.

El análisis de microplásticos, cualquiera que sea el tipo de muestra seleccionada, requiere de técnicas de identificación que los distinga claramente de otros materiales naturales que, de forma microparticulada, también aparecen en las muestras. Es por ello que, a falta de un protocolo estandarizado de análisis e identificación, es necesario unir al análisis visual una técnica que asegure la naturaleza polimérica sintética de la micropartícula aislada. En este sentido, las técnicas de identificación empleadas en la

presente Tesis Doctoral son dos: la estereomicroscopía y la espectroscopía de infrarrojo, una combinación de técnicas empleada desde el inicio de los estudios de microplásticos (Thompson *et al.*, 2004), y recomendada por Song *et al.* (2015) cuando se trata de analizar una gran cantidad de muestras.

3.4.2 Estereomicroscopía trinocular

La identificación y cuantificación de microplásticos es, a día de hoy, un tema desafiante y controvertido puesto que, como venimos diciendo, no existe un método estandarizado para ello. La principal y más simple herramienta para abordar el análisis de microplásticos es la identificación visual, mediante microscopio o estereomicroscopio (Sun *et al.*, 2019). A pesar de la necesidad de llevar a cabo una caracterización de los principales aspectos (morfología, tamaño y color) de las micropartículas, los análisis basados exclusivamente en el examen visual (Dris *et al.*, 2015; Talvitie *et al.*, 2015; Mason *et al.*, 2016; Michielssen *et al.*, 2016; Kay *et al.*, 2018) son insuficientes y cuentan con el riesgo de subestimar o sobreestimar a estos microcontaminantes (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012); de hecho, se ha podido estimar un error de hasta el 70% en la identificación únicamente visual frente al uso de la espectroscopía FTIR, error que aumenta cuando disminuye el tamaño de la partícula (Hidalgo-Ruz *et al.*, 2012).

Inicialmente, se pensó en la microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) como una técnica tradicional que permitiría la caracterización de la morfología de la superficie, así como, la determinación de la composición elemental de los polímeros, basada en la difracción y

reflexión de la radiación emitida desde la superficie del polímero (Eriksen *et al.*, 2013; Fries *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2019).

Sin embargo, la técnica SEM-EDX puede emplearse para chequear la composición atómica principal de los polímeros que previamente hayan sido identificados por análisis FTIR, del que después hablaremos, y no para medidas semi-cuantitativas (Vianello *et al.*, 2013). Además, la preparación de las muestras requiere recubrimiento con tetróxido de osmio (McCormick *et al.*, 2014) o con partículas de oro, con lavados posteriores con disoluciones de distintas concentraciones de etanol, lo que ralentiza la identificación de las micropartículas plásticas. El análisis directo sin recubrimiento también se ha llevado a cabo, aunque requiere su combinación con otras técnicas de determinación como el FTIR (Hanvey *et al.*, 2017).

Por todo ello, se optó por estereomicroscopía trinocular como técnica inicial para el análisis de la apariencia física de las micropartículas aisladas en el laboratorio en la fase anterior, todas ellas posibles microplásticos, en lo que se refiere a forma, tamaño y color, complementada con FTIR, uno de los métodos más populares y recomendado para la identificación de la composición polimérica de micropartículas en muestras de aguas residuales por su eficiencia, bajo coste, fiabilidad y facilidad de uso (Tagg *et al.*, 2015).

Se trabajó con un estereomicroscopio trinocular *Olympus SZ-61TR* (*Olympus Co.*, Tokio, Japón), que proporciona una gran calidad de imagen, con un ángulo de convergencia de 10° a una distancia de trabajo de 110 mm, y un rango de aplicación de entre 6,7 y 45 aumentos, dependiendo del tipo de micropartícula. El dispositivo, con iluminación LED, tiene acoplada una cámara digital *Leica MC190 HD* de alta resolución

con software para medida y procesado de imágenes *Leica Application Suite (LAS) 4.8.0* (*Microsystems Ltd.*, Heerbrugg, Suiza).

Este equipo permite la búsqueda de los posibles microplásticos extraídos de las muestras, aunque es importante destacar que siempre hay un elemento de subjetividad durante la identificación visual, por lo tanto, el examinador debe tener una buena formación práctica. En cualquier caso, y aunque todas y cada una de las partículas aisladas fue luego examinada por FTIR para confirmar que se trataba de un polímero plástico, se tuvieron en cuenta algunos de los criterios de visualización indicados por Norén (2007), especialmente para el caso de las microfibras, como fueron la ausencia de estructuras celulares u orgánicas visibles en el interior de la fibra, un grosor homogéneo y una ausencia de estrechamiento hacia los extremos, flexión tridimensional, es decir que no sean completamente rectas, lo que indicaría un origen biológico, y un color homogéneo.

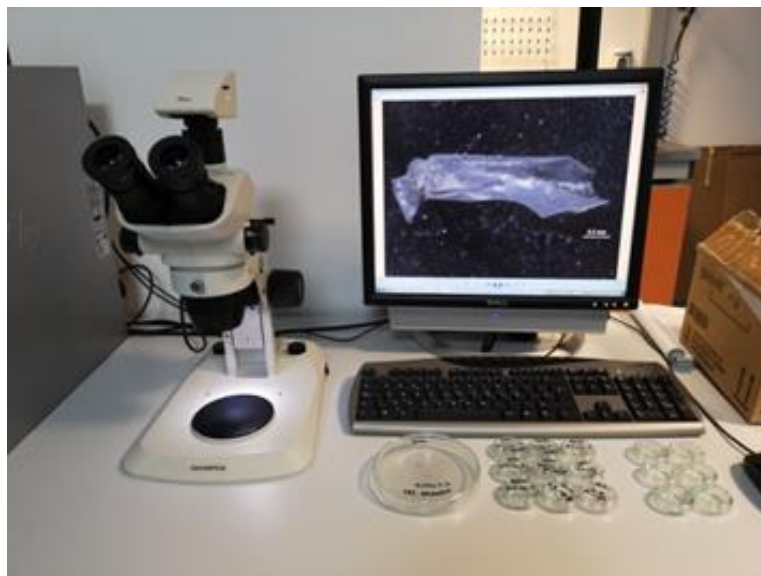


Figura 3.14. Estereomicroscopio trinocular del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

Las placas Petri (Figura 3.15) fueron revisadas bajo dos fondos, uno blanco y uno negro, para facilitar así la distinción de todas las tonalidades de las micropartículas, y se contó con la ayuda de una microespátula de acero inoxidable que, a diferencia de lo que ocurre con los microplásticos, es capaz de deshacer con una leve presión las partículas de grasas y almidones presentes, ayudando a la identificación (Carr *et al.*, 2016).

Una vez capturadas las imágenes correspondientes y medida cada micropartícula en sus ejes menor y mayor, se aislaban separadamente en placas Petri de 40 mm de diámetro, con la ayuda de unas micropinzas de disección de acero inoxidable, para su posterior identificación o no como polímero plástico mediante espectroscopía de infrarrojo.

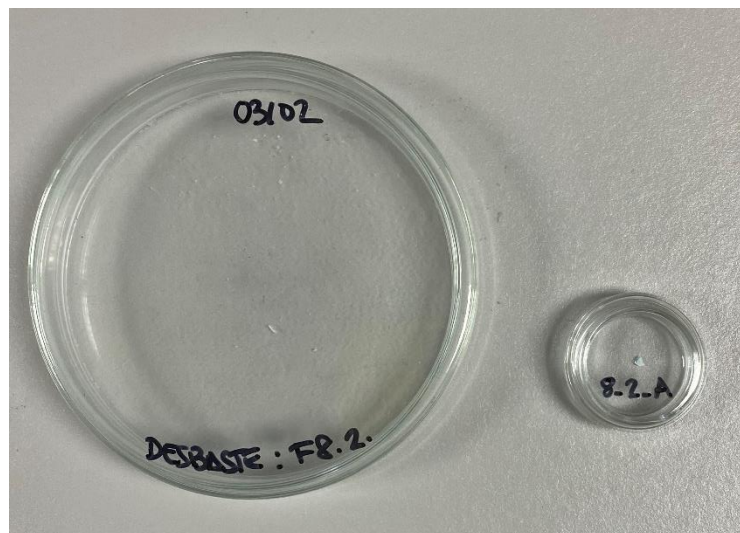


Figura 3.15. Placas Petri, de 120 mm y 40 mm de diámetro, con muestra y submuestra aislada, respectivamente.

3.4.3 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier

Esta técnica nos permitió identificar los grupos funcionales característicos de cada tipo de polímero. Los espectros se adquirieron con un dispositivo FTIR Fourier *Thermo Nicolet 5700* (*Thermo Nicolet Analytical Instruments*, Madison, WI, EEUU), equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y óptica KBr, un divisor de haz Ge / KBr y una fuente de infrarrojos de cerámica. El módulo de muestreo era un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante *Smart Orbit*. Los espectros recogidos fueron un promedio de 32 barridos con una resolución nominal de 16 cm^{-1} en el intervalo de 400 y 4000 cm^{-1} de longitud de onda (mid-IR), y se controlaban y evaluaban por medio del software OMNIC 9.0. (*Thermo Fisher Scientific Inc.*). El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo, con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida con fundición de aleación de aluminio bajo presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones. Asimismo, antes de cada muestra se realizó un espectro de fondo y en ningún caso fueron necesario correcciones (Andrade *et al.*, 2020).

Además de la referencia bibliográfica de Hummel (2002), la identificación de los polímeros se realizó mediante diferentes bibliotecas de referencia, que contienen los espectros de los polímeros más comunes, tal y como han hecho otros autores (Claessens *et al.*, 2011; Kovač Viršek *et al.*, 2016; Dyachenko *et al.*, 2017; Primpke *et al.*, 2017). Estas fueron:

- a) *Hummel Polymer and Additives*. Incluye 2.011 espectros infrarrojos de polímeros, disolventes, monómeros y compuestos orgánicos industriales. Los

espectros fueron recogidos por el profesor Dieter O. Hummel del Instituto de Química Física de la Universidad de Colonia (Alemania), un reconocido especialista en química de polímeros. Esta base de datos también se utiliza en otros manuscritos que se ocupan de la identificación de microplásticos (Hall *et al.*, 2015; Peng *et al.*, 2017).

b) *Polymer Additives and Plasticizers*. Esta biblioteca de *Thermo Scientific* (Reino Unido) cuenta con 1.799 espectros infrarrojos recogidos por el Dr. John Kokosa de *Chemir/Polytech Laboratories*.

c) *Sprouse Scientific Systems (SSS) Polymers by ATR Library*. Contiene 500 espectros de infrarrojo de monómeros, polímeros y aditivos de polímeros, reunidos por SSS empleando FTIR con accesorio ATR (*Attenuated Total Reflection*).

d) *Rubber Compounding Materials*. Esta biblioteca contiene los 350 espectros de los compuestos más comunes empleados en la fabricación de caucho y materiales relacionados,

En cuanto al porcentaje de coincidencia de los espectros de las bibliotecas de referencia consideradas con las muestras objeto de estudio, cabría indicar que hay diferentes umbrales según los distintos autores. Qiu *et al.* (2015) dan como buenos resultados de coincidencia del 47,50% entre el espectro de la biblioteca de referencia y el de la muestra. Peng *et al.* (2017), en su estudio de microplásticos en sedimentos, indican que seleccionan sólo porcentajes de coincidencia por encima del 70%, garantizando así la precisión en la identificación, y Hurley *et al.* (2018) hacen hincapié en la dificultad de

tener porcentajes elevados de coincidencia con microplásticos degradados procedentes de matrices complejas y ricas en materia orgánica, como es el caso de los microplásticos presentes en aguas residuales, asignando para ellos un índice de calidad no superior a 0,30 en una escala entre el 0 y el 1, lo que equivaldría a un 30%.

El criterio estándar que hemos seguido en esta Tesis Doctoral es el publicado por Frias *et al.* (2016), con un porcentaje de coincidencia superior al 70% entre la muestra y el espectro de referencia, examinando de forma individual los casos que quedaban por debajo de este porcentaje y rechazando cualquier muestra que no presentara picos correspondientes a material sintético identificable o por debajo del 30% de ajuste. La Figura 3.17 resume todo el proceso de toma de muestra, extracción y análisis de microplásticos en aguas residuales descrito en este Capítulo.



Figura 3.16. Espectrofotómetro infrarrojo “Thermo Nicolet 5700” del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

Finalizado el proceso de identificación, que permitió diferenciar entre microplásticos y el resto de partículas no poliméricas, se denominó micropartícula, microbasura (ML: *Micro litter*) o pequeña basura antropogénica (SAL: *Small Anthropogenic Litter*) (Michielssen *et al.*, 2016) al conjunto de todas las partículas aisladas, fueran o no microplásticos. La clasificación por tamaño de los MP se hizo en base a la definición propuesta por ECHA en 2019, que incluye material polimérico, con o sin aditivos, cuyas dimensiones oscilan entre 1 μm y 5 mm para el caso de microplásticos particulados (MPP), y entre 3 μm y 15 mm para las fibras (ECHA, 2019).

En referencia a la terminología empleada para nombrar cada forma encontrada en los MP, se optó por hablar de bead o microesférica (BD), para toda forma más o menos redondeada, fibra (FB), para toda forma alargada y delgada con una relación longitud-diámetro mayor o igual a 3, tal y como establecen ECHA (ECHA, 2019) y OMS (Gasperi *et al.*, 2018), film o película (FI), para formas delgadas y aplanadas, y fragmento (FR), para toda forma particulada e irregular. Así mismo, el conjunto de formas particuladas, es decir BD, FI y FR, se nombraron como microplásticos particulados (MPP). La cantidad de MP se expresó tanto en número total de partículas encontradas como en MP por unidad de volumen (l).

3.5 Análisis estadísticos

Los datos se trataron estadísticamente con el software SPSS (*Statistic Package for Social Sciences*) 26.0. El coeficiente de correlación de Pearson (r) se calculó entre diferentes parámetros para determinar en qué medida los valores de ambos parámetros se

correlacionaban linealmente. Además, la eficiencia en la eliminación de micropartículas y microplásticos entre las distintas etapas de tratamiento en las depuradoras se calculó mediante la prueba *t de Student (t-test)* de muestras emparejadas y el test de Diferencias Mínimas Significativas (*Fisher's LSD test*). Se emplearon también medias marginales estimadas para medidas repetidas en modelo lineal general (MLG), contrastándose hipótesis nulas sobre efectos en factores intra-sujetos, así como la prueba χ^2 (chi-cuadrado) para medir discrepancias entre una distribución observada y otra teórica. El rendimiento del ajuste, tanto para el MLG como para el análisis de la varianza (ANOVA), se realizó mediante la distribución de probabilidad *F de Snedecor (F-test)*. Todos los parámetros estadísticos se calcularon a un nivel de confianza igual o superior al 95% ($p < 0,05$).

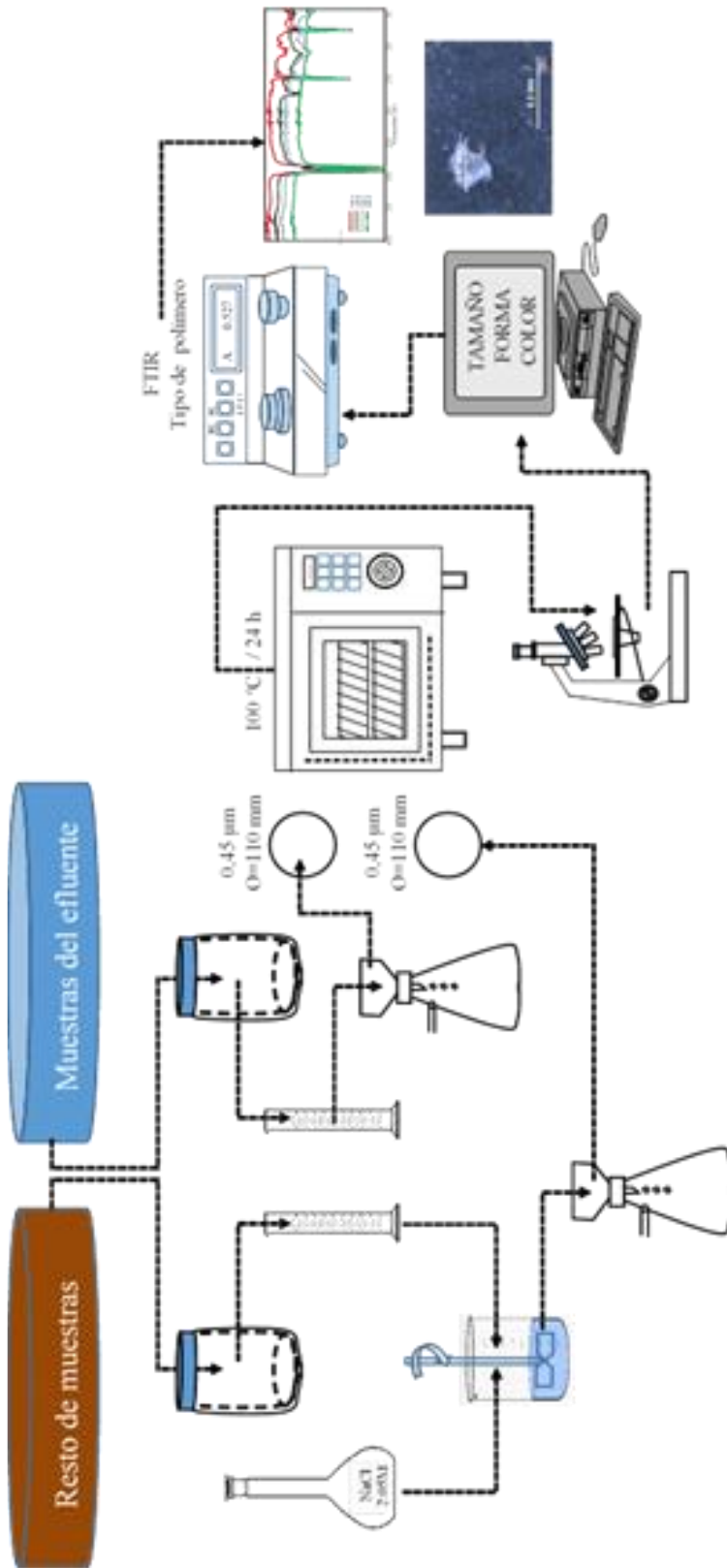


Figura 3. 17. Resumen gráfico del tratamiento realizado a las muestras de EDAR del estudio para la extracción y análisis de microplásticos.

CAPÍTULO 4.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de las diferentes disoluciones empleadas en la extracción de microplásticos del agua residual

4.1.1 Disoluciones de cloruro de sodio

Teniendo en cuenta todo lo descrito en Materiales y Métodos, y conociendo que entre el 80% y el 100% de microplásticos podrían obtenerse mediante la combinación de una disolución salina y agitación simple (Fries *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2018a), se optó por un método de separación por densidad, que además cumple con las premisas de ser sencillo, económico y de bajo impacto medioambiental.

El uso de la disolución concentrada de 120 g/l de NaCl cuenta con grandes ventajas, puesto que el cloruro de sodio es una sal barata de adquirir, ampliamente disponible y respetuosa con el medio ambiente (Crawford y Quinn, 2017). Sin embargo, la densidad de esta disolución igual a 1,08 g/ml podría causar dificultades para la flotación de los polímeros más densos. Por ello, se probaron otras dos concentraciones de esta misma sal: 250 g/l ($\rho = 1,15$ g/ml) y 357 g/l ($\rho = 1,20$ g/ml), siendo esta última la de máxima solubilidad en agua a 25°C. Dichos ensayos se realizaron para muestras de la EDAR ECB, en los tres puntos de muestreo más afectados por la presencia de materia orgánica, que son DBT, PCL y BRT.

Para la disolución de 250 g/l se obtuvo una mayor concentración promedio de micropartículas ($3,90 \pm 0,60$ ML/l) y microplásticos ($2,89 \pm 0,48$ MP/l) que para la disolución concentrada de 120 g/l, con valores medios para esta última de $3,58 \pm 1,57$ ML/l y $1,17 \pm 0,58$ MP/l, respectivamente. Sin embargo, ninguna de las dos medias mostró diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,037; $p = 0,857$ para ML y F -test =

5,186; $p = 0,085$ para MP). Las formas de los microplásticos fueron las mismas para ambas disoluciones: fibras, fragmentos y film, y aunque en las muestras procesadas con NaCl de 250 g/l aparecieron en mayor concentración, no hubo en ninguno de los casos diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,006; $p = 0,944$ para FB; F -test = 2,346; $p = 0,200$ para FR y F -test = 5,986; $p = 0,071$ para FI). En cuanto a los tipos de polímeros, con ambas disoluciones estuvo presente el LDPE, aunque no se observaron diferencias estadísticamente significativas para sus respectivas concentraciones (F -test = 0,121; $p = 0,745$). Tras evaluar estos resultados, se decidió descartar la disolución de NaCl de 250 g/l como medio de extracción de microplásticos del agua residual, ya que no resultó ser más eficaz y sí hacía al procedimiento menos eficiente.

El estudio con la disolución saturada de cloruro de sodio (357 g/l), también dio como resultado una mayor concentración media para microbasura ($4,15 \pm 1,22$ ML/l) y microplásticos ($2,51 \pm 0,83$ MP/l) en comparación con la disolución de 120 g/l, aunque en ningún caso aparecieron diferencias estadísticamente significativas (F -test = 1,926; $p = 0,237$ para ML y F -test = 0,714; $p = 0,446$ para MP). La concentración media de fibras aisladas de las muestras fue superior con el uso de la disolución concentrada de 120 g/l ($0,54 \pm 1,22$ FB/l) que con la de 357 g/l ($0,19 \pm 0,19$ FB/l), mientras que la concentración media de MPP, con forma de película o film, fue 10 veces superior cuando se trabajó con la disolución saturada (357 g/l) ($1,74 \pm 0,66$ FI/l) que con la de 120 g/l ($0,18 \pm 0,18$ FI/l). Pese a todo, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas para ninguna de las formas (F -test = 0,377; $p = 0,573$ para FB y F -test = 5,159; $p = 0,086$ para FI). El polímero más aislado fue de nuevo el LDPE, pero tampoco se observaron diferencias con significación estadística entre sus concentraciones (F -test = 3,581; $p = 0,131$). Tampoco se identificó ningún polímero de densidad superior a la marcada por la disolución de 120 g/l.

Por todo ello, y como en el caso anterior, se concluyó que el proceso de extracción de microplásticos no se veía favorecido por una mayor concentración de la sal NaCl, por lo que de nuevo se descartó una concentración superior a la de 120 g/l. Estos mismos resultados han sido obtenidos por otros autores en estudios similares de análisis de microplásticos en distintos medios, que finalmente han empleado la disolución de 120 g/l como la idónea para la metodología de extracción por densidad (Vianello *et al.*, 2013; Karthik *et al.*, 2018; Piñon-Colin *et al.*, 2018; De-la-Torre *et al.*, 2020; Robin *et al.*, 2020).

4.1.2 Disoluciones de yoduro de potasio

Con el objetivo de recuperar microplásticos de mayor densidad contenidos en las muestras, autores como Claessens *et al.* (2013) emplearon una disolución de yoduro de sodio (NaI) ($\rho = 1-1,84$ g/ml) para la extracción en sedimentos, y otros como Liebezeit y Dubaish (2012) y Mintenig *et al.* (2017) trabajaron con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) ($\rho = 1-1,81$ g/ml) para la extracción de microplásticos en arena de playa y en EDAR, respectivamente. La extracción con yoduro de sodio es un procedimiento más caro que el llevado a cabo con NaCl, e implica la manipulación de una sustancia dañina para el medio ambiente, que ha demostrado tener un efecto agudo directo sobre células tiroideas humanas (Many *et al.*, 1992). Además, existe la dificultad añadida del aislamiento de los posibles microplásticos cuando el papel de filtro se oscurece (Quinn *et al.*, 2017). En el caso del cloruro de zinc, a pesar de ser costoso y complejo en cuanto a las consecuencias de un manejo incorrecto (Okoffo *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2019), fue utilizado dentro de una técnica conocida como separador de sedimentos de plástico de Munich (MPSS) (Imhof *et al.*, 2012).

En la presente Tesis Doctoral, y con el objetivo de averiguar las ventajas que podría tener la extracción de MP mediante otra sal diferente al NaCl, se hicieron ensayos con yoduro de potasio (KI). Como se ha mencionado en Materiales y Métodos, las concentraciones de KI utilizadas fueron de 120 g/l ($\rho = 1,08$ g/ml), 220 g/l ($\rho = 1,15$ g/ml) y 500 g/l ($\rho = 1,34$ g/ml), y los ensayos se llevaron a cabo de nuevo en los tres puntos de muestreo de la EDAR ECB que requieren extracción por densidad; es decir, DBT, PCL y BRT.

El valor medio de microbasura extraída mediante todas las disoluciones de NaCl, independientemente de su concentración, ($3,55 \pm 0,49$ ML/l) fue ligeramente superior al de ML extraída con todas las disoluciones de KI ($3,36 \pm 0,62$ ML/l), siendo superior la concentración media de microplásticos para las extracciones con KI ($2,49 \pm 0,44$ MP/l) respecto a las realizadas con NaCl ($2,35 \pm 0,35$ MP/l). En cualquier caso, en ninguno de los dos valores medios se encontraron diferencias con significación estadística (F -test = 0,052; $p = 0,821$ para ML y F -test = 0,055; $p = 0,817$ para MP).

No se presentaron tampoco diferencias estadísticamente significativas entre las tres disoluciones de KI empleadas, ni para ML (F -test = 0,535; $p = 0,608$) ni para MP (F -test = 0,490; $p = 0,632$), y el estudio comparativo entre las dos sales con la misma concentración (120 g/l), mostró una mayor capacidad de extracción, tanto de ML como de MP, para KI que para NaCl, aunque en ninguno de los casos con diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,490; $p = 0,494$ para ML y F -test = 0,686; $p = 0,420$ para MP). Tanto la concentración media de fibras como la de formas particuladas de microplásticos fueron superiores en las muestras extraídas con KI de 120 g/l que en las extraídas con NaCl de 120 g/l, aunque tampoco se mostraron diferencias con significación estadística ($0,25 \pm 0,13$ FB/l para NaCl 120 g/l versus $1,00 \pm 0,33$ FB/l para KI 120 g/l – F -test = 3,989; $p = 0,063$ y 1,97

$\pm 0,48$ MPP/l para NaCl 120 g/L *versus* $2,34 \pm 0,34$ MPP/l para KI 120 g/l – *F-test* = 0,068; *p* = 0,797). En cuanto a los polímeros identificados, tampoco aparecieron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones medias de los dos más comunes: LDPE y HDPE (*F-test* = 0,980; *p* = 0,337 para LDPE y *F-test* = 0,020; *p* = 0,890 para HDPE).

La Tabla 4.1 muestra los valores medios y el análisis de la varianza para los pares formados por las dos disoluciones de KI de 220 g/l y 500 g/l *versus* la disolución de 120 g/l de NaCl. Con la disolución de 220 g/l de KI, las concentraciones promedio de ML ($2,93 \pm 0,85$ ML/l) y MP ($2,16 \pm 0,49$ MP/l) fueron inferiores a las obtenidas con la disolución de NaCl, aunque en ninguno de los dos casos se observaron diferencias estadísticamente significativas (*F-test* = 0,141; *p* = 0,711 para ML y *F-test* = 0,006; *p* = 0,937 para MP). Tampoco se observaron diferencias con significación estadística para FB y MPP en las concentraciones medias de los tres polímeros aislados con mayor frecuencia; LDPE, HDPE y PP, tal y como muestra la Tabla 4.1.

En cuanto a los resultados de las extracciones realizadas con la disolución de 500 g/l de KI, se observaron unos valores medios menores de ML y FB, y mayores de MP y MPP, aunque en ningún caso con diferencias estadísticamente significativas (Tabla 4.1). Tampoco se mostraron diferencias en los principales tipos de polímeros aislados, ni las extracciones con la disolución de 500 g/l de KI reportaron polímeros de mayor densidad. Los resultados de nuevo corroboran el uso del NaCl de 120 g/l como disolución óptima para el estudio estandarizado de muestras de agua residual de depuradora, de forma sencilla y eficiente.

Tabla 4.1. Concentraciones (media \pm error estándar) de distintos parámetros y análisis de la varianza para las distintas disoluciones empleadas.

Concentraciones (ítems/l) y ANOVA	Disoluciones		
	220 g/l KI	120 g/l NaCl	500 g/l KI
Microbasura (ML)	2,93 \pm 0,85	3,37 \pm 0,64	3,33 \pm 2,00
<i>F-test (p)</i>	0,141 (0,711)	0,00 (0,985)	
Microplásticos (MP)	2,16 \pm 0,49	2,22 \pm 0,46	2,67 \pm 2,00
<i>F-test (p)</i>	0,006 (0,937)	0,097 (0,759)	
Fibras (FB)	0,11 \pm 0,11	0,25 \pm 0,13	-
<i>F-test (p)</i>	0,396 (0,536)	0,465 (0,505)	
Microplásticos particulados (MPP)	2,04 \pm 0,51	1,97 \pm 0,48	2,67 \pm 2,00
<i>F-test (p)</i>	0,007 (0,933)	0,221 (0,645)	
LDPE	1,27 \pm 0,49	1,08 \pm 0,32	0,67 \pm 0,13
<i>F-test (p)</i>	0,101 (0,754)	0,195 (0,665)	
HDPE	0,45 \pm 0,22	0,41 \pm 0,18	1,00 \pm 0,13
<i>F-test (p)</i>	0,011 (0,916)	1,006 (0,331)	
PP	0,22 \pm 0,14	0,29 \pm 0,15	0,67 \pm 0,13
<i>F-test (p)</i>	0,076 (0,785)	0,666 (0,426)	

4.1.3 Extracciones sucesivas

Tras los resultados obtenidos y una vez estandarizado el uso de la disolución concentrada de 120 g/l de NaCl para la extracción de microplásticos en las muestras de agua residual, se estudió la metodología de extracciones sucesivas, con objeto de averiguar si este proceso mejoraba la eficiencia del proceso de aislamiento de MP. A pesar de que la mayoría de los trabajos de investigación realizan una única extracción, algunos autores, como Thompson *et*

al. (2004), que también emplean una disolución de NaCl en sus estudios, encontraron que la eficiencia de extracción de microplásticos de polietileno era de un 61% para la primera extracción, 83% para la segunda y 93% para la tercera, y Besley *et al.* (2017), en muestras de arena de playa, encontraron que el porcentaje de extracción de MP aumentaba desde la primera extracción (30,2%), a la segunda (62,8%), a la tercera (83,0%) y a la cuarta (93,3%). Hidalgo-Ruz *et al.* (2012) recomiendan la repetición de la extracción por densidad, si se quieren obtener resultados más reproducibles, y Mathalon y Hill (2014) indicaron que la mayoría de los microplásticos se aislaban en la primera extracción. Para nuestro estudio, se realizaron tres extracciones sucesivas sobre una muestra tomada un mismo día en los tres puntos de la EDAR ECB, nombrados como DBT, PCL y BRT.

Los resultados globales de todo el estudio de extracciones sucesivas mostraron que el número de microplásticos extraídos disminuía progresivamente para cada una de las extracciones, siendo los valores medios para todas las muestras de $1,52 \pm 0,63$ MP para la primera extracción, $0,70 \pm 0,39$ MP para la segunda y $0,57 \pm 0,24$ MP para la tercera de las extracciones. Por tanto, el número de microplásticos acumulados aumentaba por término medio en un 46,01% entre la primera y la segunda extracción, y un 25,67% entre la segunda y la tercera, lo que suponía unos valores medios en concentración de $1,51 \pm 0,63$ MP/l; $0,70 \pm 0,39$ MP/l y $0,57 \pm 0,24$ MP/l para la primera, segunda y tercera extracción, respectivamente, sin que se presentaran diferencias estadísticamente significativas entre ellas (F -test = 1,301; p = 0,297). En datos de acumulación, las concentraciones medias de MP fueron de $1,52 \pm 0,63$ MP/l para la primera extracción, $2,21 \pm 0,98$ MP/l para la segunda y $2,79 \pm 1,08$ MP/l para la tercera, no existiendo tampoco diferencias con significación estadística en los datos acumulados (F -test = 0,480; p = 0,626). Además, el tamaño medio del microplástico extraído fue de $1,65 \pm 0,87$ mm en la primera extracción, $0,59 \pm 0,12$ mm

en la segunda y $2,08 \pm 1,30$ mm para la tercera, sin diferencias con significación estadística entre ellos ($F\text{-test} = 0,510$; $p = 0,606$).

Cuando el análisis se llevó a cabo para cada tipo de muestra; DBT, PCL y BRT, los resultados fueron similares. Las extracciones sucesivas realizadas en las muestras DBT mostraron un incremento en la concentración media de microplásticos del 50,94% entre la primera y la segunda extracción, y del 33,76% entre la segunda y la tercera, tal y como se recoge en la Figura 4.1, con concentraciones acumuladas de $0,63 \pm 0,01$ MP/l en la primera extracción, $0,96 \pm 0,33$ MP/l después de la segunda y $1,28 \pm 0,66$ MP/l tras la tercera, aunque sin diferencias estadísticamente significativas ($F\text{-test} = 0,574$; $p = 0,615$). En cuanto a polímeros extraídos y formas, tampoco se observaron diferencias con significación estadística, excepto para la forma film, que se obtenía completamente en la primera extracción, y no aparecía ni en la segunda ni en la tercera ($F\text{-test} = 2.760,827$; $p = 0,000$). La menor densidad de esta forma de microplástico podría explicar este resultado.

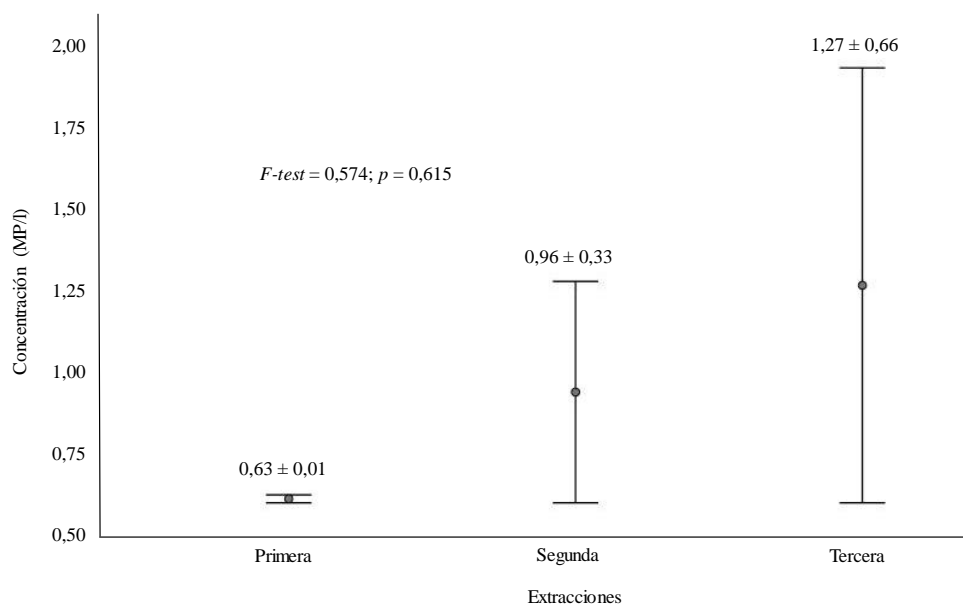


Figura 4.1. Concentración de MP (media \pm error estándar) en DBT después de 3 extracciones sucesivas.

Con las extracciones sucesivas llevadas a cabo en las muestras tomadas del decantador primario se obtuvieron similares resultados, con un incremento del 34,29% entre la primera y la segunda extracción y del 148,95%, entre la segunda y la tercera, tal y como se muestra en la Figura 4.2, pero sin apreciarse diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,566; p = 0,619). Para las diferentes formas, tamaños y tipos de polímeros tampoco se observaron diferencias estadísticamente significativas.

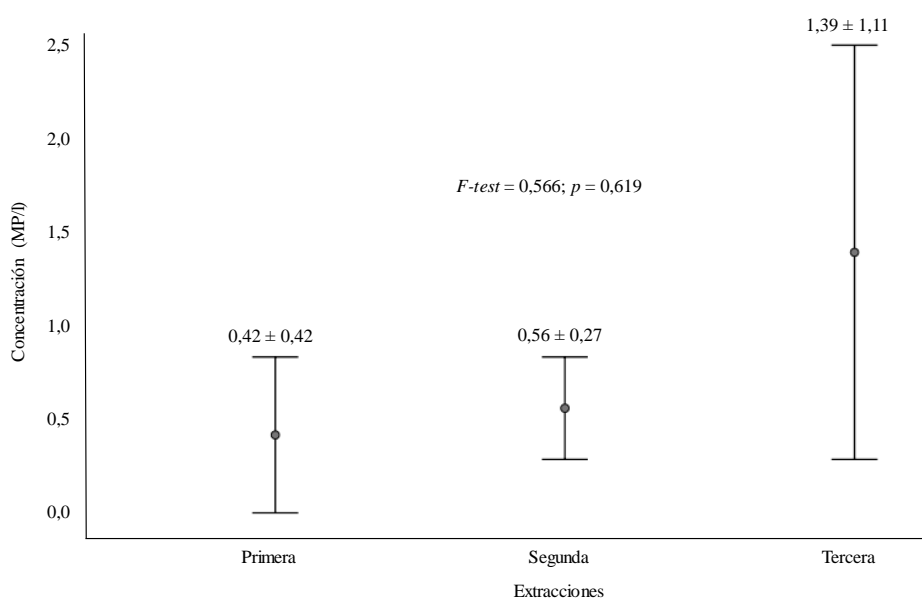


Figura 4.2. Concentración de MP (media \pm error estándar) en PCL después de 3 extracciones sucesivas.

Para las muestras tomadas en el biorreactor, el valor medio acumulado de microplásticos extraídos se muestra en la Figura 4.3, con incrementos medios del 46,43% entre la primera y la segunda extracción, y del 13,42% entre la segunda y la tercera, sin diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,317; p = 0,740). Por todo esto, no se implantaron las extracciones sucesivas en la metodología de extracción de la presente Tesis.

4.2 Recuento de microplásticos en las aguas residuales

4.2.1 Consideraciones generales: micropartículas y microplásticos

Se han aislado un total de 3.215 micropartículas que, tras el proceso de visualización y fotografiado, fueron analizadas mediante FTIR para su identificación o no como polímeros plásticos. De esta manera, hemos tratado de excluir falsos positivos de MP en el recuento, debido a la gran dificultad que presenta la exclusiva distinción visual entre micropartículas de naturaleza orgánica o inorgánica, y microplásticos (Estahbanati y Fahrenfeld, 2016; Li *et al.*, 2018a).

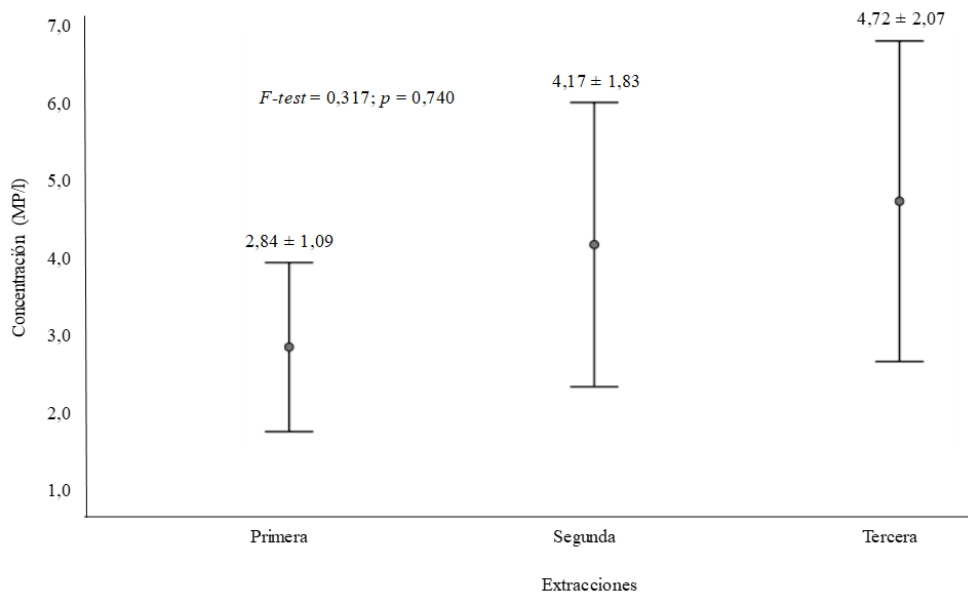


Figura 4.3. Concentración de MP (media \pm error estándar) en BRT después de 3 extracciones sucesivas.

Las técnicas espectroscópicas suponen un valor añadido al análisis, ya que aportan información adicional sobre la composición de la micropartícula, tras su preselección visual en el estereomicroscopio. Además, las bibliotecas de referencias empleadas en la identificación de los polímeros plásticos también permitieron encontrar aditivos plásticos unidos a dichos polímeros. La Tabla 4.2 muestra la distribución del número de ML y MP, así como los valores medios, a lo largo de todos y cada uno de los puntos de muestreo estudiados. Las ML no plásticas las constituyeron, entre otras, fibras de algodón, con sección transversal aplanada, fibras blancas o transparentes de celulosa procedentes del papel higiénico, principalmente en DBT, así como granos de arena, fragmentos de vidrio, estearatos y aceites esenciales solidificados, seguramente debido a restos de jabones, detergentes, aditivos de alimentos o pintura (Ziajahromi *et al.*, 2017; Zou *et al.*, 2020; Ziajahromi *et al.*, 2021), y distintos silicatos, carbonatos y sulfatos, que pueden proceder, entre otras fuentes, de la abrasión del cemento, desgaste de neumáticos y frenos, del propio suelo o de las zonas agrícolas que rodean a las EDAR (Sommer *et al.*, 2018). La Figura 4.4 muestra ejemplos de ML identificadas como no plásticas en las muestras estudiadas que, comparadas con las del Anexo V, se observa la gran similitud que presentan con los MP.

De entre todas las ML aisladas, 2.071 resultaron ser MP, lo que supone un 64,42% del total encontrado. Talvitie *et al.* (2017b) encontraron que un 70% de la microbasura en el agua de entrada a una EDAR de Helsinki eran fibras sintéticas. Por su parte, Gies *et al.* (2018), en su estudio de aguas residuales correspondientes a una EDAR en Vancouver (Canadá), confirmaron que solamente el 32,4% de las micropartículas aisladas eran realmente polímeros plásticos, y Long *et al.* (2019) describen un 62,68% de MP en 7 EDAR de China.

Tabla 4.2. Distribución del número y valores medios (media \pm error estándar) de micropartículas (ML) y microplásticos (MP) para cada punto de muestreo analizado.

		ECB	AGL	MMS	ALJ
DBT	ML	628 (11,21 \pm 1,14)	435 (24,17 \pm 5,80)	237 (19,75 \pm 5,87)	219 (15,64 \pm 1,90)
	MP	304 (5,43 \pm 0,93)	341 (18,94 \pm 5,33)	189 (15,75 \pm 5,73)	161 (11,50 \pm 2,03)
PCL	ML	565 (9,91 \pm 1,60)	-	-	-
	MP	345 (6,05 \pm 1,33)	-	-	-
BRT	ML	572 (9,38 \pm 0,99)	-	-	-
	MP	408 (6,69 \pm 0,81)	-	-	-
EFF	ML	200 (3,13 \pm 0,42)	-	68 (5,67 \pm 1,48)	100 (7,14 \pm 1,39)
	MP	61 (0,95 \pm 0,17)	-	55 (4,58 \pm 1,29)	70 (5,00 \pm 0,96)
MBR	ML	-	81 (4,76 \pm 0,84)	-	-
	MP	-	61 (3,59 \pm 0,80)	-	-
RSF	ML	-	110 (6,11 \pm 1,48)	-	-
	MP	-	76 (4,22 \pm 1,17)	-	-

DBT: Desbaste; PCL: Decantador primario; BRT: Reactor biológico; EFF: Efluente; MBR: Biorreactor de membrana; RSF: Filtros rápidos de arena; ML: Micropartículas; MP: Microplásticos.

En cualquier caso, existe una dificultad añadida en la concordancia de los espectros obtenidos con los de las bibliotecas de referencia, y se debe, además del tamaño extremadamente pequeño de las micropartículas, al recubrimiento de su superficie con materia orgánica, a la degradación sufrida a lo largo de su tránsito por la depuradora o a los tratamientos térmicos a los que se someten las muestras en su preparación (Murphy *et al.*,

2016; Talvitie *et al.*, 2017b). Además, existe el hecho de que muchos polímeros plásticos son mezclas de polímeros y copolímeros, que dificultan la correcta identificación, junto con la presencia aditivos, como colorantes, retardantes de llama, plastificantes, etc. (Lenz *et al.*, 2015). Por ejemplo, es muy común el uso de antioxidantes en polímeros tales como PP y PS (Pittura *et al.*, 2021). El Anexo VI muestra los espectros de distintos MP aislados y sus polímeros de referencia.

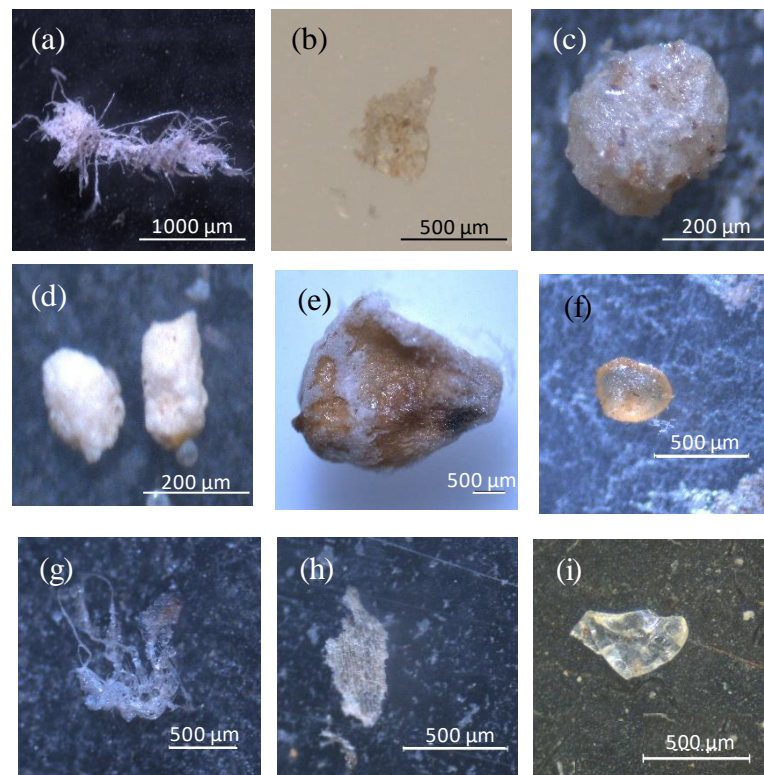


Figura 4.4. Micropartículas no plásticas encontradas en las muestras de agua residual analizadas: (a) celulosa (ECB-EFF-29.SEP.2016); (b) silicato (ECB-BRT-14.FEB.2017); (c) resto de jabón (ECB-DBT-04.JUL.2017); (d) carbonato de calcio (ECB-EFF-03.MAY.2017); (e) cartón (ECB-BRT-02.OCT.2017); (f) estearato de calcio (ALJ-DBT-19.DIC.2019); (g) celulosa (ALJ-DBT-01.AGO.2019); (h) cartón (ALJ-DBT-20.FEB.2020); (i) silicato (ALJ-EFF-20.FEB.2020).

En esta Tesis Doctoral, un 35,89% de las micropartículas quedaron sin identificar, por alguno de los motivos anteriormente expuestos, aunque la dificultad en la identificación fue especialmente notable en el caso de las fibras. Para ellas, se hizo uso de la experiencia práctica, así como de criterios previamente establecidos. Magnusson y Norén (2014) indican que las fibras sintéticas se caracterizan por su rigidez y refringencia bajo el microscopio, con simetría redonda en su sección transversal. Las fibras de celulosa, en cambio, son delgadas, se presentan generalmente enrolladas y sin brillo (Murphy *et al.*, 2016; Dyachenko *et al.*, 2017). Song *et al.* (2015) destacan en ellas la ausencia de estructuras celulares, con un espesor homogéneo y consistente, y sin ahusamiento o estrechamiento hacia los extremos. Además, pueden doblarse en sus tres dimensiones, y son claras y de color homogéneo. Estahbanati y Fahrenfeld (2016) dejan fuera de sus análisis cuantitativos de MP en agua residual a las fibras, por su dificultad de un recuento preciso, y Mintenig *et al.* (2019) no identifican el polímero que constituye las fibras que encuentran.

Los recuentos globales para las distintas depuradoras estudiadas fueron de: 1.118 MP (53,98%) en la EDAR ECB, 478 MP (23,08%) en la EDAR AGL, 244 MP (11,78%) en la EDAR MMS y 231 MP (11,16%) en la EDAR ALJ. Los valores medios de ML para las cuatro EDAR fueron de: $8,26 \pm 0,58$ ML para la EDAR ECB, $11,81 \pm 2,36$ ML para la EDAR AGL, $12,71 \pm 3,31$ ML para la EDAR MMS y $11,39 \pm 1,42$ ML para la EDAR ALJ, mostrándose diferencias con significación estadística entre ellas (F -test = 2,685; $p = 0,047$). La comparación por pares de medias dio diferencias mínimas significativas entre la EDAR ECB y EDAR AGL (*Fisher's LSD test*; $p = 0,036$), las dos de las que más muestras se tomaron.

Para los recuentos de MP, los valores medios fueron de: $4,70 \pm 0,46$ MP para la EDAR ECB, $9,02 \pm 2,09$ MP para la EDAR AGL, $10,17 \pm 3,10$ MP para la EDAR MMS y $8,25 \pm 1,27$ MP para la EDAR ALJ. Para estos también se presentaron diferencias estadísticamente significativas (F -test = 5,347; $p = 0,001$), que se sustanciaron entre la EDAR ECB y EDAR AGL (F isher's LSD test; $p = 0,003$) y la EDAR ECB con la EDAR MMS (F isher's LSD test; $p = 0,007$). Sin embargo, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los valores medios de concentración de microplásticos para cada una de las 4 EDAR estudiadas (F -test = 0,800; $p = 0,495$), siendo estos de: $1,72 \pm 0,16$ MP/l para la EDAR ECB, $2,15 \pm 0,42$ MP/l para la EDAR AGL, $2,41 \pm 0,67$ MP/l para la EDAR MMS y $1,86 \pm 0,32$ MP/l para la EDAR ALJ. La Tabla 4.3 muestra los valores medios de concentración de microplásticos en cada uno de los puntos muestreados de las depuradoras. A diferencia de los anteriores, y como era lógico esperar, para estos sí se presentaron diferencias con significación estadística (F -test = 7,141; $p = 0,000$).

A pesar de los diferentes valores de concentración de entrada a las depuradoras, tanto de ML como de MP, no se observaron diferencias con significación estadística para ninguno de los dos casos: F -test = 1,071; $p = 0,365$ para las concentraciones de ML y F -test = 2,299; $p = 0,082$ para las de MP. Estos resultados nos indican que, a pesar de la distinta situación de las 4 depuradoras y del entorno que las rodea, no hay diferencias en la concentración de ML y MP en el agua residual de entrada. En cualquier caso, el menor valor medio de concentración de ML para EDAR ALJ puede deberse al conjunto de rejillas de 50 mm y 12 mm de luz de paso, y al tamiz autolimpiante de 3 mm, situados antes del desarenado-desengrasado, con mayor capacidad para retener gruesos y finos que en el resto de depuradoras. Tampoco se presentaron diferencias con el número de habitantes equivalentes de cada depuradora, tal y como también obtuvieron Mintenig *et al.* (2017) en su estudio de

12 EDAR de baja Sajonia (Alemania). La contaminación por microplásticos es ubicua y universal, sin que sea posible establecer diferencias por concentración en zonas con hábitos y costumbres similares.

Tabla 4.3. Distribución de la concentración (media \pm error estándar) de micropartículas (ML/l) y microplásticos (MP/l) para cada punto de muestreo analizado.

		ECB	AGL	MMS	ALJ
DBT	ML	7,37 \pm 1,28	5,71 \pm 1,14	4,70 \pm 1,24	3,77 \pm 0,48
	MP	2,33 \pm 0,35	4,38 \pm 1,00	3,72 \pm 1,21	2,75 \pm 0,49
PCL	ML	6,29 \pm 1,31	-	-	-
	MP	2,44 \pm 0,48	-	-	-
BRT	ML	2,98 \pm 0,29	-	-	-
	MP	2,03 \pm 0,23	-	-	-
EFF	ML	0,85 \pm 0,11	-	1,37 \pm 0,38	1,44 \pm 0,47
	MP	0,25 \pm 0,04	-	1,11 \pm 0,32	0,98 \pm 0,27
MBR	ML	-	1,21 \pm 0,22	-	-
	MP	-	0,92 \pm 0,21	-	-
RSF	ML	-	1,54 \pm 0,35	-	-
	MP	-	1,08 \pm 0,28	-	-

DBT: Desbaste; PCL: Decantador primario; BRT: Reactor biológico; EFF: Efluente; MBR: Biorreactor de membrana; RSF: Filtros rápidos de arena; ML: Micropartículas; MP: Microplásticos.

La concentración media en DBT para las 4 depuradoras fue de $2,93 \pm 0,31$ MP/l, similar al establecido por Magni *et al.* (2019) en una EDAR italiana ($2,5 \pm 0,3$ MP/l), aunque inferior al de otras depuradoras: $15,7 \pm 5,2$ MP/l en Reino Unido (Murphy *et al.*, 2016);

31,1± 6,7 MP/l en Canadá (Gies *et al.*, 2018) o 57,6 ± 12,4 MP/l en Finlandia (Lares *et al.*, 2018). En general, las concentraciones encontradas en la bibliografía varían enormemente, entre 1-3.160 MP/l para la entrada y 0,0007-6.735 MP/l a la salida (Lares *et al.*, 2018; Gatidou *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2019; Zou *et al.*, 2020). Los distintos hábitos de vida, condiciones climáticas y estacionales, así como el empleo de alcantarillados unitarios o separativos pueden contribuir a esta variabilidad. Por supuesto, también es importante tener en cuenta los diferentes métodos de captura y detección de los MP empleados, por lo que es necesario un protocolo estandarizado para la monitorización de MP en depuradoras, así como uniformidad en las unidades de medida para poder efectuar comparaciones seguras (Frias y Nash, 2019; Freeman *et al.*, 2020).

Para la EDAR ECB, se observó que a pesar de que la concentración media de ML disminuía en un 14,60% entre DBT y PCL, pasando de 7,37 ± 1,28 ML/l a 6,29 ± 1,30 ML/l, no fue así para el caso de los microplásticos, que presentaron un leve incremento del 4,80% entre DBT y PCL, tal y como se muestra en la Figura 4.5. Con posterioridad, cuando se hable de las distintas formas de los microplásticos en el agua residual, abordaremos de nuevo este tema, aunque ya ha sido descrito por otros autores. El porcentaje de MP respecto a ML en cada uno de los 4 puntos de muestreo de la EDAR ECB fue de 31,66% (DBT), 38,85% (PCL), 70,62% (BRT) y 29,86% (EFF). Estos porcentajes varían según autores, en un rango del 10% al 78% (Ziajahromi *et al.*, 2017). Las concentraciones medias de MP disminuyeron a partir del PCL, tal y como se observa en la Tabla 4.3, suponiendo unos porcentajes medios de eliminación del 16,90% entre PCL y BRT, y del 87,58% entre BRT y EFF, lo que implica un porcentaje de eliminación global para esta EDAR del 89,18%, de forma estadísticamente significativa ($F\text{-test} = 11,718$; $p = 0,000$). Se observa, por una parte, la importancia de los procesos físicos en la eliminación de MP durante el tratamiento primario (Long *et al.*, 2019),

cuya separación por medio de sedimentación por gravedad en el fango primario puede verse favorecida por la presencia de sólidos, como se comentará más adelante. Por otra parte, los flóculos de fango y las sustancias poliméricas extracelulares favorecerían la retención de MP en el reactor biológico, existiendo también la posibilidad de ser ingeridos por protozoos y metazoos que habitan en el fango activado (Sun *et al.*, 2019). Talvitie *et al.* (2015) también observan una menor proporción de MP eliminados en la sedimentación primaria, frente a un porcentaje superior en el reactor biológico.

En el caso de la EDAR AGL, se aislaron un total de 626 micropartículas de todas las muestras de agua residual, con una concentración media de $2,85 \pm 0,49$ ML/l, y valores mínimo y máximo correspondientes a 0 y 19,37 ML/l para DBT, 0 y 2,67 ML/l para la salida del agua tras MBR, y 0 y 5,28 ML/l para la salida tras RSF. Las concentraciones medias fueron de $5,71 \pm 1,14$ ML/l, $1,21 \pm 0,22$ ML/l y $1,54 \pm 0,35$ ML/l para DBT, MBR y RSF, respectivamente, observándose entre ellas diferencias con significación estadística (F -test = 12,486; $p = 0,000$). De todas estas micropartículas aisladas, 478 resultaron ser MP, tras los análisis con FTIR, lo que supone un 76,36%, y una concentración media de $2,15 \pm 0,42$ MP/l. Se observaron diferencias con significación estadística para las concentraciones medias de MP en DBT ($4,38 \pm 1,00$ MP/l), MBR ($0,92 \pm 0,21$ MP/l) y RSF ($1,08 \pm 0,28$ MP/l) (F -test = 9,953; $p = 0,000$) (Figura 4.5), lo que indicaba una clara eliminación de MP debido a cualquiera de las dos tecnologías avanzadas de depuración. La concentración media encontrada en DBT fue menor que la publicada por otros autores en depuradoras de Canadá ($31,1 \pm 6,7$ MP/l) (Gies *et al.*, 2018) o China ($79,9 \pm 9,3$ MP/l) (Liu *et al.*, 2019b); ($12,03 \pm 1,29$ MP/l) (Yang *et al.*, 2019).

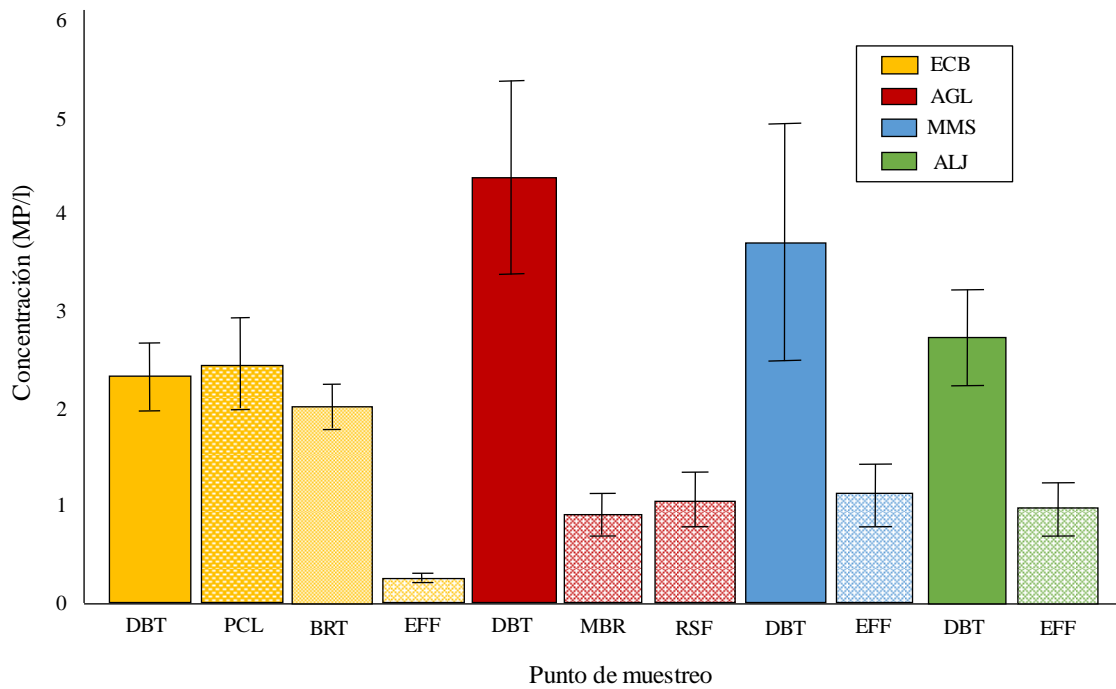


Figura 4.5. Evolución de la concentración de MP (media \pm error estándar) en los diferentes puntos de muestreo.

Por tanto, para esta EDAR, el porcentaje de eliminación de MP para MBR fue del 79,01%, superior al obtenido por la tecnología RSF (75,49%), aunque entre ambas tecnologías no hubo diferencias con significación estadística (F -test = 0,195; p = 0,661). Estos porcentajes son inferiores a los encontrados por Talvitie *et al.* (2017a), que indican una eliminación de MP en un 97% tras un RSF (de 0,7 a 0,02 MP/l). Por su parte, Ben-David *et al.* (2021) encontraron una ligera reducción tras el uso de un tratamiento RSF en una EDAR israelí, con una concentración final de 1,9 MP/l. Sin embargo, muchos estudios han demostrado que un incremento en el número de etapas de tratamiento del agua residual no mejora la capacidad de eliminación de MP. Así Talvitie *et al.* (2015) encontraron la concentración más elevada de MPP (8,6 MPP/l) en el efluente de un tratamiento terciario.

Varios estudios han demostrado que los tratamientos terciarios no garantizan la ausencia, ni tan siquiera una eliminación notable de MP en las aguas residuales. Es el caso del trabajo realizado en 34 EDAR de Nueva York, donde ni MBR ni RSF aseguraban la ausencia total de BD del efluente (Schneiderman, 2015).

La Tabla 4.4 muestra ejemplos recientes de trabajos publicados sobre análisis de MP en aguas residuales. Las concentraciones de MP en efluentes finales de EDAR son bastante variables, como ya se ha comentado, y esto tiene que ver no solo con las tecnologías de depuración aplicadas, sino también con las distintas estrategias de muestreo, la composición de las aguas residuales y los procedimientos de digestión y extracción de MP, entre otros (Mahon *et al.*, 2017; Lares *et al.*, 2018).

Para la EDAR MMS, los valores medios de concentración de ML a la entrada y salida de la EDAR fueron $4,70 \pm 1,24$ ML/l y $1,37 \pm 0,38$ ML/l, respectivamente (F -test = 6,530; $p = 0,018$), y de MP fueron $3,72 \pm 1,21$ MP/l para la entrada y $1,11 \pm 0,32$ MP/l para la salida (F -test = 4,299; $p = 0,050$). Esto implicaba un porcentaje de eliminación de MP del 70,12%, algo inferior a la EDAR AGL y siempre por debajo de la capacidad de retención de MP de la EDAR ECB.

En el caso de la EDAR ALJ, la última que comenzó a muestrearse, se aislaron 319 ML de las que 231 (72,41%) fueron MP. Las micropartículas pasaron de $3,78 \pm 0,48$ ML/l desde la entrada de la EDAR a $1,44 \pm 0,47$ ML/l a la salida (F -test = 12,079; $p = 0,002$), mientras que la concentración de MP se redujo un 64,25%, pasando de $2,75 \pm 0,49$ MP/l en DBT a $0,98 \pm 0,27$ MP/l en EFF (F -test = 9,980; $p = 0,004$). Se trata, por tanto, de la EDAR estudiada que menos porcentaje de eliminación alcanza. Lv *et al.* (2019), en su estudio de MP en una EDAR china con dos sistemas de tratamiento en paralelo, encontraron unos

porcentajes de eliminación de 53,6% y 82,1% para el carrusel de oxidación y el biorreactor de membrana.

Por tanto, el porcentaje de retención de MP para las cuatro depuradoras estudiadas, aunque con cinco efluentes diferentes, está comprendido entre el 64,25% y el 89,18%, valores que están dentro del rango medio establecido para las depuradoras de Europa, comprendido entre el 53% y el 84% (Hann *et al.*, 2018). A pesar de estos porcentajes de eliminación, el cómputo medio global de MP emitidos por las depuradoras estudiadas se encuentra entre $0,88 \times 10^7$ y $3,18 \times 10^7$ MP al día, en el rango establecido por otros autores: Carr *et al.* (2016): $0,93 \times 10^6$ MP/d; Murphy *et al.* (2016): $6,5 \times 10^7$ MP/d; Talvitie *et al.* (2017b): $1,7 \times 10^6 - 1,4 \times 10^8$ MP/d; Ziajahromi *et al.* (2017): $3,6 \times 10^6 - 1 \times 10^7$ MP/d; Lares *et al.* (2018): 1×10^7 MP/d; Blair *et al.* (2019): $1,2 \times 10^7$ MP/d; Magni *et al.*, (2019): $1,6 \times 10^8$ MP/d; Edo *et al.* (2020): 3×10^8 MP/d; Zou *et al.* (2020): $5,36 \times 10^6 - 3,40 \times 10^9$ MP/d; Pittura *et al.* (2021): $4,15 \cdot 10^7$ MP/d; Ziajahromi *et al.* (2021): $2,21 \times 10^7 - 1,33 \times 10^8$ MP/d. En este sentido, y teniendo en cuenta que las EDAR estudiadas prestan servicio a una población equivalente de unos 410.000 habitantes de la Región de Murcia, se calcula una emisión diaria de entre 22 y 78 MP por habitante servido, similar a las emisiones publicadas en Escocia por Murphy *et al.* (2016) (100 MP/d x h.e.) y en Italia por Magni *et al.* (2019) (133 MP/d x h.e.), aunque muy por debajo de lo establecido por otros autores como Magnusson y Norén (2014) en Suecia, de 97 MP/h x h.e.

Tabla 4.4. Recopilación de datos publicados por diferentes investigadores sobre análisis de microplásticos en aguas residuales: técnicas de extracción y porcentajes de eliminación.

País (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
Suecia (Europa)	Tratamiento mecánico, químico y biológico.	–	Filtración	Microscopio óptico + FTIR	99,9	Magnusson y Noren (2014)
Francia (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario y secundario (biofiltros)	–	Filtración	Microscopio óptico	83–85	Dris <i>et al.</i> (2015)
Estados Unidos (América)	Tratamiento primario, secundario y terciario (filtros de gravedad)	NaClO (en algunas muestras)	Tamizado	Microscopio óptico + FTIR	99,9	Carr <i>et al.</i> (2016)
Reino Unido (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento biológico	–	Tamizado	Microscopio óptico + FTIR	98,41	Murphy <i>et al.</i> (2016)
Países Bajos (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario (MBR)	Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico	72	Leslie <i>et al.</i> (2017)

Tabla 4.4. Continuación.

País (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
Finlandia (Europa)	Tratamiento terciario (MBR, filtros de disco y filtro rápido de arena)	–	Filtración	Microscopio óptico + FTIR	>99	Talvitie <i>et al.</i> (2017a)
Australia (Oceanía)	Tratamiento primario, secundario, terciario y ósmosis inversa	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% Separación por densidad: NaI	Filtración	Rosa de Bengala + Microscopio óptico + FTIR	66	Ziajahromi <i>et al.</i> (2017)
Canadá (América)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico (filtros percoladores), decantación secundaria y cloración	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% Protocolo de extracción de aceite	Filtración	Microscopio óptico + FTIR	98,3	Gies <i>et al.</i> (2018)
Turquía (Europa)	Tratamiento primario y secundario	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄ Separación por densidad: NaI	Filtración	Microscopio óptico + μ-Raman	73–79	Gündoğdu <i>et al.</i> (2018)

Tabla 4.4. Continuación.

País (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
Finlandia (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico con fangos activos, decantación secundaria y desinfección (MBR- piloto)	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄	Filtración	Microscopio óptico + FTIR y/o μ-Raman	98,3	Lares <i>et al.</i> (2018)
Corea del Sur (Asia)	Tratamientos biológicos secuenciados (A2O y reactor secuencial)	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄	Tamizado	Microscopio óptico + FTIR	98,5	Lee and Kim (2018)
Corea del Sur (Asia)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico (biorreactor de fangos activos), decantación secundaria y terciario (ozonización, filtro de disco y filtro rápido de arena)	Digestión: H ₂ O ₂ al 30%	Filtración	Microscopio óptico	> 98	Hidayaturrahman and Lee (2019)

Tabla 4.4. Continuación.

Pais (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
China (Asia)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico convencional de fangos activos, decantación secundaria y cloración	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄ Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico + Raman	64,4	Liu <i>et al.</i> (2019b)
China (Asia)	EDAR con tratamiento secundario	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄ Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico + μ -Raman	90,52	Long <i>et al.</i> (2019)
Italia (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico (fangos activos), decantación secundaria y terciario (filtros de arena)	Digestión: H ₂ O ₂ al 15% Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico + μ -FTIR	64	Magni <i>et al.</i> (2019)

Tabla 4.4. Continuación.

País (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
China (Asia)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico (AZO) y tratamientos terciarios (desnitrificación, ultrafiltración, ozonización y ultravioleta)	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄ Separación por densidad: ZnCl ₂ + HCl	Filtración	Microscopio óptico + μ-FTIR	95,16	Yang <i>et al.</i> (2019)
Turquía (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico con eliminación de fósforo	Digestión: H ₂ O ₂ al 35%	Filtración	Microscopio óptico + FTIR	57	Akarsu <i>et al.</i> (2020)
España (Europa)	Tratamiento primario y tratamiento biológico (AZO)	Digestión: H ₂ O ₂ al 33%	Filtración	Microscopio óptico + μ-FTIR	93,7	Edo <i>et al.</i> (2020)
España (Europa)	Tratamiento primario y secundario, con y sin eliminación de nitrógeno y fósforo	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% + FeSO ₄ Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico + FTIR	77-97	Franco <i>et al.</i> (2020)

Tabla 4.4. Continuación.

Pais (Continente)	Técnica de depuración	Técnicas de extracción de microplásticos	Filtración/ Tamizado	Técnicas de análisis de microplásticos	Eliminación (%)	Referencias
China (Asia)	Pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% Separación por densidad: NaCl	Filtración	Microscopio óptico + Raman	62,7	Tang <i>et al.</i> (2020)
Italia (Europa)	Pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento biológico (fangos activos) y terciario (fango anaeróbico granular de flujo ascendente (UASB) + biorreactor de membrana anaeróbica (AnMBR) - piloto)	Digestión: H ₂ O ₂ al 15%	Tamizado y filtración	Microscopio óptico + μ -FTIR	86	Pittura <i>et al.</i> (2021)
Australia (Oceania)	Pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento biológico (fangos activos)	Digestión: H ₂ O ₂ al 30% Separación por densidad: NaI	Filtración	Rosa de Bengala + Microscopio óptico + FTIR	98	Ziajahromi <i>et al.</i> (2021)

4.2.2 Variaciones en función de la forma de los microplásticos

La forma es un atributo importante en el estudio de los MP y su clasificación. Se sabe que la forma del MP, no solo afecta a la eficiencia de su eliminación, sino que guarda relación también con la capacidad del MP de interactuar con otros contaminantes u organismos presentes en el agua residual (McCormick *et al.*, 2014). La Figura 4.6 recoge el porcentaje de las concentraciones medias de las distintas formas de MP encontradas en cada una de las EDAR, es decir *bead* o microesférula (BD), fibra (FB), film (FI) y fragmento (FR), que para el conjunto de muestras mostraron valores de concentración y porcentajes medios de $0,09 \pm 0,02$ BD/l (4,94%); $0,56 \pm 0,07$ FB/l (30,63%); $0,52 \pm 0,08$ FI/l (28,17%) y $0,68 \pm 0,08$ FR/l (36,63%), respectivamente. El mínimo representado por BD indica el aporte tan bajo que suponen los MP primarios para las depuradoras, procedentes de productos de cuidado personal como cremas exfoliantes, pastas de dientes, geles, etc. (Fendall y Sewell, 2009), y que en Europa se estima que no representa más del 0,5% de las emisiones anuales de MP a sistemas acuáticos (Hann *et al.*, 2018). En España, el anteproyecto de ley de residuos y suelos contaminados que está en tramitación en la actualidad, prohíbe expresamente el uso de cosméticos y detergentes que contengan microplásticos añadidos intencionadamente. En cualquier caso, las emisiones son siempre estimadas, y la eficiencia de eliminación en EDAR ha sido establecida en un 52% (Kalčíková *et al.*, 2017), aunque en nuestro caso ha supuesto una eliminación del 91,35%, estadísticamente significativa ($F\text{-test} = 6,765$; $p = 0,010$). Zou *et al.* (2020) apenas encuentran BD en efluentes de aguas residuales de Guangzhou (China), y Ziajahromi *et al.* (2021) solamente detectaron una microesférula en una de las tres EDAR estudiadas en Australia.

Las formas FB y FI fueron identificadas en todos y cada uno de los puntos de muestreo, la forma FR también en todos, excepto en el EFF de la EDAR ALJ, y la forma menos identificada, fue BD, que apareció en todos los puntos de muestreo de la EDAR ECB, en DBT de la EDAR AGL y EFF de la EDAR MMS. Se ha especulado mucho con la posibilidad de que las microesférulas sean eliminadas en el proceso de desengrasado de la superficie del agua residual, no llegando por tanto apenas al decantador primario (Murphy *et al.*, 2016; Lares *et al.*, 2018). En cualquier caso, las formas esféricas han sido descritas como las de más rápida sedimentación en las EDAR (Simon *et al.*, 2018).

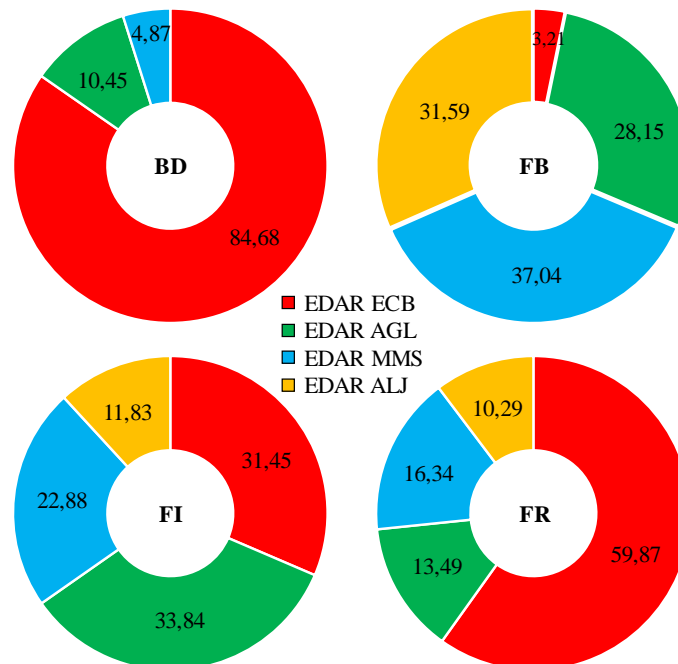


Figura 4.6. Porcentajes de formas (BD: Microesférula; FB: Fibra; FI: Film; FR: Fragmento) en las cuatro depuradoras estudiadas.

Como se ha comentado, en la EDAR ALJ no aparecieron MP de tipo primario, a pesar de estar situada en las proximidades de una empresa dedicada a la fabricación industrial

de pellets. Las herramientas preventivas puestas en marcha por la compañía, como la instalación de filtros en los desagües o la limpieza inmediata de pellets derramados, han demostrado ser decisivas y muy eficientes, estando esta empresa incluida dentro de aquellas que suscribieron el compromiso OCS (*Operation Clean Sweep*[®]) desde 2017, una iniciativa voluntaria de la industria sobre la pérdida de pellets de plástico (PlasticsEurope, 2019). Murphy *et al.* (2016) tampoco encontraron esta forma de MP en el efluente de una EDAR de Escocia.

En general, la concentración media de todas las formas se redujo de manera eficiente y estadísticamente significativa en el efluente de todas las EDAR, con porcentajes medios de eliminación superiores para las formas particuladas de los MP: 92,46% para FI, 91,35% para BD y 90,31% para FR, respecto de la de fibras, 21,13%. Bilgin *et al.* (2020) también encontraron que eran las fibras las que menos quedaban retenidas en su estudio de una EDAR en Turquía. En general, se trata de la forma que se elimina con más dificultad debido a su relación longitud-anchura (Ngo *et al.*, 2019). Además, fueron las fibras las que inicialmente alertaron de la contaminación por MP procedentes de depuradoras, al establecerse una similitud entre estas y las encontradas en sedimentos costeros (Browne *et al.*, 2011; Ziajahromi *et al.*, 2017) o en cauces de ríos (Mani *et al.*, 2015). Sin embargo, también hay investigadores que no han encontrado ninguna fibra en sus trabajos con aguas residuales (Carr *et al.*, 2016).

Respecto a la forma film en la EDAR ECB, se observaron diferencias estadísticamente significativas en los 4 puntos de muestreo de la depuradora (F -test = 4,633; $p = 0,004$), con concentraciones medias de $0,66 \pm 0,13$ FI/l para DBT, $1,04 \pm 0,35$ FI/l para PCL, $0,54 \pm 0,15$ FI/l para BRT y $0,04 \pm 0,02$ FI/l para EFF. Cuando se compararon los

valores medios de concentración de FI en PCL frente al conjunto del resto de los puntos de muestreo, mediante un modelo lineal general con prueba de medias marginales estimadas, esta significación estadística se mantuvo (F -test = 7,852; p = 0,005), siendo las concentraciones medias $1,04 \pm 0,35$ FI/l para PCL, y $0,40 \pm 0,07$ FI/l para todos los demás puntos de monitorización. Estos valores anormalmente elevados de la forma FI en PCL llevan a un incremento en la concentración media de MP desde DBT a PCL, tal y como se ha descrito en el apartado anterior. Es conocido que el decantador primario favorece especialmente la sedimentación en el fango primario de la forma FR, de mayor densidad y estructura tridimensional irregular (Bilgin *et al.*, 2020). Por el contrario, formas de menor densidad como la forma FI, quedarían en superficie y tendrían mejor eliminación mediante un proceso de flotación, tal y como también demostraron Bilgin *et al.* (2020) en un sistema de flotación por aire disuelto. Lares *et al.* (2018) también describen en su estudio un ligero incremento en el efluente final de la depuradora, que justifican por un régimen laminar en la salida frente a un régimen turbulento en las primeras etapas de depuración, además de que la mayoría de los MPP encontrados estaban constituidos por LDPE.

Además, se observó que, para todas las EDAR estudiadas, el 68,29% de los MP cuya constitución era LDPE se encontraban en forma FI y, a su vez, que el 73,52% de los FI estaba constituido por LDPE; se consideran ciertas explicaciones al respecto: por una parte, se trata de MP compuestos por un polímero de baja densidad (< 1 g/ml) y con forma aplanada, lo que los hace candidatos ideales para flotar en superficie (Bilgin *et al.*, 2020); ha existido un uso masivo, indiscriminado y, en cierta forma, incontrolado, de bolsas de un solo uso, cuya distribución gratuita en comercios de nuestro país finalizó en mayo de 2018, tras la entrada en vigor del Real Decreto 293/2018, sobre reducción del consumo de bolsas de plásticos y por el que se crea el Registro de Productores; la exposición de este material a la luz del sol

y a elevadas temperaturas llevaría a su fragmentación en mesoplásticos y, finalmente, en MP, siendo transportados por la escorrentía urbana hasta la EDAR (Ziajahromi *et al.*, 2017; Pittura *et al.*, 2021), además del transporte atmosférico. Seguramente aún sea pronto para evaluar el impacto que la normativa ha tenido en la presencia de estos residuos plásticos en el medio ambiente, especialmente desde el punto de vista del análisis de microplásticos, y serán necesarias series temporales de muchos más años para calcular de forma adecuada su disminución. En cualquier caso, los datos recogidos en esta Tesis apuntan hacia esa dirección, por la disminución que la forma film en los MP ha supuesto en las muestras de agua residual desde 2018 (56,32%) a 2019 (18,41%) y 2020 (7,26%).

Finalmente, aunque no menos importante, está la proximidad de las depuradoras a zonas de cultivo en invernadero o cultivo bajo plástico, que maximiza la productividad del suelo y favorece el aprovechamiento eficiente del agua, especialmente importante en regiones áridas o semiáridas (Ekebafé *et al.*, 2011). De todos ellos, el polietileno de baja densidad es el más empleado (Serrano *et al.*, 2004), y ya ha sido descrito en forma de micropartículas en suelos de cultivos hortofrutícolas recubiertos con este material (Ramos *et al.*, 2015; Brodhagen *et al.*, 2017; Qi *et al.*, 2018) así como en suelos abonados con fango estabilizado de depuradoras (Hurley *et al.*, 2018). El LDPE es un polímero barato, con elevada transmisividad de la radiación térmica, siendo dominante su uso para cultivos en regiones mediterráneas (Papadakis *et al.*, 2000), por lo que puede depositarse desde la atmósfera fragmentado en forma de MP. Con el fin de comprobar esta hipótesis, se tomaron muestras de plástico de invernadero cercano a la EDAR ECB. La Figura 4.7 muestra los resultados de la comparación del espectro de infrarrojo de esta muestra con el de una muestra FI de LDPE aislada en PCL y el patrón de referencia de LDPE.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestra la reducción en la concentración de MPP y FB para las cuatro EDAR estudiadas, en los cinco efluentes diferentes. Los MPP decrecieron de forma significativa, desde la entrada de la EDAR a la salida, para la EDAR ECB (91,67%) ($F\text{-test} = 34,033$; $p = 0,000$), EDAR AGL MBR (98,83%) ($F\text{-test} = 9,542$; $p = 0,004$); EDAR AGL RSF (95,53%) ($F\text{-test} = 9,413$; $p = 0,004$) y EDAR ALJ (90,49%) ($F\text{-test} = 15,872$; $p = 0,000$). En el caso de las FB, todas las EDAR mostraron reducciones, aunque únicamente fueron significativas para la EDAR ECB (65,70%) ($F\text{-test} = 5,986$; $p = 0,016$) y la EDAR ALJ (56,16%) ($F\text{-test} = 4,798$; $p = 0,038$).

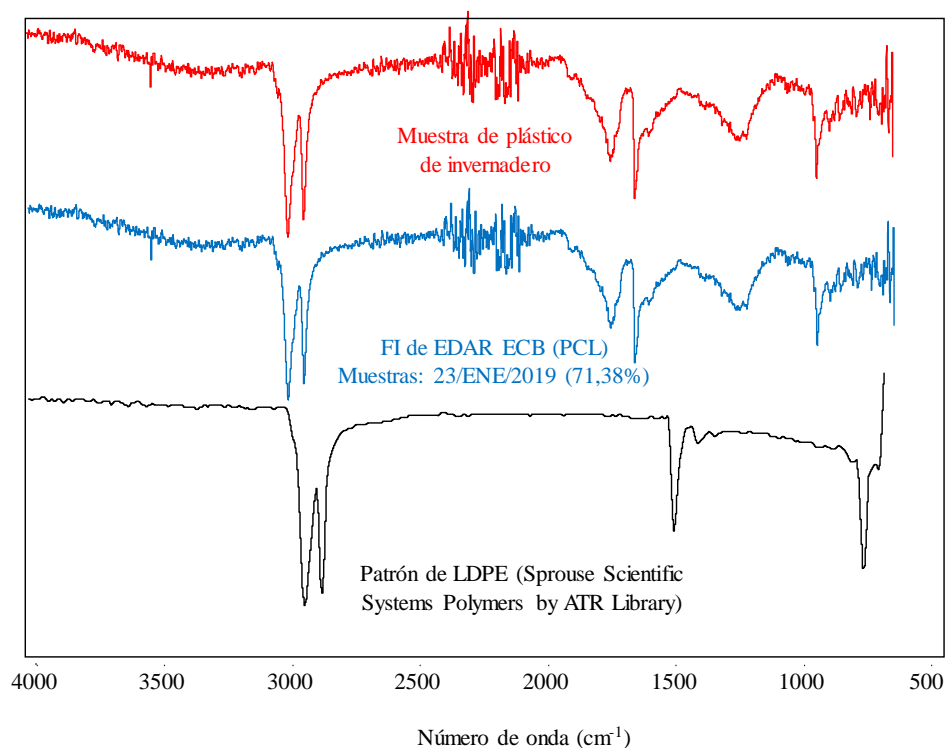


Figura 4.7. Comparativa de espectros FTIR para una muestra de plástico de invernadero, un MP de forma FI del PCL y el patrón de referencia de LDPE.

Para las dos EDAR con tratamientos avanzados de depuración, EDAR AGL, con MBR y RSF, y EDAR ALJ, con RSF, el descenso medio en la concentración de FB a lo largo del proceso de depuración fue siempre menor que el de MPP, y en el caso de la EDAR AGL ni siquiera las diferencias fueron estadísticamente significativas para MBR ($F\text{-test} = 4,026$; $p = 0,053$) ni para RSF ($F\text{-test} = 3,384$; $p = 0,075$). Pittura *et al.*, (2021) han demostrado que los MBR de tecnología anaerobia mejoran la retención de FB en efluentes de EDAR, debido a sus diferentes características de permeado.

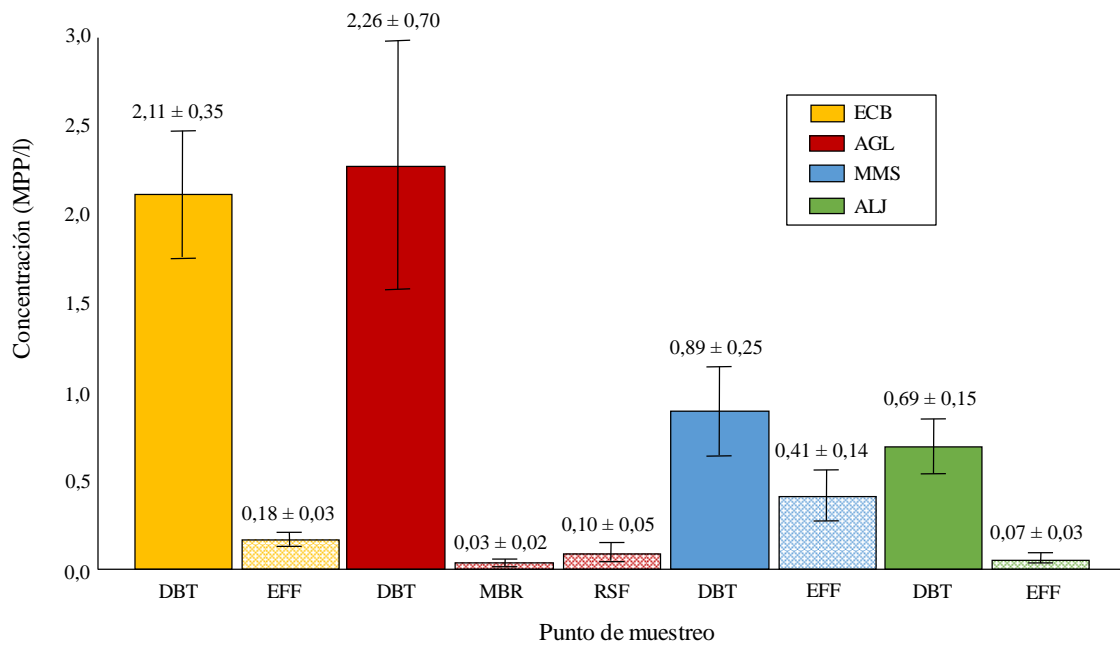


Figura 4.8. Evolución de la concentración de MPP (media ± error estándar) para la entrada y salida de las 4 EDAR en los 5 efluentes.

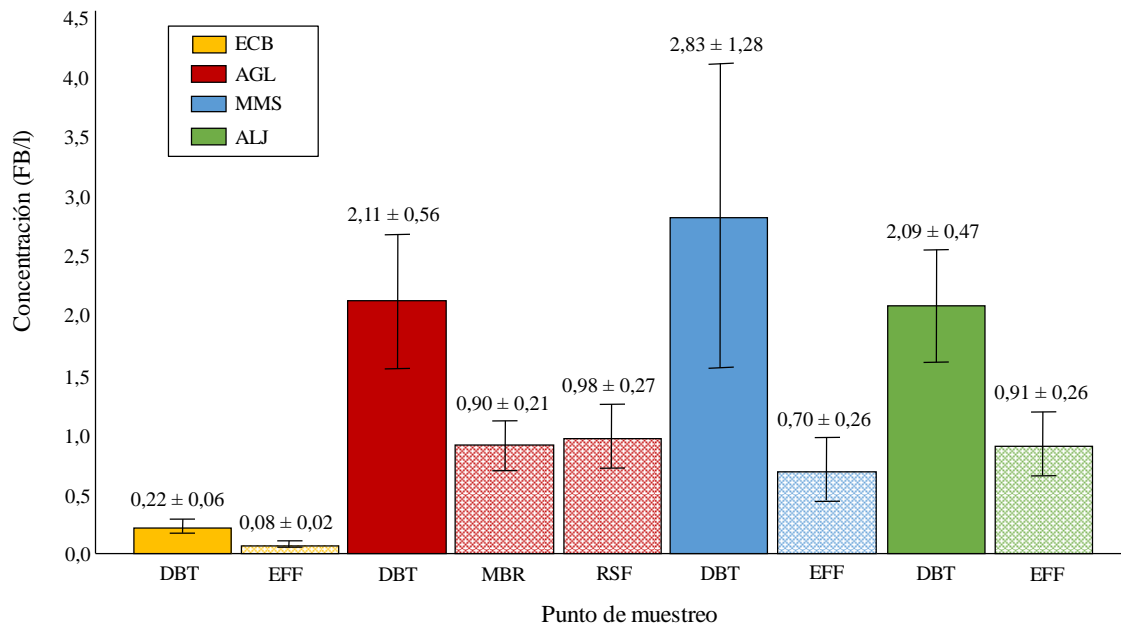


Figura 4.9. Evolución de la concentración de FB (media \pm error estándar) para la entrada y salida de las 4 EDAR en los 5 efluentes.

En consecuencia, se observa que tanto con la tecnología MBR como RSF se obtiene una buena eliminación de MPP, siendo menos eficientes en la eliminación de fibras (Michielssen *et al.*, 2016), que consiguen pasar al efluente final y, con ello, entrar al medio donde se haga el vertido. Tal y como ya se ha indicado, esto hecho puede deberse tanto a la morfología propia de las fibras como a las altas presiones aplicadas en estos sistemas, así como a fugas por pequeñas roturas de las membranas (Leslie *et al.*, 2017; Talvitie *et al.*, 2017a; Ziajahromi *et al.*, 2017), que dan lugar a un rendimiento global de la depuradora inferior al obtenido en la EDAR ECB, con un sistema convencional de fangos activos. En cualquier caso, el número de MP atrapados en los granos de arena del RSF o adheridos a sus superficies por intercepción, el mecanismo fundamental de retención en filtración rápida

(Nakazawa *et al.*, 2018), podría mejorar con la utilización de agentes coagulantes (Talvitie *et al.*, 2017a; Hidayaturrahman y Lee, 2019; Bilgin *et al.*, 2020), para lo que ambas EDAR están preparadas, así como con la frecuencia de lavado de los filtros (Talvitie *et al.*, 2017a; Zou *et al.*, 2020), lo que requeriría un estudio posterior y en profundidad.

En nuestro caso, cuando se estudiaron las relaciones MPP:MP y FB:MP en las dos EDAR con tecnologías avanzadas de depuración, tanto a la entrada como a la salida de la depuradora, se observó un incremento en la relación FB:MP a la salida, según los siguientes porcentajes: EDAR AGL MBR (FB:MP = 97,14% y MPP:MP = 2,86%); EDAR AGL RSF (FB:MP = 90,63% y MPP:MP = 9,37%) y EDAR ALJ (FB:MP = 93,34% y MPP:MP = 6,66%). Lares *et al.* (2018) también encontraron distinta eficiencia en la eliminación de MPP (89,9%) y FB (99,1%), y Talvitie *et al.* (2017a), aunque con diferentes porcentajes de eliminación, solo detectaron 2 fibras sintéticas después de una tecnología MBR. Por su parte, Ben-David *et al.* (2021) también encontraron una abundancia relativa de fibras mayor tras un tratamiento terciario con RSF (91%) que a la entrada de la depuradora (74%).

4.2.3 Variaciones en función del tamaño y el color

La Figura 4.10 muestra el tamaño medio de los MP en las 4 EDAR estudiadas, para el que se observaron diferencias con significación estadística (F -test = 35,192; $p = 0,000$). La comparación por pares de medias dio diferencias mínimas significativas entre la EDAR ECB con cualquiera de las otras tres depuradoras (*Fisher's LSD test*; $p = 0,000$), y la EDAR AGL con EDAR ALJ (*Fisher's LSD test*; $p = 0,001$). El tamaño medio máximo encontrado fue para los MP de la EDAR ALJ ($1,36 \pm 0,09$ mm), y el mínimo estuvo en los MP de la EDAR ECB ($0,81 \pm 0,02$ mm). Los tamaños más pequeños se encontraron en un FR de la EDAR

ECB y en una FB de la EDAR MMS, de 190 μm cada uno, y el más grande correspondió a una FB del decantador primario de la EDAR ECB, de 14 mm.

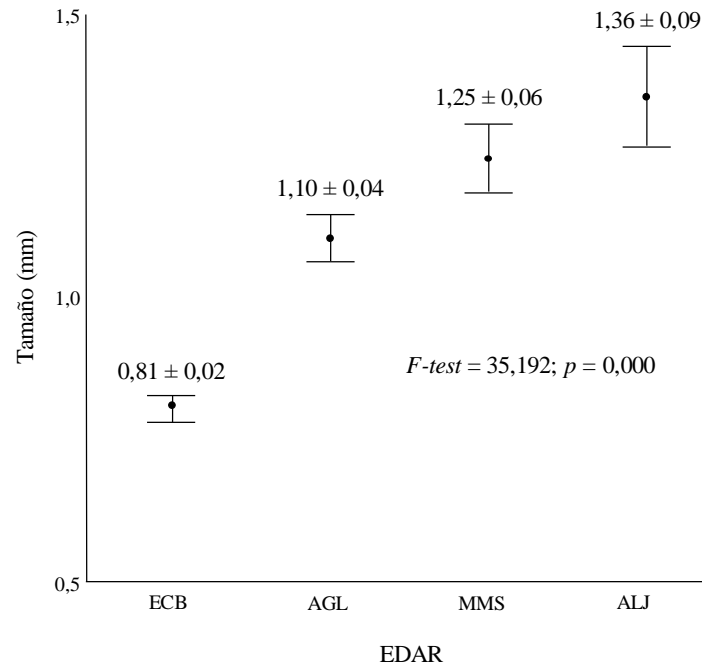


Figura 4.10. Tamaño de MP (media \pm error estándar) en las cuatro EDAR estudiadas.

La Figura 4.11 muestra los porcentajes para cada rango de tamaño y depuradora, según categorías establecidas por el MITECO para los análisis de MP en playas españolas (MITECO, 2020). Se observaron todas las categorías en todas las depuradoras, excepto la de $<200 \mu\text{m}$ en la EDAR ALJ. Además, en esta EDAR, el porcentaje de MP menores de 500 μm aumentó desde la entrada (18,63%) a la salida (21,43%) tras la desinfección con radiación ultravioleta. Resultados similares se han encontrado en estudios de aguas residuales desinfectadas con hipoclorito de sodio, siendo el nivel de degradación del MP con

el desinfectante dependiente del tiempo de contacto, la temperatura y la concentración del propio desinfectante en el agua, en el caso de desinfectantes químicos (Dris *et al.*, 2015; Pittura *et al.*, 2021). Un tamaño más pequeño supone un mayor peligro potencial del MP, ya que más fácilmente atravesará las barreras biológicas (Blair *et al.*, 2017).

El 68,24% de los microplásticos aislados en todas las depuradoras fue menor o igual a 1mm, y el 31,76% restante estaba por encima de 1 mm de tamaño, siendo la categoría de 400-600 μm la más frecuente (25,45%). Este resultado enfatiza la importancia de monitorizar los tamaños más pequeños en el efluente final de las depuradoras, tal y como ya ha sido subrayado por otros autores (Carr *et al.*, 2016; Mintenig *et al.*, 2017; Talvitie *et al.*, 2017b).

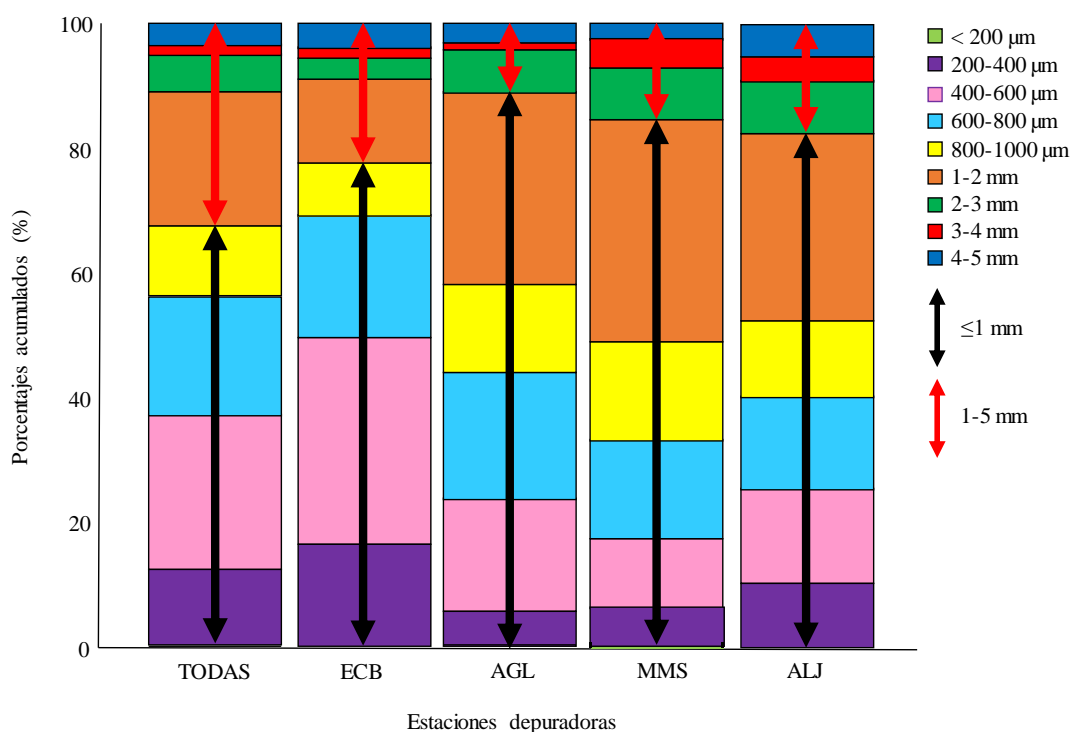


Figura 4.11. Porcentajes para cada una de las categorías de tamaño de MP en el conjunto de depuradoras y para cada una de ellas, basados en la clasificación del MITECO.

La Figura 4.12 presenta el tamaño medio de los MP encontrados en cada uno de los puntos de muestreo. Solamente la EDAR ECB (F -test = 5,678; p = 0,001) y la EDAR AGL (F -test = 4,193; p = 0,016) mostraron diferencias estadísticamente significativas en referencia al tamaño en los distintos puntos de muestreo. Para la EDAR ECB, la comparación por pares de medias arrojó diferencias mínimas significativas entre EFF con DBT (*Fisher's LSD test*; p = 0,002), EFF con PCL (*Fisher's LSD test*; p = 0,000) y EFF con BRT (*Fisher's LSD test*; p = 0,000). En el caso de la EDAR AGL, las diferencias solamente se mostraron entre DBT y MBR (*Fisher's LSD test*; p = 0,004). Para las otras dos depuradoras, no aparecieron diferencias estadísticamente significativas.

El estudio del tamaño según la forma del MP mostró que el 50,65% de FB tenían más de 1 mm de longitud, estando repartido el resto entre las de menos de 500 μm (10,97%) y las de entre 500 y 1000 μm (38,38%). Resultados similares encontraron Dris *et al.* (2015) en una depuradora de París, con un 45% de fibras entre 1 y 5 mm. Para la EDAR ECB, la cantidad de MP de tamaño por encima de 1 mm descendió desde DBT (25,33%) a PCL (17,20%) y de nuevo en BRT (15,82%), indicando la importancia de los procesos físicos y biológicos ocurridos en PCL y BRT, como se ha indicado con anterioridad (Pittura *et al.*, 2021), aunque la proporción de estos de nuevo aumentó en el EFF de la depuradora, hasta suponer el 39,34%. Para el caso de las FB, no se observó ninguna menor de 500 μm en el EFF final de esta depuradora, siendo el 66,67% de más de 1 mm.

En cuanto a los colores, tal y como queda reflejado en la Figura 4.13, apareció un total de 12, siendo los más abundantes el blanco (31,76%), azul (30,45%) y beige (15,88%), seguidos del negro (4,54%), naranja (3,91%), marrón (2,99%) y gris (2,27%). El 55,31% de los MP eran opacos y el 44,69% transparentes. FB (65,40%) y FR (63,15%) fueron

mayoritariamente opacos, y FI (62,50%) transparentes. La amplia variedad de colores indica el origen antrópico de estos MP (Edo *et al.*, 2020).

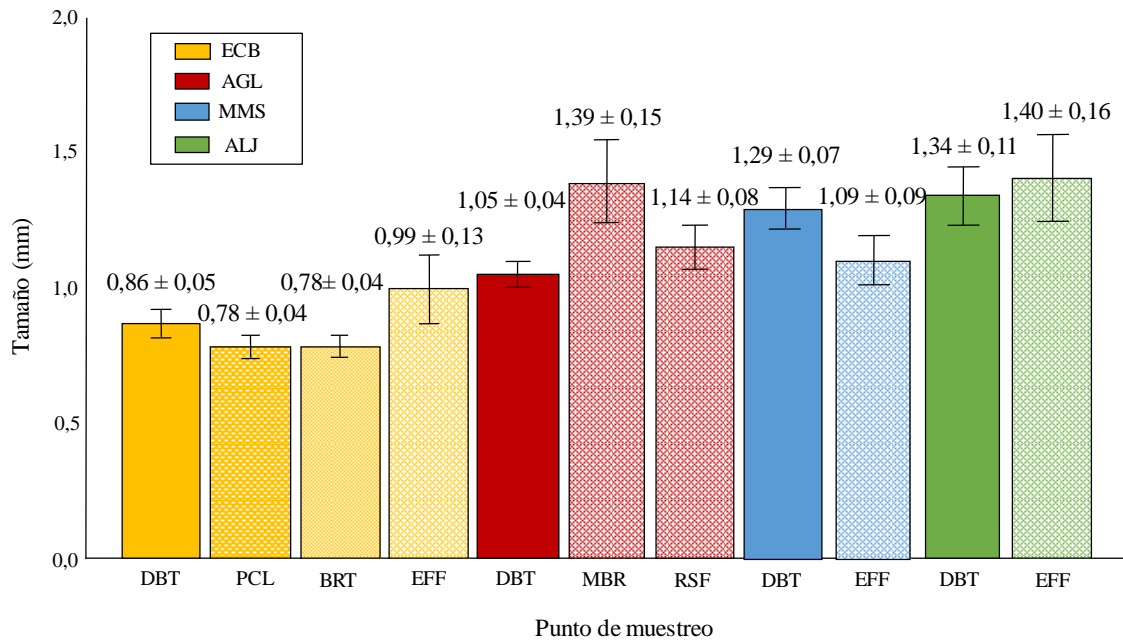


Figura 4.12. Evolución del tamaño de MP (media ± error estándar) para cada punto de muestreo analizado.

El 74,67% de las FB fueron de color azul y el 60,62% de los FI de color blanco. Boerger *et al.* (2010) descubrieron que el 87% de los MP ingeridos por peces planctívoros del Giro Central del Pacífico Norte eran de color blanco, azul y beige. Se trata de colores similares a los del plancton de la zona, su fuente de alimento, lo que explicaría la propensión por la ingestión de estos MP. Chen *et al.* (2020) indican un efecto mínimo sobre el crecimiento del alga *Scenedesmus obliquus* con MP de color verde, seguramente por el propio parecido con el alga, mientras que los de color blanco llevaban a una inhibición del crecimiento, lo que también atribuían a la presencia de aditivos.

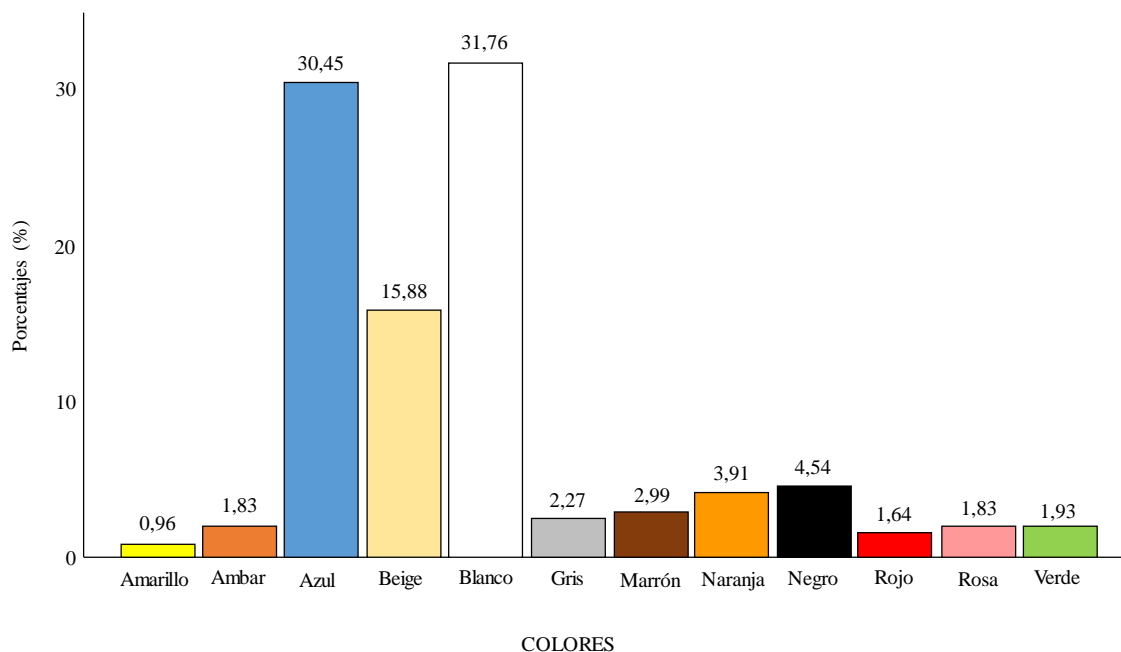


Figura 4.13. Representación porcentual de los colores para el conjunto de MP aislados en las 4 EDAR.

4.2.4 Principales polímeros y copolímeros identificados

En total, se han identificado 20 familias de polímeros diferentes, de las que 11 de ellas tuvieron una representación de al menos el 1% en el conjunto de las 4 depuradoras, tal y como queda reflejado en la Tabla 4.5 para cada EDAR, y en el conjunto de ellas en la Figura 4.14. Los polímeros más frecuentes fueron LDPE (60,17%), HDPE (11,15%) y PP (10,62%), correspondiendo con los tipos de resinas más demandados en Europa durante 2019 (49,2%) (PlasticsEurope, 2020), por su amplio uso tanto en productos para el hogar como en aplicaciones industriales. La proporción de los principales tipos de polímeros se mantuvo

bastante estable entre depuradoras, con porcentajes que oscilaron entre 38% en EDAR ALJ y 73,26% en EDAR AGL para LDPE, 4,81% en EDAR AGL y 26% en EDAR ALJ para HDPE, y 4,81% en EDAR AGL y 26% en EDAR ALJ para PP.

La Tabla 4.6 muestra las concentraciones y el porcentaje de eliminación, con el nivel de significación, para 6 de los polímeros más identificados. Se observa una disminución generalizada de todos ellos en las 4 depuradoras y 5 tratamientos estudiados, aunque con distintos niveles de significación estadística.

Tabla 4.5. Porcentaje de cada tipo de polímero identificado en las 4 depuradoras.

	ECB	AGL	MMS	ALJ
ACR	33	4	7	6
BIOPOL	24	1	1	1
CAUCHO	1	-	-	-
HDPE	122	10	6	12
LDPE	617	137	28	19
MTCR	8	3	2	-
MUF	4	2	2	-
PA	16	5	3	-
PEP	35	2	2	1
PET	13	-	2	1
PC	1	-	-	-
PEST	4	1	1	2
PIB	2	1	-	-
POLISIL	1	-	-	-
POM	1	-	-	-
PP	118	9	8	6
PS	8	7	5	-
PUR	6	-	-	-
PV	9	2	2	-
TEFLON	2	1	-	-

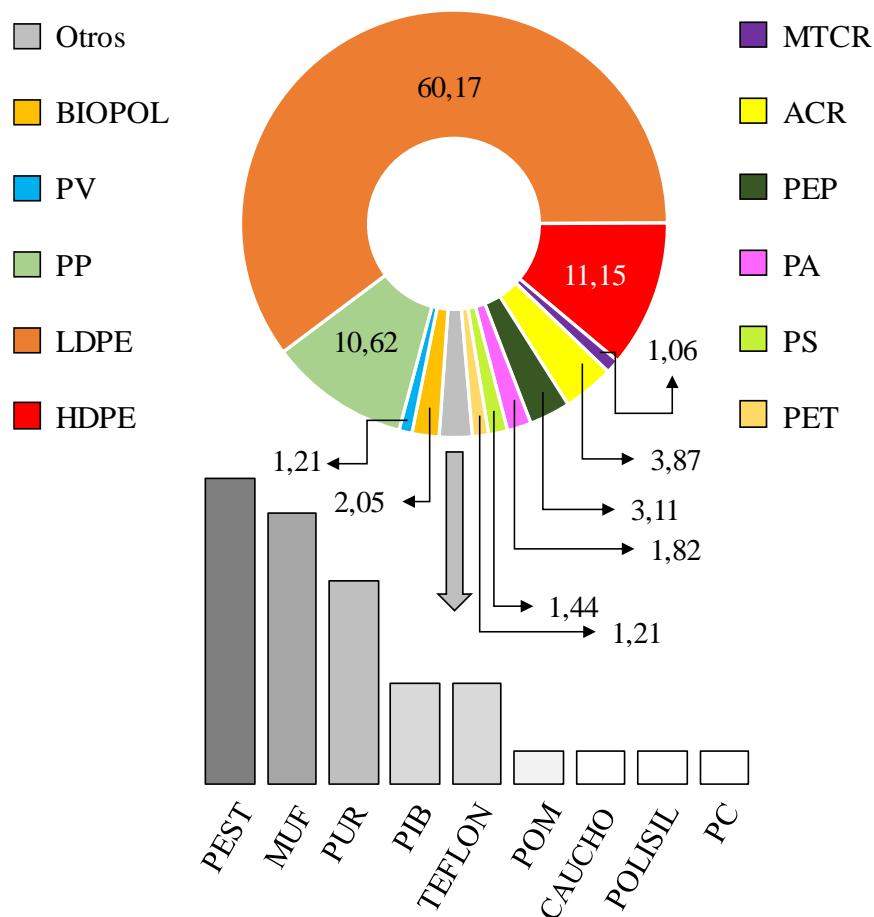


Figura 4.14. Representación porcentual de los 20 polímeros diferentes aislados en las 4 EDAR.

En general, casi siempre es el polietileno el polímero más abundantemente descrito en los análisis de MP en aguas residuales, debido al amplio rango de aplicaciones que tiene y su bajo coste. Así lo indican Mintenig *et al.* (2017), que encontraron 14 tipos de polímeros diferentes en agua residual, siendo el polietileno el más común (40%). Simon *et al.* (2019) indican un 42% de polietileno en las muestras de aguas residuales de una depuradora danesa, antes de atravesar un filtro de discos, Akarsu *et al.* (2020) encontraron porcentajes del 51%

para polietileno y 35% para PP, en el efluente de una depuradora turca, y Pittura *et al.* (2021) identificaron un 43% de polietileno y un 13% de PP en una EDAR italiana. Pero también es común encontrarlo, junto al PP, mayoritariamente en otros medios, como indican Vianello *et al.* (2013) en los sedimentos de la laguna de Venecia en Italia (entre el 63-89%).

Tabla 4.6. Concentración (MP/l), porcentajes de eliminación y significación del “t-test” para la entrada y salida de las 4 depuradoras y 5 tratamientos (en **negrita**, las variaciones significativas).

		ECB	AGL		MMS	ALJ
			MBR	RSF		
LDPE	DBT	0,89 ± 0,16	1,69 ± 0,59		0,37 ± 0,14	0,28 ± 0,12
	EFF	0,06 ± 0,02	-	0,06 ± 0,04	0,19 ± 0,07	0,02 ± 0,02
		92,97% (<i>p</i> = 0,000)	100% (<i>p</i> = 0,001)	96,38% (<i>p</i> = 0,002)	46,20% (<i>p</i> = 0,305)	91,36% (<i>p</i> = 0,062)
HDPE	DBT	0,24 ± 0,13	0,13 ± 0,05		0,08 ± 0,04	0,14 ± 0,07
	EFF	0,02 ± 0,01	-	-	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,02
		91,41% (<i>p</i> = 0,081)	100% (<i>p</i> = 0,005)	100% (<i>p</i> = 0,004)	44,76% (<i>p</i> = 0,487)	76,82% (<i>p</i> = 0,123)
PP	DBT	0,21 ± 0,06	0,12 ± 0,03		0,13 ± 0,07	0,09 ± 0,04
	EFF	0,01 ± 0,00	-	-	-	-
		94,54% (<i>p</i> = 0,001)	100% (<i>p</i> = 0,000)	100% (<i>p</i> = 0,000)	100% (<i>p</i> = 0,065)	100% (<i>p</i> = 0,031)
ACRIL	DBT	0,33 ± 0,17	0,12 ± 0,09		0,05 ± 0,03	0,10 ± 0,04
	EFF	0,01 ± 0,00	-	-	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01
		97,23% (<i>p</i> = 0,057)	100% (<i>p</i> = 0,120)	100% (<i>p</i> = 0,115)	55,21% (<i>p</i> = 0,310)	89,92% (<i>p</i> = 0,054)
PA	DBT	0,08 ± 0,05	0,06 ± 0,03		0,02 ± 0,02	-
	EFF	0,01 ± 0,01	-	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,03	-
		82,03% (<i>p</i> = 0,174)	100% (<i>p</i> = 0,024)	76,15% (<i>p</i> = 0,079)	-216% (<i>p</i> = 0,549)	-
PS	DBT	0,01 ± 0,00	0,10 ± 0,05		0,05 ± 0,05	-
	EFF	-	-	-	0,04 ± 0,04	-
		100% (<i>p</i> = 0,322)	100% (<i>p</i> = 0,029)	100% (<i>p</i> = 0,026)	25,67% (<i>p</i> = 0,339)	-

DBT: Desbaste; PCL: Decantador primario; BRT: Reactor biológico; EFF: Efluente; MBR: Biorreactor de membrana; RSF: Filtros rápidos de arena; LDPE: Polietileno de baja densidad; HDPE: Polietileno de alta densidad; PP: Polipropileno; ACRIL: Acrilato; PA: Poliamida; PS: Poliestireno.

Por otra parte, el 61,90% de las fibras identificadas estaban constituidas por PET, observándose que este polímero aparecía principalmente en las muestras de otoño e invierno. Este porcentaje es similar al encontrado por Ziajahromi *et al.* (2017) en una depuradora con tratamiento terciario y ósmosis inversa (65-88%), así como al de Matsuguma *et al.* (2017) en fibras de sedimentos marinos (80%). Se ha responsabilizado al lavado de prendas de la enorme cantidad de fibras liberadas a las aguas residuales urbanas, estimada en más de 1.900 fibras por cada lavado y prenda (Browne *et al.*, 2011), y que para el poliéster podría llegar a las 7.360 FB/m²·l (Almroth *et al.*, 2018), pero también a restos de toallitas no biodegradables mal desechadas en el baño (Briain *et al.*, 2020). Sin embargo, también se encontraron FR de PET, por lo que no debe de ignorarse su presencia procedente de la fragmentación de productos que lo contengan, principalmente botellas de agua. El 61,57% de los MPP estaban conformados por LDPE que, como ya se ha comentado, fue mayoritariamente identificado en la forma FI (68,38%).

Entre los polímeros identificados en menor proporción estuvieron los biopolímeros, principalmente representados por derivados del ácido sebácico y la policaprolactona, que se presentaron especialmente en la EDAR ECB (80% del total de biopolímeros). Para todos ellos se observó que su concentración disminuía secuencialmente desde DBT ($0,13 \pm 0,05$ BIOPOL/l), a PCL ($0,03 \pm 0,01$ BIOPOL/l) y BRT ($0,01 \pm 0,00$ BIOPOL/l), desapareciendo finalmente en el efluente. Sin embargo, esta disminución solo fue estadísticamente significativa entre DBT y PCL (t -test = 1,992; $p = 0,014$) y no entre PCL y BRT (t -test = 1,166; $p = 0,249$), lo que probablemente puede explicarse por la propia naturaleza del polímero, que sufre una biodegradación rápida en las primeras etapas de la depuración. Los derivados del ácido sebácico han demostrado su biodegradabilidad tanto en estudio *in vivo*

como *in vitro*, dejando únicamente un dímero oleoso residual tras la hidrólisis (Xu *et al.*, 2001).

Dentro del grupo de los copolímeros, destacó la presencia de copolímeros vinílicos (25,93%), principalmente el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA: *Ethylene Vinyl Acetate*) y el estearato de polivinilo (PVS: *Polyvinil stearate*), solos o incorporados al cloruro de polivinilo (PVC: *Polyvinil chloride*); los del acrilato como el copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA: *Ethylene Ethyl Acrylate*) (18,52%), los copolímeros del poliestireno, como el caucho estireno-butadieno (SBR: *Styrene Butadiene Rubber*) (14,81%), y los del teflón como el copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno (FEP: *Fluorinated Ethylene Propylene*) (11,11%). El PVS no ha sido descrito en muchos estudios de depuradoras, y su copolimerización con PVC puede indicar su procedencia de materiales de construcción (Blair *et al.*, 2019). Únicamente Blair *et al.* (2019) encuentran PVS como el segundo polímero más abundante en muestras de agua residual, después del PP. En nuestro caso, este copolímero solo se encontró en las muestras de MBR en EDAR AGL (0,01 MP/l), lo que sugiere que los propios equipos de las EDAR, aunque en pequeño porcentaje, podrían ser fuente directa de polímeros al medio acuático (Magni *et al.*, 2019). El mismo razonamiento es válido para el incremento de poliamidas en EFF de EDAR MMS (0,04 MP/l) (Tabla 4.6). En cualquier caso, sería este un aspecto sobre el que habría que seguir investigando, ya que la concentración en la que se encontraron ambos fue baja.

La presencia de copolímeros del acrilato ha sido descrita por Chae *et al.* (2015) en aguas costeras de Corea y por Liu *et al.* (2020) en MP aerovagantes depositados en plantas. Estos materiales se emplean en geles de ducha comerciales, peelings, cremas solares a prueba de agua, como gelificantes en barras de labios y en pinturas en general (Liebezeit y

Dubaish, 2012; Chae *et al.*, 2015). El acrilato de etilo es un monómero tóxico, y sus polímeros han demostrado tener la capacidad de adsorber metales pesados y actuar como vehículo de transferencia a la cadena alimentaria (Browne *et al.*, 2013).

El SBR es reconocido como potencial marcador en la identificación de MP procedentes del desgaste de neumáticos (Hann *et al.*, 2018) y, como tal, se ha encontrado principalmente en la EDAR ECB, cercana a una autovía (Figura 4.15). Se trata de un compuesto de elevada densidad (1,7–2,5 g/ml), superior a la de la disolución de NaCl empleada en la extracción (1,08 g/ml), y con dificultad para su cuantificación por FTIR, debido al negro de carbono añadido como relleno en neumáticos (Sommer *et al.*, 2018; Haave *et al.*, 2019). Junto a este copolímero, también apareció, aunque en menor porcentaje (7,41%) el copolímero del etileno-propileno-norborneno, empleado en la fabricación de partes del motor de automóviles, cables y tuberías (Magni *et al.*, 2019).

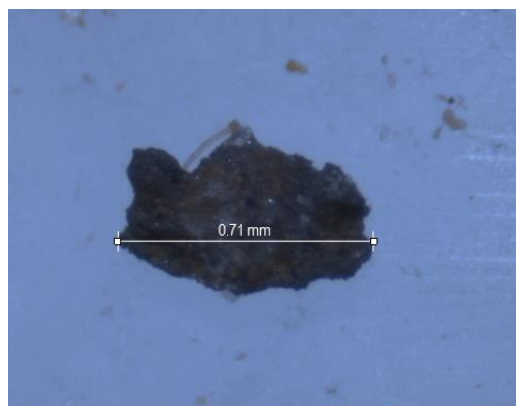


Figura 4.15. Imagen de una partícula de SBR aislada en una muestra de agua residual de PCL de la EDAR ECB (13.mar.2017).

4.3 Patrones temporales

4.3.1 Variabilidad intradiurna y diaria

El estudio de las variaciones intradiurnas se llevó a cabo, como ya se ha comentado en Materiales y Métodos, en la EDAR ECB. Para ello, se tomaron muestras puntuales de mañana, entre las 09:00 h y 11:00 h, y de tarde, entre las 15:00 h y las 17:00 h. No se observaron diferencias con significación estadística en la concentración media de MP de las muestras matutinas ($1,51 \pm 0,17$ MP/l) y las vespertinas ($2,00 \pm 0,30$ MP/l) (F -test = 2,265; $p = 0,134$). Tal y como muestra la Tabla 4.7, cuando el análisis se llevó a cabo por punto de muestreo o forma del MP, tampoco aparecieron diferencias estadísticamente significativas.

Sin embargo, cuando el estudio se realizó sobre el tamaño medio de los microplásticos, sí aparecieron diferencias estadísticamente significativas, siendo inferior el tamaño medio de los MP recogidos en las muestras de la mañana ($0,76 \pm 0,02$ mm) que en las de la tarde ($0,88 \pm 0,04$ mm) (F -test = 6,256; $p = 0,013$). Además, el 15,64% de los MP de la mañana eran de menos de 1 mm de tamaño, mientras que los de más de 1 mm representaban el 79,08% de las muestras vespertinas, en una correlación con diferencias con significación estadística ($\chi^2 = 5,033$; $p = 0,025$).

No muchos estudios han abordado las diferencias intradiurnas en la concentración de MP en depuradoras. Cao *et al.* (2020), sí que encontraron diferencias en el estudio realizado sobre una depuradora de Hong Kong, con muestras recogidas cada 2 horas. Igual que en nuestro estudio, la concentración de MP se incrementaba conforme avanzaba el día, predominando entonces el tamaño comprendido entre 1 y 5 mm.

Tabla 4.7. Distribución de la concentración de MP y formas (ítem/l) (media \pm error estándar) y ANOVA (*F-test*, *p*) en las muestras de mañana-tarde de la EDAR ECB.

EDAR ECB	MAÑANA	TARDE	ANOVA
DBT	2,02 \pm 0,39	2,76 \pm 0,62	1,121 (0,294)
PCL	2,12 \pm 0,44	2,86 \pm 0,94	0,581 (0,449)
BRT	1,82 \pm 0,29	2,29 \pm 0,37	1,018 (0,317)
EFF	0,21 \pm 0,05	0,30 \pm 0,07	1,227 (0,272)
MPP	1,33 \pm 0,17	1,89 \pm 0,30	2,921 (0,089)
FB	0,18 \pm 0,03	0,11 \pm 0,03	2,394 (0,123)

DBT: Desbaste; PCL: Decantador primario; BRT: Reactor biológico; EFF: Efluente; MPP: Microplásticos particulados; FB: Fibras.

El estudio por días de la semana demostró que no se aprecian diferencias con significación estadística para la concentración media de MP (*F-test* = 1,342; *p* = 0,254). Ziajahromi *et al.* (2021) sugieren que la concentración de MP no necesariamente sigue un perfil diario. En nuestro caso, sí aparecen diferencias estadísticamente significativas para FB (*F-test* = 5,257; *p* = 0,000); FI (*F-test* = 2,653; *p* = 0,033) y FR (*F-test* = 12,355; *p* = 0,000). Los valores medios por día de estas tres formas se muestran en la Figura 4.16, en la que se puede observar un comportamiento similar para FB y FI, con valores mínimos hacia el principio y final de semana.

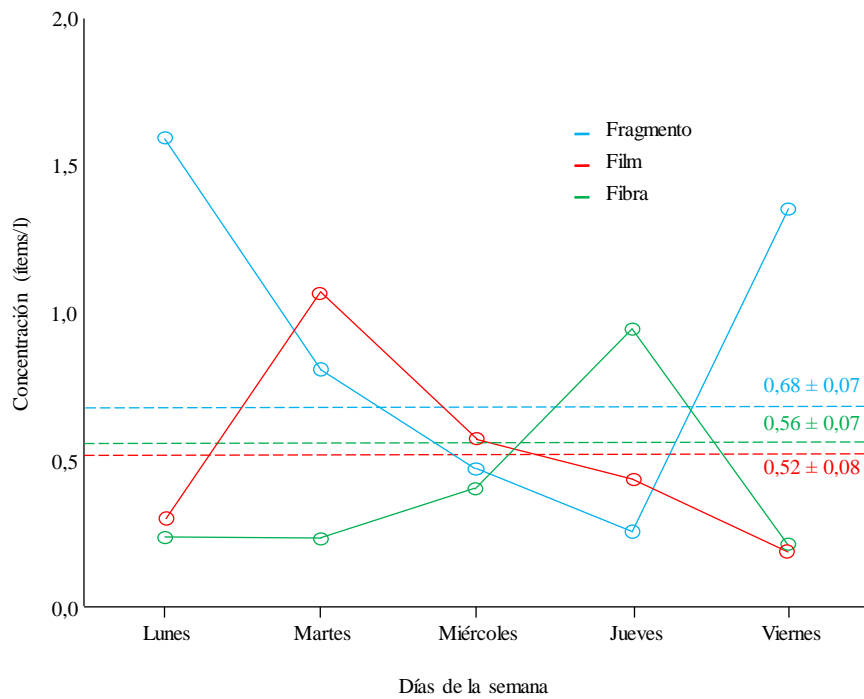


Figura 4.16. Evolución de la concentración de FB, FI y FR a lo largo de la semana.

Tal y como se ha descrito para otros tipos de contaminantes, la actividad humana en los países industrializados sigue en gran medida un ciclo de siete días, con una disminución reconocida de los contaminantes durante el fin de semana (Beirle *et al.*, 2003; Schipa *et al.*, 2009). La forma FI dio valores por encima de la media para el martes y el miércoles, coincidiendo con un aumento en la actividad agrícola e industrial, y una reducción para el lunes, jueves y, especialmente, para el viernes, cuando mucha actividad industrial termina su jornada a medio día. Resultados similares han sido descritos para otros parámetros físico-químicos en depuradoras (Bayo y López-Castellanos, 2016).

4.3.2 Variaciones interanuales

Para el conjunto de depuradoras, se llevó a cabo un estudio de las variaciones interanuales de la concentración de MP. El modelo lineal general con prueba de medias marginales estimadas mostró diferencias con significación estadística para el año 2017 ($2,57 \pm 0,34$ MP/l), con muestras solamente recogidas en EDAR ECB, respecto al resto de años muestreados en todas las depuradoras ($1,63 \pm 0,15$ MP/l) ($F\text{-test} = 8,101$; $p = 0,005$). Las diferencias se mostraron tanto en la concentración de FB, que fue menor para las muestras de 2017 ($0,08 \pm 0,04$ FB/l) que para las del resto de años ($0,70 \pm 0,09$ FB/l) ($F\text{-test} = 13,759$; $p = 0,000$) como en la de MPP, que contrariamente fue superior para 2017 ($2,50 \pm 0,34$ MPP/l) que para el resto de años ($0,93 \pm 0,11$ MPP/l) ($F\text{-test} = 31,103$; $p = 0,000$). Así mismo, las muestras del año 2017 también se caracterizaron por tener un tamaño medio de MP de $0,70 \pm 0,03$ mm, inferior al del resto de años de todas las depuradoras ($1,06 \pm 0,02$ mm) ($F\text{-test} = 48,133$; $p = 0,000$). Estas diferencias desaparecían en el EFF de la EDAR ECB, con valores medios de concentración de MP de $0,28 \pm 0,08$ MP/l para 2017 y $0,24 \pm 0,14$ MP/l para el resto de años ($F\text{-test} = 0,175$; $p = 0,677$), indicando que la depuradora tiene un buen comportamiento respecto de la emisión de MP en el EFF, por ser capaz de amortiguar las variaciones observadas a la entrada de la EDAR a través de todo el proceso de depuración, con independencia del valor de concentración en DBT.

Para el resto de depuradoras, solo aparecieron diferencias estadísticamente significativas en la EDAR MMS, donde las muestras de agua residual de 2018 presentaban una concentración mayor de MP a la entrada de la depuradora ($2,24 \pm 0,44$ MP/l) que las de 2019 ($11,11 \pm 4,81$ MP/l) ($F\text{-test} = 20,662$; $p = 0,001$), aunque, de nuevo, estas diferencias fueron amortiguadas a lo largo del sistema de depuración, con valores medios en el efluente

final de la EDAR MMS de $1,06 \pm 0,33$ MP/l para 2018 y $1,36 \pm 0,32$ MP/l para 2019, ya sin diferencias estadísticamente significativas (F -test = 0,109; p = 0,748). De nuevo podemos hablar de un funcionamiento eficiente de la depuradora en cuanto a la reducción en la concentración de MP, a pesar de valores significativamente diferentes en dos años consecutivos.

4.3.3 Variabilidad estacional

El análisis por estaciones del año de la concentración media de MP para todas las depuradoras estudiadas se muestra en la Figura 4.17. Como se observa, aparecieron diferencias estadísticamente significativas entre ellas, siendo el otoño la estación que más concentración media mostraba, tal y como también reflejó el modelo de medias marginales estimadas, con una concentración de $2,92 \pm 0,44$ MP/l para el otoño, frente a $1,52 \pm 0,12$ MP/l para el resto de las estaciones (F -test = 19,113; p = 0,000).

Así mismo, se observaron diferencias estadísticamente significativas para esta estación en cuanto a las formas de los MP, siendo mayor para otoño las concentraciones tanto de fragmentos: $1,31 \pm 0,26$ FR/l frente a $0,48 \pm 0,05$ FR/l para el resto de estaciones (F -test = 22,572; p = 0,000), como de films: $1,05 \pm 0,30$ FI/l frente a $0,36 \pm 0,04$ FI/l para el resto de estaciones (F -test = 14,740; p = 0,000). El mayor porcentaje de MPP se dio también en otoño (45,33%), frente a invierno (23,05%), verano (16,22%) y primavera (15,39%). Sin embargo, el porcentaje más alto de FB se dio en invierno (44,92%), lo que seguramente está relacionado con un mayor uso de ropa (Browne *et al.*, 2011; Bilgin *et al.*, 2020) y también con un 700% más de tiempo de funcionamiento de la lavadora en invierno respecto a otras estaciones (Takuma *et al.*, 2006).

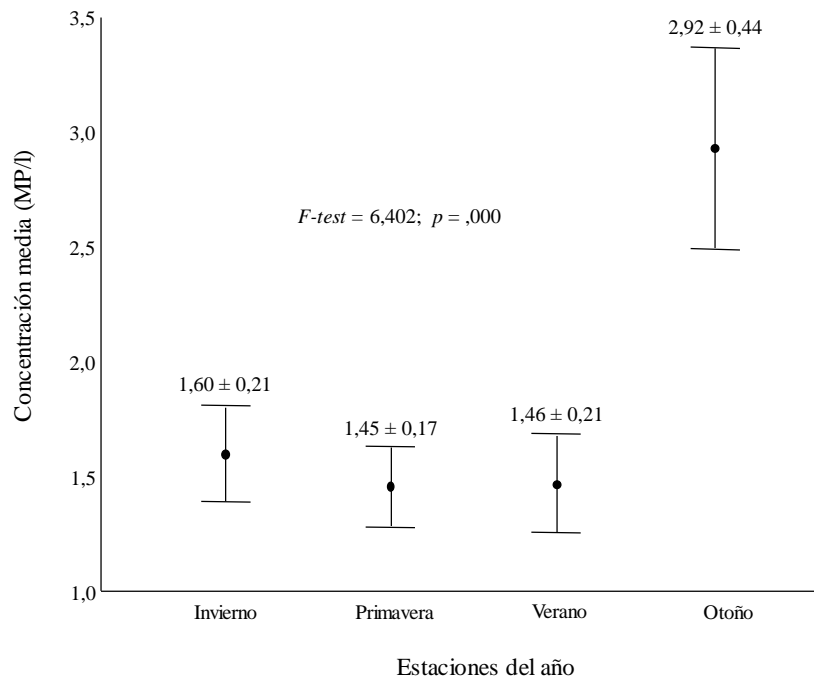


Figura 4.17. Concentración de MP (media \pm error estándar) para las 4 estaciones del año.

Además, las medias marginales estimadas mostraron un tamaño medio inferior para los MP aislados en otoño ($0,81 \pm 0,02$ mm) que para los del resto de estaciones ($1,10 \pm 0,03$ mm) ($F\text{-test} = 44,372; p = 0,000$). La estación del otoño se caracteriza por ser la época de más lluvias de la región (Ruiz Álvarez *et al.*, 2017), que originan fuertes escorrentías hacia el alcantarillado y arrastran todos los MP que encuentran a su paso, especialmente las formas particuladas (MPP), procedentes de actividades urbanas, agrícolas o recreativas. La estación anterior, más seca, propiciaría la acumulación de MP secundarios en el suelo, que serían lavados tras las lluvias hacia el alcantarillado. La escorrentía es un proceso físico aún poco documentado en cuanto a su importancia en la entrada de MP al medio ambiente (Duis y Coors, 2016), y que difiere según la gestión realizada sobre las aguas residuales en los distintos países, con sistemas de alcantarillado unitarios o separativos (Michielssen *et al.*,

2016). Este hecho, junto con las aún elevadas temperaturas registradas en otoño, el viento y la radiación solar, favorecería la ruptura del MP y su menor tamaño medio para esta estación. Además, las lluvias intensas llevan a un menor tiempo de retención hidráulica e incrementan el efluente de la EDAR, reduciendo así el tiempo que el agua residual pasa en las distintas etapas del tratamiento (Long *et al.*, 2019). El incremento en la abundancia de MP tras lluvias intensas y viento, ha sido descrito en estudios realizados en playas, océanos, ríos y estuarios (Moore *et al.*, 2002; Collignon *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2015), así como en depuración (Briain *et al.*, 2020). Cheung *et al.* (2016) indican incluso que los estudios de MP pueden estar sesgados si las muestras se recogen solamente durante la temporada de lluvias o la temporada más seca. Por su parte, Ben-David *et al.* (2021), en el estudio llevado a cabo en una depuradora de Israel, encontraron una concentración media superior para invierno (3 MP/l) que para el resto de estaciones (1,2-1,8 MP/l), que justifican por un mayor lavado de ropa, así como por la escorrentía producida durante esa estación, para ellos la más lluviosa.

4.4 Microplásticos y parámetros físico-químicos en la EDAR ECB

Con objeto de profundizar más en la importancia de la presencia de MP en aguas residuales, y su variación atendiendo a distintos factores, se ha realizado un estudio de las relaciones que los MP guardan con distintos parámetros físico-químicos propios de los procesos de depuración. Este análisis, que en el futuro se propondrá para todas las depuradoras, se ha llevado a cabo inicialmente para la EDAR ECB, por lo que lo que debe de profundizarse más en las hipótesis aquí mencionadas.

Así, se observó una correlación positiva y estadísticamente significativa entre el tamaño y el valor del pH del agua ($r = 0,114$; $p = 0,010$), indicando que valores de pH ácidos llevan a un tamaño menor del MP. Este hecho se observó especialmente en BRT, donde se tuvieron los datos más bajos, tanto de pH como de tamaño medio de MP. Así mismo, las concentraciones de PS disminuían para valores bajos de pH ($r = 0,531$; $p = 0,004$). Aunque la disminución del pH en agua residual es limitada, el concepto “tolerancia a pH bajo” se emplea a menudo para sistemas biológicos, no significando necesariamente valores extremadamente ácidos. Así se ha estudiado para el comportamiento de microorganismos del compostaje de residuos urbanos, que sufren inhibición de su actividad a pH inferior a 6,5 (Sundberg *et al.*, 2004). Los valores de pH en la EDAR ECB oscilaron entre un mínimo de 6,7 en BRT y un máximo de 7,8 en EFF. Tal y como se ha estudiado con anterioridad en esta misma depuradora, cambios leves en el pH del agua residual pueden aumentar o disminuir de forma significativa la tasa de nitrificación-desnitrificación, favoreciendo además el metabolismo de los PAO (Bayo *et al.*, 2016). Schymanski *et al.* (2018) también encontraron diferencias estadísticamente significativas para aguas minerales con gas (99 ± 82 MP/l) que para aguas naturales de mayor pH (12 ± 9 MP/l). Por otra parte, también puede existir un efecto sinérgico por la concurrencia de diferentes factores físicos, químicos y biológicos, que afecten a la concentración o al tamaño del MP (Karami *et al.*, 2018).

También se encontró en la EDAR ECB una correlación negativa y estadísticamente significativa entre los sólidos en suspensión y la carga de MP en DBT ($r = -0,587$; $p = 0,001$). Se piensa que el incremento en sólidos puede llevar a la formación de heteroagregados con los MP, que, por su incremento de tamaño, sean menos solubles y de mayor velocidad de sedimentación. Besseling *et al.* (2017) describieron la formación de estos heteroagregados en su estudio de modelización del transporte de MP en sistemas acuáticos, indicando que sus

efectos sobre la sedimentación eran mucho mayores que los debidos a la propia densidad del polímero o a la formación de biofilm (Horton *et al.*, 2017).

Se calcularon, así mismo, las relaciones entre las concentraciones de microplásticos y los parámetros DQO y DBO₅ en DBT, encontrando el siguiente par de valores medios: $(5,49 \pm 1,04)10^{-3}$ MP/mg DQO-DBT y $(5,22 \pm 1,29)10^{-3}$ MP/mg DBO₅-DBT. Cuando se calculó la misma relación para las muestras del EFF, se obtuvieron los siguientes valores medios: $(7,91 \pm 1,49)10^{-3}$ MP/mg DQO-EFF y $(34,26 \pm 7,73)10^{-3}$ MP/mg DBO₅-EFF. Se observa una relación prácticamente constante entre MP y DQO para la entrada y la salida de la EDAR ECB, a pesar que la DQO se redujo de forma eficiente y estadísticamente significativa entre la entrada y la salida de la depuradora, desde $626,83 \pm 19,06$ mg/l en DBT hasta $52,64 \pm 2,00$ mg/l en EFF (F -test = 3,581; $p = 0,014$). Sin embargo, para la DBO₅, la relación se incrementa, a pesar también de una disminución significativa de la DBO₅ desde la entrada ($434,44 \pm 23,65$ mg/l) a la salida ($8,42 \pm 0,42$ mg/l) (F -test = 3,883; $p = 0,009$). Se hipotetiza con una dificultad para la biodegradación de los MP, incluso en sus tamaños más pequeños. Tal y como indica Andrady (2011), el peso molecular de un microplástico, incluso después de haber sufrido un proceso intensivo de descomposición, es de 10^3 - 10^4 g/mol, aún insuficiente para una degradación biológica rápida, que se da en oligómeros de polietileno de menos de 500 g/mol.

Así mismo, se observó que un aumento en la concentración de PET en la entrada de la EDAR ocasionaba una disminución en el porcentaje de eliminación de DQO ($r = -0,534$; $p = 0,003$) y DBO₅ ($r = 0,579$; $p = 0,001$), hecho este que ya había sido descrito para reactores anaerobios, acompañado de un menor rendimiento en metano (Zhang *et al.*, 2020c). La toxicidad generada por la posible lixiviación del ftalato de dibutilo (DBP), un compuesto

orgánico usado en la industria como plastificante y aditivo en tintas para impresión y pegamentos, podría ser la razón de esta inhibición (Zhang *et al.*, 2020c).

Finalmente, también se observó una correlación negativa y estadísticamente significativa entre la concentración de MP y el amonio (N-NH₄) ($r = -0,441$; $p = 0,007$) y el nitrógeno total (N-NT) ($r = -0,437$; $p = 0,008$) a la salida de la depuradora. Estos resultados pueden justificarse debido a una fácil hidratación del grupo carbonilo en MP, que adsorberían y, por tanto, secuestrarían estos nutrientes, aumentando su densidad y finalmente sedimentando (Green *et al.*, 2016; Long *et al.*, 2019).

CAPÍTULO 5.
CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha evaluado la presencia de microplásticos en 4 estaciones depuradoras de la Región de Murcia, en concreto la EDAR Cabezo Beaza (ECB), EDAR Águilas (AGL), EDAR Mar Menor Sur (MMS) y EDAR La Aljorra (ALJ), con el fin de conocer la situación de esta problemática y aportar conocimiento acerca de las soluciones tecnológicas disponibles que resulten más eficientes para evitar la descarga de este contaminante emergente. De los resultados obtenidos, podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. Se empleó la filtración al vacío, junto con la separación por densidad en las muestras que lo requerían, como sistema de extracción de microplásticos de aguas residuales. El método de separación por densidad se llevó a cabo con una disolución concentrada de 120 g/l de NaCl, tras probar con otras sales como el yoduro de potasio, estableciendo con ello un método reproducible, sencillo, asequible y eficaz. No se llevó a cabo ningún proceso de digestión de la materia orgánica, y se descartaron las extracciones sucesivas por no aportar diferencias estadísticamente significativas a los resultados. La identificación de las muestras se realizó con ayuda de la estereomicroscopía trinocular y espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier.
2. Desde septiembre de 2016 hasta mayo de 2020 se procesaron un total de 1.228,92 l de agua residual en 344 muestras simples, repartidos en: 757,22 l y 239 muestras de la EDAR ECB, 221,83 l y 53 muestras de la EDAR AGL, 103,14 l y 24 muestras de la EDAR MMS y 146,73 l y 28 muestras de la EDAR ALJ, lo que se tradujo en 3.215

- micropartículas aisladas, fotografiadas, medidas y clasificadas. De todas ellas, 2.071 (64,42%) se identificaron como microplásticos.
3. Pese a las distintas concentraciones de microplásticos encontradas a la entrada de las diferentes depuradoras, no se observaron diferencias con significación estadística entre ellas ($F\text{-test} = 2,299$; $p = 0,082$), lo que indica un comportamiento homogéneo para este contaminante en zonas con hábitos y costumbres similares. Los porcentajes de retención estuvieron dentro de los rangos establecidos para las depuradoras europeas, siendo del 89,18% para la EDAR ECB, 79,01% para la EDAR AGL MBR, 75,49% para la EDAR AGL RSF, 70,12% para la EDAR MMS–y 64,25% para la EDAR ALJ. Se estima una emisión diaria de microplásticos de entre $0,88 \times 10^7$ y $3,18 \times 10^7$, lo que significa una media de entre 22 y 78 MP por habitante y día para las depuradoras estudiadas.
 4. Los microplásticos se clasificaron, según su forma, en microesférula (BD), fibra (FB), film (FI) y fragmento (FR), siendo el fragmento la forma más abundante, con una concentración media de $0,68 \pm 0,08$ FR/l, y la microesférula la forma menos aislada, con una concentración media de $0,09 \pm 0,02$ BD/l. Las formas particuladas de los microplásticos decrecieron de manera significativa en todos los tratamientos estudiados (> 90%); sin embargo, el descenso en las fibras fue menor, especialmente en tecnologías de depuración que emplean biorreactor de membrana (57,35%) o tratamiento terciario con filtros rápidos de arena (53,55% – 56,46%).
 5. El 68,24% de los microplásticos aislados fue menor o igual a 1mm, siendo el rango más frecuente el comprendido entre 400 y 600 μm (25,45%). El tamaño mínimo medio fue para los microplásticos de la EDAR ECB ($0,81 \pm 0,02$ mm), y el máximo

medio se dio en la EDAR ALJ ($1,36 \pm 0,09$ mm). En la EDAR ECB, se apreció un descenso en la cantidad de microplásticos de tamaño superior a 1 mm, desde la entrada (25,33%) al decantador primario (17,20%), y de nuevo en el reactor biológico (15,82%), destacando con ello el importante papel de retención que tienen los procesos físicos y biológicos de las depuradoras. En la EDAR ALJ, la única con un tratamiento final de desinfección, el porcentaje de microplásticos de tamaño inferior a 500 μm aumentó desde la entrada (18,63%) a la salida (21,43%), poniendo de manifiesto el efecto de degradación del microplástico sufrido por la acción de la radiación ultravioleta.

6. Los colores más abundantes encontrados en los microplásticos fueron el blanco (31,76%), el azul (30,45%) y el beige (15,88%). El 74,67% de las fibras fueron de color azul, y el 60,62% de los films de color blanco, transparentes (62,50%) y compuestos por LDPE (73,52%), lo que se ha relacionado con la cercanía de las depuradoras a cultivos agrícolas bajo plástico, a la utilización generalizada de bolsas de un solo uso, así como a su transporte atmosférico o por escorrentía.
7. Se identificaron un total de 20 familias de polímeros, siendo los más abundantes LDPE (60,17%), HDPE (11,15%) y PP (10,62%). El 61,90% de las fibras aisladas estaban constituidas por PET, con el porcentaje más elevado en invierno (44,92%), seguramente debido a un mayor uso de prendas y a su lavado.
8. Los biopolímeros identificados en las muestras de agua residual desaparecieron por completo en el efluente, indicando su carácter biodegradable. Por el contrario, determinados copolímeros, relacionados con los materiales de construcción, y las poliamidas, aparecieron o se incrementaron en el efluente, pudiendo indicar la

contaminación aportada por las propias tuberías y equipos de depuración. Finalmente, la cercanía de la EDAR ECB a una autovía puede ser la responsable del aislamiento de microplásticos relacionados con el desgaste de neumáticos y el tráfico rodado.

- 9.** No se observaron diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de microplásticos estudiadas en las muestras de mañana y tarde. Los análisis diarios mostraron que la concentración de films y fibras seguía el ciclo semanal de la actividad industrial. El otoño resultó ser la estación del año con mayor concentración de microplásticos y de menor tamaño, lo que se justifica por ser la temporada más lluviosa en la Región de Murcia, con fuertes escorrentías hacia un alcantarillado de tipo unitario. Finalmente, las diferencias interanuales en la carga de microplásticos a la entrada de las depuradoras desaparecían en las muestras del efluente, demostrando la eficiencia de los procesos de depuración.

- 10.** Las relaciones entre los microplásticos y los distintos parámetros físico-químicos de los procesos de depuración mostraron un menor tamaño para pH ácidos, una posible heteroagregación con los sólidos en suspensión, un incremento en la relación de la DBO₅ con los microplásticos a la salida de la depuradora y un posible secuestro de nutrientes, que llevaría a su reducción en el efluente final.

CAPÍTULO 6.
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abayomi, O.A., Range, P., Al-Ghouti, M.A., Obbard, J.P., Almeer, S.H., Ben-Hamadou, R. (2017). Microplastics in coastal environments of the Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin* 124: 181–188.
- Akarsu, C., Kumbur, H., Gökdağ, K., Kıdeyş, A.E., Sanchez-Vidal, A. (2020). Microplastics composition and load from three wastewater treatment plants discharging into Mersin Bay, north eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 150: 110776.
- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V.R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., Galop, D. (2019). Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience* 12(5): 339–344.
- Almroth, B.M.C., Åstrom, L., Roslund, S., Petersson, H., Johansson, M., Persson, N. (2018). Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment. *Environmental Science & Pollution Research* 25: 1191–1199.
- Alvim, C.B., Mendoza-Roca, J.A., Bes-Piá, A. (2020). Wastewater treatment plant as microplastics release source – quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management* 255: 109739.
- Andler, R. (2020). Bacterial and enzymatic degradation of poly (cis-1, 4-isoprene) rubber: Novel biotechnological applications. *Biotechnology Advances* 44: 1076062.
- Andrade, J.M., Ferreiro, B., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. (2020). Standardization of the minimum information for publication of infrared-related data when microplastics are characterized. *Marine Pollution Bulletin* 154: 111035.
- Andrady A.L. (2015) Persistence of Plastic Litter in the Oceans. Bergmann M., Gutow L., Klages M. (eds) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer, Cham., pp. 57–72.

- Andrady, A., Neal, M. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 364: 1526.
- Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62: 1596–1605.
- Andrady, A.L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin* 119: 12–22.
- APHA (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eds.: Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D.), 23rd Ed., American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation, Washington, DC, USA 2012, 1496 pp.
- Aragão Melo, A.R., da Silva, E.O., Menezes, L.R., Tavares, M.I.B. (2018). The effect of modified cellulose particles on morphology and properties ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Testing* 68: 333–339.
- Arthur, C., Baker, J., Bamford, H. (2009). Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris. NOAA marine debris program. Technical memorandum NOS-OR&R-30.
- Aslam, H., Ali, T., Mortula, M.M., Attaelmanan, A.G. (2020). Evaluation of microplastics in beach sediments along the coast of Dubai, UAE. *Marine Pollution Bulletin* 150: 110739.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International* 102: 165–176.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Jayanthi, B., Fauziah, S.H. (2018). Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. *Marine Pollution Bulletin* 127: 15–21.

- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research* 128: 2–11.
- Bai, B., Liu, Y., Meng, X., Liu, C., Zhang, H., Zhang, W., Jin, H. (2020). Experimental investigation on gasification characteristics of polycarbonate (PC) microplastics in supercritical water. *Journal of the Energy Institute* 93: 624–633.
- Barbes, L., Rădulescu, C., Stihl, C. (2014). ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials. *Romanian Reports in Physics* 66: 765–77.
- Barnes, D.K., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 364(1526): 1985–1998.
- Barrows, A.P., Neumann, C.A., Berger, M.L., Shaw, S.D. (2017). Grab vs. neuston tow net: A microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field. *Analytical Methods* 9 (9): 1446–1453.
- Bayo, J., López-Castellanos, J., Puerta, J. (2016). Operational and environmental conditions for efficient biological nutrient removal in an urban wastewater treatment plant. *CLEAN - Soil, Air, Water* 44 (9): 1123–1130.
- Bayo, J., Guillén, M., Olmos, S., Jiménez, P., Sanchez, E., Roca, M.J. (2018). Microplastics as vector for persistent organic pollutants in urban effluents: the role of polychlorinated biphenyls. *International Journal of Sustainable Development and Planning* 13 (4): 671–682.
- Bayo, J., López-Castellanos, J. (2016). Principal factor and hierarchical cluster analyses for the performance assessment of an urban wastewater treatment plant in the Southeast of Spain. *Chemosphere* 155: 152–162.
- Bayo, J., Martínez, A., Guillén, M., Olmos, S., Roca, M.J., Alcolea, A. (2017). Microbeads in commercial facial cleansers: threatening the environment. *CLEAN - Soil, Air, Water* 45(7): 1600683.

- Bayo, J., Rojo, D., Olmos, S. (2019). Abundance, morphology and chemical composition of microplastics in sand and sediments from a protected coastal area: The Mar Menor lagoon (SE Spain). *Environmental Pollution* 252: 1357–1366
- Beat the Microbead (2020). Impacts. Disponible en: <https://www.beatthemicrobead.org/impact/global-impact/> Consulta: 02.NOV.2020.
- Beirle, S., Platt, U., Wenig, M., Wagner, T. (2003). Weekly cycle of NO₂ by GOME measurements: A signature of anthropogenic sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3: 2225–2232.
- Bellas, J., Martínez-Armental, F., Martínez-Camara, A., Besada, V., Martínez Gomez, C. (2016). Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin* 109: 55–60.
- Ben-David, E.A., Habibi, M., Haddad, E., Hasanin, M., Angel, D.L., Booth, A.M., Sabbah, I. (2021). Microplastic distributions in a domestic wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and influence of sampling technique. *Science of the Total Environment* 752: 141880.
- Bergmann, M., Wirzberger, V., Krumpfen, T., Lorenz, C., Primpke, S., Tekman, M.B., Gerdt, G. (2017). High quantities of microplastic in Arctic deep-sea sediments from the HAUSGARTEN observatory. *Environmental Science & Technology* 51(19): 11000–11010.
- Besley, A., Vijver, M.G., Behrens, P., Bosker, T. (2017). A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. *Marine Pollution Bulletin* 114(1): 77–83.
- Besseling, E., Quik, J.T., Sun, M., Koelmans, A.A. (2017). Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *Environmental Pollution* 220: 540–548.

- Bilgin, M., Yurtsever, M., Karadagli, F. (2020). Microplastic removal by aerated grit chambers versus settling tanks of a municipal wastewater treatment plant. *Journal of Water Process Engineering* 38: 101604.
- Bin, Z., Yongqiang, C., Cuilian, G., Maoke, L., Puyu, Y., Yang, Z. (2020). Outlook and overview of microplastics pollution in ecological environment. *E3S Web of Conferences* 143: 02027.
- Blair, R.M., Waldron, S., Gauchotte-Lindsay, C. (2019). Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. *Water Research* 163: 114909.
- Blair, R.M., Waldron, S., Phoenix, V., Gauchotte-Lindsay, C. (2017). Micro- and nanoplastic pollution of freshwater and wastewater treatment systems. *Springer Science Reviews* 5(1): 19–30.
- Boerger, C.M., Lattin, G.L., Moore, S.L., Moore, C.J. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin* 60: 2275–2278.
- Boucher, J., Friot, D. (2017). Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources. The International Union for Conservation of Nature (IUCN). 43 pp.
- Briain, O.Ó., Mendes, A.R.M., McCarron, S., Healy, M.G., Morrison, L. (2020). The role of wet wipes and sanitary towels as a source of white microplastic fibres in the marine environment. *Water Research* 182: 116021.
- Bridson, J.H., Patel, M., Lewis, A., Gaw, S., Parker, K. (2020). Microplastic contamination in Auckland (New Zealand) beach sediments. *Marine Pollution Bulletin* 151: 110867.
- Brodhagen, M., Goldberger, J.R., Hayes, D.G., Inglis, D.A., Marsh, T.L., Miles, C. (2017). Policy considerations for limiting unintended residual plastic in agricultural soils. *Environmental Science & Policy* 69: 81–84.

- Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science & Technology* 45: 9175–9179.
- Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R. (2007). Microplastic – an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment and Management* 3: 559–561.
- Browne, M.A., Niven, S.J., Galloway, T.S. Rowland, S.J., Thompson, R.C. (2013) Microplastic Moves Pollutants and Additives to Worms, Reducing Functions Linked to Health and Biodiversity. *Current Biology* 23: 2388–2392.
- Buchanan, J.B. (1971). Pollution by synthetic fibres. *Marine Pollution Bulletin* 2: 23.
- Cai, L., Wang, J., Peng, J., Tan, Z., Zhan, Z., Tan, X., Chen, Q. (2017). Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. *Environmental Science and Pollution Research International* 24 (32): 24928–24935.
- Cai, Y., Yang, T., Mitrano, D.M., Heuberger, M., Hufenus, R., Nowack, B. (2020). Systematic study of microplastic fiber release from 12 different polyester textiles during washing. *Environmental Science & Technology* 54(8): 4847–4855.
- Caldwell, J., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., Lehner, R. (2019). Assessing meso- and microplastic pollution in the Ligurian and Tyrrhenian Seas. *Marine Pollution Bulletin* 149: 110572.
- Calero, M., Godoy, V., Quesada, L., Martín-Lara, M.Á. (2021). Green strategies for microplastics reduction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 28: 100442.
- Campos Arceo, J.E, Rodrigues Barata, A.R., Conde Salazar, L. (2013). Dermatitis de contacto alérgica a los acrilatos. *Dermatología Revista Mexicana* 57: 389–393.

- Cao, Y., Wang, Q., Ruan, Y., Wu, R., Chen, L., Zhang, K., Lam, P.K.S. (2020). Intra-day microplastic variations in wastewater: A case study of a sewage treatment plant in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 160: 111535.
- Carpenter, E.J., Anderson, S.J., Harvey, G.R., Miklas, H.P., Peck, B.B. (1972). Polystyrene spherules in coastal waters. *Science* 178: 749–50.
- Carpenter, E.J., Smith, K.L. (1972). Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science* 175: 1240–1241.
- Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research* 91: 174–182.
- Carson, H.S., Colbert, A.L., Kaylor, M.J., Mc Dermid, K.J. (2011). Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Marine Pollution Bulletin* 62: 1708–1713.
- Chae, D.H., Kim, I.S., Kim, S.K., Song, Y.K., Shim, W.J. (2015). Abundance and distribution characteristics of microplastics in surface seawaters of the Incheon/Kyeonggi coastal region. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 69(3): 269–278.
- Chang, X., Xue, Y., Li, J., Zou, L., Tang, M. (2019). Potential health impact of environmental micro- and nanoplastics pollution. *Journal of Applied Toxicology* 40(1): 4–15.
- Chen, G., Feng, Q., Wang, J. (2019). Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of the Total Environment* 703: 135504.
- Chen, Q., Li, Y., Li, B. (2020). Is color a matter of concern during microplastic exposure to *Scenedesmus obliquus* and *Daphnia magna*? *Journal of Hazard Materials* 383: 121224.

- Cheung, P.K., Cheung, L.T.O., Fok, L. (2016). Seasonal variation in the abundance of marine plastic debris in the estuary of a subtropical macro-scale drainage basin in South China. *Science of the Total Environment* 562: 658–665.
- CHS (2020). Confederación Hidrográfica del Segura. Situación de los recursos hídricos en España. Disponible en: <https://www.chsegura.es/chs/planificacionydma/planhidrologiconacional/evaluacionambientalestrategica/index.html>. Consulta: 15.ABR.2020.
- Cincinelli, A., Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Chelazzi, D., Giarrizzo, T. (2019). A potpourri of microplastics in the sea surface and water column of the Mediterranean Sea. *Trends in Analytical Chemistry* 110: 321–326.
- Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin* 62: 2199–2204.
- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin* 70: 227–233.
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T.S. (2013). Microplastic Ingestion by Zooplankton *Environmental Science & Technology* 47: 6646–6655.
- Cole, M., Webb, H., Lindeque, P.K., Fileman, E.S., Halsband, C., Galloway, T.S. (2014). Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. *Scientific Reports* 4: 4528.
- Cole, M.; Lindique, P.; Halsband, C. and Galloway, T. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Marine Pollution Bulletin* 62: 2588–2597.

- Collignon, A., Hecq, J.H., Glagani, F., Voisin, P., Collard, F., Goffart, A. (2012). Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 64(4): 861–864.
- Colton, J.B., Knapp, F.D., Burns, B.R. (1974). Plastic particles in surface waters of the Northwestern Atlantic. *Science* 185: 491–497.
- Conley, K., Clum, A., Deepe, J., Lane, H., Beckingham, B. (2019). Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: removal efficiencies and loading per capita over one year. *Water Research X* 3: 100030.
- Cooper, D.A., Corcoran, P.L. (2010) Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai. Hawaii. *Marine Pollution Bulletin* 60: 650–654.
- Corami, F., Rosso, B., Bravo, B., Gambaro, A., Barbante, C. (2020). A novel method for purification, quantitative analysis and characterization of microplastic fibers using Micro-FTIR. *Chemosphere* 238: 124564.
- Cox, K.D., Covernton, G.A., Davies, H.L., Dower, J.F., Juanes, F., Dudas, S.E. (2019). Human consumption of microplastics. *Environmental Science & Technology* 53(12): 7068–7074.
- Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., Gonzalez-Gordillo, J.I., Ubeda, B., Galvez, J.A., Irigoien, X., Duarte, C.M. (2015). Plastic accumulation in the mediterranean sea. *PLoS One* 10: 0121762.
- Crawford, C.B., Quinn, B. (2017). *Microplastic Pollutants*, 1st ed. Elsevier Science. 336 pp.
- Da Costa, J.P., Santos, P.S.M., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T. (2016). (Nano) plastics in the environment-sources, fates and effects. *Science of the Total Environment* 566: 15–26.

- Dave, J., Kumar, R., Srivastava, H.C. (1987). Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science* 33: 455–477.
- De Souza Machado, A.A., Lau, C.W., Till, J., Kloas, W., Lehmann, A., Becker, R., Rillig, M.C. (2018). Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. *Environmental Science & Technology* 52: 9656–9665.
- Dekiff, J.H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E. (2014). Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environmental Pollution* 186: 248–256.
- De-la-Torre, G.E., Dioses-Salinas, D.C., Castro, J.M., Antay, R., Fernández, N.Y., Espinoza-Morriberón, D., Saldaña-Serrano, M. (2020). Abundance and distribution of microplastics on sandy beaches of Lima, Peru. *Marine Pollution Bulletin* 151: 110877.
- Ding, L., fan Mao, R., Guo, X., Yang, X., Zhang, Q., Yang, C. (2019). Microplastics in surfacewaters and sediments of the Wei River, in the northwest of China. *Science of the Total Environment* 667: 427–434.
- Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 17 de junio de 2008 por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino (Directiva Marco sobre la Estrategia Marina). DOUE-L-2008-81148.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. DOUE-L-1991-80646.
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B. (2017). A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments. *Environmental Pollution* 221: 453–458.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B. (2015). Microplastic contamination in an urban area: A case study un Greater Paris. *Environmental Chemistry* 12: 592–599.

- Dris, R., Gasperi, J., Saad, M., Mirande, C., Tassin, B. (2016). Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin* 104(1–2): 290–293.
- Duis, K., Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe* 28(1): 1–25.
- Dyachenko, A., Mitchell, J., Arsem, N. (2017). Analytical methods extraction and identification of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. *Analytical Methods* 9: 1412–1418.
- Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., Rosal, R. (2020). Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersio with effluents and sludge. *Environmental Pollution* 259: 113837.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. (2020). Occurrence, Fate, and Effect of Microplastics in Freshwater Systems. En: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier, pp. 95–132.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., Aldridge, D.C. (2015). Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research* 75: 63–82.
- Ekebafé, L.O., Ogbeifun, D.E., Okieimen, F.E. (2011). Polymer applications in agriculture. *Biokemistri* 23(2): 81–89.
- Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., Eisentraut, P., Falkenhagen, J., Sturm, H., Braun, U. (2017). Comparison of different methods for MP detection: What can we learn from them, and why asking the right question before measurements matters? *Environmental Pollution* 231: 1256–1264.

- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.K., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C. (2014). Plastic pollution in the World's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS One* 9: 1–15.
- Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S. (2013). Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin* 77: 177–182.
- ESAMUR. Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia. Disponible en: <https://www.esamur.com/>. Consulta: 25.ABR.2020.
- Essel, R., Engel, L., Carus, M. (2015) Sources of microplastics relevant to marine protection, Report for Federal Environment Agency (Germany). ISSN 1862-4804. Disponible en: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sources-of-microplastics-relevant-to-marine> Consulta: 18.ENE.2020.
- Estahbanati, S., Fahrenfeld, N.L. (2016). Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere* 162: 277–284.
- European Chemicals Agency (ECHA) (2019). Annex XV Restriction Report Proposal for a Restriction. Report version number 1 (March 20th 2019). Helsinki.
- Fang, L., Song, Y., Zhu, X., Zheng, Q. (2009). Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride. *Polymer Degradation and Stability* 94(5): 845–850.
- Fendall, L., Sewell, M. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin* 58: 1225–1228.
- Filgueiras, A.V., Gago, J., Campillo, J.A., León, V.M. (2019). Microplastic distribution in surface sediments along the Spanish Mediterranean continental shelf. *Environmental Science and Pollution Research* 26(21): 21264–21273.

- Fischer, V., Elsner, N.O., Brenke, N., Schwabe, E., Brandt, A. (2015). Plastic pollution of the Kuril–Kamchatka trench area (NW pacific). *Deep-Sea Research Part II* 111: 399–405.
- Franco, A.A., Arellano, J.M., Albendín, G., Rodríguez-Barroso, R., Zahedi, S., Quiroga, J.M., Coello, M.D. (2020). Mapping microplastics in Cadiz (Spain): Occurrence of microplastics in municipal and industrial wastewaters. *Journal of Water Process Engineering* 38: 101596.
- Free, C.M., Jensen, O.P., Mason, S.A., Eriksen, M., Williamson, N.J., Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin* 85(1): 156–163.
- Freeman, S., Booth, A.M., Sabbah, I., Tiller, R., Dierking, J., Klun, K., Rotter, A., Ben-David, E., Javidpour, J., Angel, D.L. (2020). Between source and sea: The role of wastewater treatment in reducing marine microplastics. *Journal of Environmental Management* 266: 110642.
- Frias, J.P., Sobral, P., Ferreira, A.M. (2010). Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. *Marine Pollution Bulletin* 60(11): 1988–1992.
- Frias, J.P.G.L., Gago, J., Otero, V., Sobral, P. (2016). Microplastics in coastal sediments from Southern Portuguese shelf waters. *Marine Environmental Research* 114: 24–30.
- Frias, J.P.G.L., Nash, R. (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* 138: 145–147.
- Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.T., Ebert, M., Remy, D. (2013). Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science-Processes & Impacts* 15: 1949–1956.

- Früh, T., Heiliger, L., Müller, G.E. (2006). Use of dialkyl polysulfides for mastication of natural and synthetic rubbers. U.S. Patent No 7,135,515, 2006.
- Galgani, F., Hanke, G., Werner, S., Oosterbaan, L., Nilsson, P., Fleet, D., McKinsey, S., Thompson, R., VanFraneker, J., Vlachogianni, T., Scoullou, M., Mira Veiga, J., Palatinus, A., Matiddi, M., Maes, T., Korpinen, S., Budziak, A., Leslie, H., Gago, J., Liebezeit, G. (2014). MSFD technical group on marine litter in European seas. *JCR Scientific and Policy Reports*, SJRC83985, 128 pp.
- Gallagher, A., Rees, A., Rowe, R., Stevens, J., Wright, P. (2016). Microplastics in the Solent estuarine complex, UK: an initial assessment. *Marine Pollution Bulletin* 102(2): 243–249.
- Gasperi, J., Wright, S.L., Dris, R., Collard, F., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Kelly, F.J., Tassin, B. (2018). Microplastics in air: are we breathing it in? *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1: 1–5.
- Gatidou, G., Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S. (2019). Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants. *Journal of Hazardous Materials* 367: 504–512.
- GESAMP (2015) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment. In: Kershaw P.J. (ed.) (IMO / FAO / UNESCO –IOC / UNIDO / WMO / IAEA / UN / UNEP / UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). *Rep Stud GESAMP* 90, 96 pp.
- Gewert, B., Plassmann, M.M., MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts* 17: 1513–1521.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3: 1700782.

- Gies, E.A., LeNoble, J.L., Noël, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E.R., Ross, P.S. (2018). Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Marine Pollution Bulletin* 133: 553–561.
- Godoy, V., Martínez-Férez, A., Martín-Lara, M.Á., Vellido-Pérez, J.A., Calero, M., Blázquez, G. (2020a). Microplastics as Vectors of Chromium and Lead during Dynamic Simulation of the Human Gastrointestinal Tract. *Sustainability* 12 (11): 4792.
- Godoy, V., Prata, J.C., Blázquez, G., Almendros, A.I., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T., Calero, M., Martín-Lara, M.Á. (2020b). Effects of distance to the sea and geomorphological characteristics on the quantity and distribution of microplastics in beach sediments of Granada (Spain). *Science of the Total Environment* 746: 142023.
- Google Earth (2020). Disponible en: <https://earth.google.com/web/> Consulta: 25.MAR.2020.
- Green, D. S., Boots, B., Sigwart, J., Jiang, S., Rocha, C. (2016). Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling. *Environmental Pollution* 208: 426–434.
- Gregory, M.R. (1977). Plastic pellets on New Zealand beaches. *Marine Pollution Bulletin* 8: 82–84.
- Gündoğdu, S., Çevik, C., Güzel, E., Kilercioğlu, S. (2018). Microplastics in municipal wastewater treatment plants in Turkey: a comparison of the influent and secondary effluent concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment* 190: 626.
- Haave, M., Lorenz, C., Primpke, S., Gerds, G. (2019). Different stories told by small and large microplastics in sediment—first report of microplastic concentrations in an urban recipient in Norway. *Marine Pollution Bulletin* 141: 501–513.

- Habib, R.Z., Thiemann, T., Al Kendi, R. (2020). Microplastics and wastewater treatment plants - a review. *Journal of Water Resource and Protection* 12(1): 1–35.
- Hall, N.M., Berry, K.L.E., Rintoul, L., Hoogenboom, M.O. (2015). Microplastic ingestion by scleractinian corals. *Marine Biology* 162(3): 725–732.
- Hammer, J., Kraak, M.H.S., Parsons, J.R. (2012). Whitacre, D.M. (Ed.), Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. *Springer New York, NY*, pp. 1–44.
- Hann, S., Sherrington, C., Jamieson, O., Hickman, M., Kershaw, P., Bapasola, A., Cole, G. (2018). Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products. Final Report. *Report for DG Environment of the European Commission*, 335.
- Hanvey, J.S., Lewis, P.J., Lavers, J.L., Crosbie, N.D., Pozo, K., Clarke, B.O. (2017). A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods* 9(9): 1369–1383.
- Hartmann, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, O.M.C., Ivleva, N.P., Lusher, A.L., Wagner, M. (2019). Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. *Environmental Science & Technology* 53: 1039–1047.
- Hernandez, L.M., Xu, E.G., Larsson, H.C.E., Tahara, R., Maisuria, V.B., Tufenkji, N. (2019). Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea. *Environmental Science & Technology* 53(21): 12300–12310.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology* 46: 3060–3075.

- Hidayaturrahman, H., Lee, T.G. (2019). A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. *Marine Pollution Bulletin* 146: 696–702.
- Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution* 160: 42–48.
- Horton, A.A., Walton, A., Spurgeon, D.J., Lahive, E., Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment* 586: 127–141.
- Hummel, D.O. (2002). Atlas of Plastics Additives: Analysis by Spectrometric Methods. Springer, Berlin/Heidelberg, 537 pp.
- Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L. (2018). Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environmental Science & Technology* 52: 7409–7417.
- Hurley, R.R., Nizzetto, L. (2018). Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: knowledge gaps and possible risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 1: 6–11.
- Imhof, H.K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N.P., Laforsch, C. (2012). A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnology and Oceanography-Methods* 10: 524–537.
- Imhof, H.K., Sigl, R., Brauer, E., Feyl, S., Giesemann, F., Klink, S., Leupolz, K., Löder, M.G.J., Löschel, L.A., Missun, J., Muszynski, S., Ramsperger, A.F.R.M., Schrank, I., Speck, S., Steibl, S., Trotter, B., Winter, I., Laforsch, C. (2017). Spatial and temporal variation of macro-, meso- and microplastic abundance on a remote coral island of the Maldives, Indian Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 116: 340–347.

- INE (2019). Instituto Nacional de Estadística. Disponible en: https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176951&menu=ultiDatos&idp=1254735572981. Consulta: 24.ABR.2020.
- Ingram, A.G., Hoskins, J.H., Sovik, J.H., Maringer, R.E., Holden, F.C. (1968). Study of microplastic properties and dimensional stability of materials. Technical Report AFML-TR-67-232, Part II. United States Air Force Materials Laboratory.
- Iñiguez, M.E., Conesa, J.A., Fullana, A. (2017). Microplastics in Spanish Table Salt. *Scientific Reports* 7: 8620.
- Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K. et al. (2016). The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports* 6: 23501.
- Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F. (2014). The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environmental Pollution* 185: 352–364.
- Jiménez-Skrzypek, G., Hernández-Sánchez, C., Ortega-Zamora, C., González-Sálamo, J., González-Curbelo, M.Á., Hernández-Borges, J. (2021). Microplastic-adsorbed organic contaminants: Analytical methods and occurrence. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 136: 116186.
- Jung, M.R., Horgen, F.D., Orski, S.V., Rodriguez, V., Beers, K.L., Balazs, G.H., Jones, T.T., Work, T.M., Brignac, K.C., Royer, S.J., Hyrenbach, K.D., Jensen, B.A., Lynch, J.M. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin* 127: 704–716.
- Kalčíková, G., Alič, B., Skalar, T., Bundschuh, M., Gotvajn, A.Ž. (2017). Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere* 188: 25–31.

- Kamagata, K., Saito, T., & Toyama, M. (1970). The methods of measuring tackiness of pressure sensitive adhesive tapes. *The Journal of Adhesion* 2(4): 279–291.
- Kane, I.A., Clare, M.A. (2019). Dispersion, accumulation, and the ultimate fate of microplastics in deep-marine environments: a review and future directions. *Frontiers in Earth Science* 7 (80).
- Kang, J.H., Kwon, O.Y., Lee, K.W., Song, Y.K., Shim, W.J. (2015). Marine neustonic microplastics around the southeastern coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 96(1–2): 304–312.
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Larat, V., Galloway, T.S., Salamatinia, B. (2017). The presence of microplastics in commercial salts from different countries. *Scientific Reports* 7: 46173.
- Karami, A., Golieskardi, A., Choo, C.K., Larat, V., Salamatinia, B. (2018). Microplastic and mesoplastic contamination in canned sardines and sprats. *Science of the Total Environment* 612: 1380–1386.
- Karapanagioti, H.K., Endo, S., Ogata, Y., Takada, H. (2011). Diffuse pollution by persistent organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece. *Marine Pollution Bulletin* 62: 312–7.
- Karthik, R., Robin, R.S., Purvaja, R., Ganguly, D., Anandavelu, I., Raghuraman, R., Hariharan, G., Ramakrishna, A., Ramesh, R. (2018). Microplastics along the beaches of southeast coast of India. *Science of The Total Environment* 645: 1388–1399.
- Kay, P., Hiscoe, R., Moberley, I., Bajic, L., McKenna, N. (2018). Wastewater treatment plants as a source of microplastics in river catchments. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 20264–20267.

- Klein, M., Fischer, E.K. (2019). Microplastic abundance in atmospheric deposition within the Metropolitan area of Hamburg, Germany. *Science of the Total Environment* 685: 96–103.
- Klingelhöfer, D., Braun, M., Quarcoo, D., Brüggmann, D., Groneberg D.A. (2020). Research landscape of a global environmental challenge: Microplastics. *Water Research* 170: 115358.
- Kole, P. J., Lohr, A. J., Van Belleghem, F., Ragas, A. M. J. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14: 1265.
- Kosuth, M., Mason, S.A., Wattenberg, E.V. (2018) Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS ONE* 13: 0194970.
- Kosuth, M., Wattenberg, E.V., Mason, S.A., Tyree, C., Morrison, D. (2017). Synthetic Polymer Contamination in Global Drinking Water. Disponible en: https://orbmedia.org/stories/Invisibles_final_report. Consulta: 13.AGO.2020.
- Kovač Viršek, M., Palatinus, A., Koren, Š., Peterlin, M., Horvat, P., Kržan, A. (2016). Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. *Journal of Visualized Experiments* 118: 55161.
- Kroon, F., Motti, C., Talbot, S., Sobral, P., Puotinen, M. (2018). A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia. *Environmental Pollution* 238: 26–38.
- Lam, C-S., Ramanathan, S., Carbery, M., Gray, K., Vanka, K.S., Maurin, C., Bush, R., Palanisami, T. (2018). A Comprehensive Analysis of Plastics and Microplastic Legislation Worldwide. *Water Air Soil Pollution* 229: 345.
- Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., Sillanpää, M. (2018). Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Research* 133: 236–246.

- Lares, M., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., 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.
- Lasee, S., Mauricio, J., Thompson, W.A., Karnjanapiboonwong, A., Kasumba, J., Subbiash, S., Subbiash, S., Morse, A.N., Anderson, T.A. (2017). Microplastics in a freshwater environment receiving treated wastewater effluent. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13(3): 528–532.
- Lechner, A., Keckeis, H., Lumesberger-Loisl, F., Zens, B., Krusch, R., Tritthart, M., Schludermann, E. (2014). The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbering fish larvae in Europe's second largest river. *Environment Pollution* 188: 177–181.
- Lee, H., Kim, Y. (2018). Treatment characteristics of microplastics at biological sewage treatment facilities in Korea. *Marine Pollution Bulletin* 137: 1–8.
- Lee, H., Shim, W.J., Kwon, J.H. (2014). Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Science of The Total Environment* 470: 1545–1552.
- Lee, J., Hong, S., Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, Y.C., Jang, M., Heo, N.W., Han, G.M., Lee, M.J., Kang, D., Shim, W. J. (2013). Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. *Marine Pollution Bulletin* 77(1–2): 349–354.
- Lenz, R., Enders, K., Stedmon, C.A., Mackenzie, D.M., Nielsen, T.G. (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin* 100: 82–91.
- Leslie, H.A. (2014). Review of Microplastics in Cosmetics – Scientific background on a potential source of plastic particulate marine litter to support decision-making. IVM – Institute for Environmental Studies, Amsterdam

- Leslie, H.A., Brandsma, S.H., Van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D. (2017). Microplastics en route: Field measurements in the Dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environment International* 101: 133–142.
- Leslie, H.A., Van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D. (2013). Microplastic Survey of the Dutch Environment - Novel Data Set of Microplastics in North Sea Sediments, Treated Wastewater Effluents and Marine Biota. Final Report R-13/11. IVM Institute for Environmental Studies, VU University, Amsterdam.
- Li, C., Busquets, R., Campos, L.C. (2020a). Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. *Science of the Total Environment* 707: 135578.
- Li, C., Wang, X., Liu, K., Zhu, L., Wei, N., Zong, C., Li, D. (2021). Pelagic microplastics in surface water of the Eastern Indian Ocean during monsoon transition period: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment* 755: 1426295.
- Li, J., Huihui, L., Chen, P. (2018a). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research* 137: 362–374.
- Li, L., Xu, G., Yu, H. (2018b). Dynamic membrane filtration: formation, filtration, cleaning, and applications. *Chemical Engineering & Technology* 41(1): 7–18.
- Li, L., Xu, G., Yu, H., Xing, J. (2018c). Dynamic membrane for micro-particle removal in wastewater treatment: performance and influencing factors. *Science of Total Environment* 627: 332–340.
- Li, P., Wang, X., Su, M., Zou, X., Duan, L., Zhang, H. (2020b). Characteristics of plastic pollution in the environment: A review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1–8.

- Liebezeit, G., Dubaish, F. (2012). Microplastics in beaches of the East Frisian islands Spiekeroog and Kachelotplate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 89: 213–217.
- Liebezeit, G., Liebezeit, E. (2013). Non-pollen particulates in honey and sugar. *Food Additives & Contaminants: Part A* 30: 2136–2140.
- Liebezeit, G., Liebezeit, E. (2015). Origin of synthetic particles in honey. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* 65: 143–147.
- Lima, A.R.A., Costa, M.F., Barletta, M. (2014). Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. *Environmental Research* 132: 146–155.
- Liu, K., Wang, X., Fang, T., Xu, P., Zhu, L., Li, D. (2019a). Source and potential risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shanghai. *Science of Total Environment* 675: 462–471.
- Liu, K., Wang, X., Song, Z., Wei, N., Li, D., (2020). Terrestrial plants as a potential temporary sink of atmospheric microplastics during transport. *Science of Total Environment* 742: 140523.
- Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z., Wang, J. (2019b). Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chemistry Engineering Journal* 362: 176–182.
- Lo, H.S., Xu, X., Wong, C.Y., Cheung, S.G. (2018). Comparisons of microplastic pollution between mudflats and sandy beaches in Hong Kong. *Environmental Pollution* 236: 208–217.
- Long, Z., Pan, Z., Wang, W., Ren, J., Yu, X., Lin, L., Lin, H., Chen, H., Jin, X. (2019). Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. *Water Research* 155: 255–265.

- Lönnstedt, O.M., Eklöv, P. (2016). Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. *Science* 352(6290): 1213–1216.
- Lorenz, C., Roscher, L., Meyer, M.S., Hildebrandt, L., Prume, J., Primpke, S., Gerdts, G. (2019). Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea. *Environmental Pollution* 252: 1719–1729.
- Lu, L., Luo, T., Zhao, Y., Cai, C., Fu, Z., Jin, Y. (2019). Interaction between microplastics and microorganism as well as gut microbiota: a consideration on environmental animal and human health. *Science Total Environmental* 667: 94–100.
- Lusher, A.L., McHugh, M., Thompson, R.C. (2012). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine Pollution Bulletin* 67: 94–99.
- Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P., Cole, M. (2017). Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods* 9: 1346.
- Lv, X., Dong, Q., Zuo, Z., Liu, Y., Huang, X., Wu, W.-M., (2019). Microplastics in a municipal wastewater treatment plant: Fate, dynamic distribution, removal efficiencies, and control strategies. *Journal of Cleaner Production* 225: 579–586.
- Lyons, B.P., Cowie, W.J., Maes, T., Le Quesne, W.J.F. (2020). Marine plastic litter in the ROPME Sea Area: Current knowledge and recommendations. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 187:109839.
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C.G., Della Torre, C., Parenti, C.C., Gorbi, S., Regoli, F. (2019). The fate of microplastics in an Italian wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment* 652: 602–610.
- Magnusson, K., Norén, F. (2014). Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. IVL Swedish Environmental Research Institute.

- Mahon, A.M., O'Connell, B., Healy, M.G., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R., Morrison, L. (2017). Microplastics in sewage sludge: Effects of treatment. *Environmental Science & Technology* 51: 810–818.
- Mallow, O., Spacek, S., Schwarzböck, T., Fellner, J., Rechberger, H. (2020). A new thermoanalytical method for the quantification of microplastics in industrial wastewater. *Environmental Pollution* 259: 113862.
- Mani, T., Hauk, A., Walter, U., Burkhardt-Holm, P. (2015). Microplastics profile along the Rhine River. *Scientific Reports* 5: 17988.
- Mansouri, A., Cregut, M., Abbes, C., Durand, M.-J., Landoulsi, A., Thouand, G. (2017). The environmental issues of DDT pollution and bioremediation: a multidisciplinary review. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 181(1): 309–339.
- Many, M. C., Mestdagh, C., Van Den Hove, M. F., Deneff, J. F. (1992). In vitro study of acute toxic effects of high iodide doses in human thyroid follicles. *Endocrinology* 131(2): 621–630.
- Masiá, P., Sol, D., Ardura, A., Laca, A., Borrell, Y.J., Dopico, E., Laca, A., Machado-Schiaffino, G., Díaz, M., Garcia-Vazquez, E. (2020). Bioremediation as a promising strategy for microplastics removal in wastewater treatment plants. *Marine Pollution Bulletin* 156: 111252.
- Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L. (2016). Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution* 218: 1045–1054.
- Massos, A., Turner, A. (2017). Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. *Environmental Pollution* 227: 139–145.

- Masura, J., Baker, J.E., Foster, G.D., Arthur, C., Herring, C. (2015) Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48.
- Mathalon, A., Hill, P. (2014). Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Marine Pollution Bulletin* 81: 69–79.
- Matsuguma, Y., Takada, H., Kumata, H., Kanke, H., Sakurai, S., Suzuki, T., Itoh, M., Okazaki, Y., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Weerts, S., Newman, B. (2017). Microplastics in sediment cores from Asia and Africa as indicators of temporal trends in plastic pollution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 73: 230–239.
- McCormick, A., Hoellein, T.J., Mason, S.A., Schluep, J., Kelly, J.J. (2014). Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. *Environmental Science & Technology* 48(20): 11863–11871.
- Michielssen, M.R., Michielssen, E.R., Ni, J., Duhaime, M.B. (2016). Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit process employed. *Environmental Science: Water Research and Technology* 2: 1064–1073.
- Mihailović, D., Šaponjić, Z., Radoičić, M., Radetić, T., Jovančić, P., Nedeljković, J., Radetić, M. (2010). Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 79(3): 526–532.
- Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Löder, M.G., Primpke, S., Gerds, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research* 108: 365–372.

- Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerds, G. (2019). Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment* 648: 631–635.
- MITECO (2020). Programa de seguimiento de basuras en playas. Informe de resultados 2019. Disponible en: www.miteco.es. Consulta: 20.SEP.2020.
- Moore, C.J., Moore, S.L., Weisberg, S.B., Lattin, G.L., Zellers, A.F. (2002). A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. *Marine Pollution Bulletin* 44: 1035–1038.
- Munno, K., Helm, P.A., Jackson, D.A., Rochman, C., Sims, A. (2018). Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastics particles. *Environmental Chemistry* 37(1): 91–98.
- Murcia Navarro, F.J. (2013). Lodos de depuradora: una visión integral para su posible aplicación a suelos desde una perspectiva agrícola. Tesis Doctoral de la Universidad de Murcia. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10803/128918>. Consulta: 29.ABRIL.2020.
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B. (2016). Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 50: 5800–5808.
- Nakazawa, Y., Matsui, Y., Hanamura, Y., Shinno, K., Shirasaki, N., Matsushita, T., (2018). Identifying, counting, and characterizing superfine activated-carbon particles remaining after coagulation, sedimentation, and sand filtration. *Water Research* 138: 160–168.
- Napper, I. E., Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2015). Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Marine Pollution Bulletin* 99: 178–185.

- Ng, K., Obbard, J. (2006). Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 52: 761–767.
- Ngo, P.L., Pramanik, B.K., Shah, K., Roychand, R. (2019). Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution* 255 (2): 113326.
- Nguyen, Q.A.T., Nguyen, H.N.Y., Strady, E., Nguyen, Q.T., Trinh-Dang, M., Vo, V.M. (2020). Characteristics of microplastics in shoreline sediments from a tropical and urbanized beach (Da Nang, Vietnam). *Marine Pollution Bulletin* 161: 111768.
- Nizzetto, L., Futter, M., Langaas, S. (2016). Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environmental Science & Technology* 50: 10777–10779.
- Norén, F. (2007). Small plastic particles in coastal Swedish waters. Kimo Sweden Report, 11.
- Nuelle, M.T., Dekiff, J.H., Remy, D., Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution* 184: 161–169.
- Okoffo, E.D., O'Brien, S., O'Brien, J.W., Tscharke, B.J., Thomas, K.V. (2019). Wastewater treatment plants as a source of plastics in the environment: A review of occurrence, methods for identification, quantification and fate. *Environmental Science: Water Research & Technology* 5: 1908–1931.
- Palaniandy, P., Adlan, H.M.N., Aziz, H.A., Murshed, M.F., Yung, Y.T. (2017). Dissolved air flotation (DAF) for wastewater treatment. En: *Waste Treatment in the Service and Utility Industries*, pp. 145-182.
- Pan, Z., Guo, H., Chen, H., Wang, S., Sun, X., Zou, Q., Zhang, Y., Lin, H., Cai, S., Huang, J. (2019). Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment* 650: 1913–1922.

- Papadakis, G., Briassoulis, D., Mugnozza, G.S., Vox, G., Feuilloley, P., Stoffers, J.A. (2000). Review Paper (SE—Structures and Environment): Radiometric and thermal properties of, and testing methods for, greenhouse covering materials. *Journal of Agricultural Engineering Research* 77(1): 7–38.
- Parrish, K., Fahrenfeld, N.L. (2019). Microplastic biofilm in fresh- and wastewater as a function of microparticle type and size class. *Environmental Science-Water Research & Technology* 5: 495–505.
- Pazur, R.J. (2014). Activation energy of poly(isobutylene) under thermo-oxidative conditions from 40 to 100C. *Polymer Degradation and Stability* 104: 57–61.
- Peeken, I., Primpke, S., Beyer, B., Gütermann, J., Katlein, C., Krumpfen, T., Bergmann, M., Hehemann, L., Gerdt, G. (2018). Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nature Communications* 9(1): 1505.
- Peng, G., Zhu, B., Yang, D., Su, L., Shi, H., Li, D. (2017). Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environmental Pollution* 225: 283–290.
- Perren, W., Wojtasik, A., Cai, Q. (2018). Removal of microbeads from wastewater using electrocoagulation. *ACS Omega* 3: 3357–3364.
- Petersen, F., Hubbart, J.A. (2020). The occurrence and transport of microplastics: The state of the science. *Science of the Total Environment* 758: 143936.
- Phillips, M. (2016). Effects of sand filters in wastewater treatment plants on microplastic output. 50th Annual Meeting of the Geological Society of America, Denver, USA.
- Phuong, N.N., Poirier, L., Pham, Q.T., Lagarde, F., Zalouk-Vergnoux, A. (2018). Factors influencing the microplastic contamination of bivalves from the French Atlantic coast: Location, season and/or mode of life? *Marine Pollution Bulletin* 129: 664–674.

- Phuong, N. N., Zalouk-Vergnoux, A., Poirier, L., Kamari, A., Chatel, A., Mouneyrac, C., Lagarde, F. (2016). Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? *Environmental Pollution* 211: 111–123.
- Piñon-Colin, T.J., Rodriguez-Jimenez, R., Pastrana-Corral, M.A., Rogel-Hernandez, E., Wakida, F.T. (2018). Microplastics on sandy beaches of the Baja California Peninsula, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 131(A): 63–71.
- Pittura, L., Foglia, A., Akyol, Ç., Cipolletta, G., Benedetti, M., Regoli, F., Eusebi, A.L., Sabbatini, S., Tseng, L.Y., Katsou, E., Gorbi, S., Fatone, F. (2021). Microplastics in real wastewater treatment schemes: Comparative assessment and relevant inhibition effects on anaerobic processes. *Chemosphere* 262: 128415.
- PlasticsEurope (2019). Plastics - the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste. Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>. Consulta: 28.OCT.2020.
- PlasticsEurope (2018). Operation Clean Sweep® (OCS) 2018. Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1132-operation-clean-sweep-report-2018>. Consulta: 13.MAY.2020.
- PlasticsEurope (2020). Plastics - the Facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste. Disponible en: https://www.plasticseurope.org/application/files/5716/0752/4286/AF_Plastics_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL. Consulta: 16.ENE.2021.
- Prata, J.C. (2018a). Microplastics in wastewater: state of the knowledge on sources, fate and solutions. *Marine Pollution Bulletin* 129(1): 262–265.
- Prata, J.C. (2018b). Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution* 234: 115–126.

- Primpke, S., Lorenz, C., Rascher-Friesenhausen, R., Gerdt, G. (2017). An automated approach for microplastics analysis using focal plane array (FPA) FTIR microscopy and image analysis. *Analytical Methods* 9(9): 1499–1511.
- Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A.M., Lwanga, E. H., Beriot, N., Gertsen, H., Garveba, P., Geissen, V. (2018). Macro-and micro-plastics in soil-plant system: effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. *Science of the Total Environment* 645: 1048–1056.
- Qiu, Q., Peng, J., Yu, X., Chen, F., Wang, J., Dong, F. (2015). Occurrence of microplastics in the coastal marine environment: First observation on sediment of China. *Marine Pollution Bulletin* 98: 274–280.
- Quinn, B., Murphy, F., Ewins, C. (2017). Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. *Analytical Methods* 9(9): 1491–1498.
- Rajabi, M., Mahanpoor, K., Moradi, O. (2019). Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄nanocomposites formalachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. *Composites Part B* 167: 544–555.
- Rajan, V.V., Dierkes, W.K., Joseph, R., Noordermeer, J.W. (2007). Effect of diphenyldisulfides with different substituents on the reclamation of NR based latex products. *Journal of Applied Polymer Science* 104(6): 3562–3580.
- Raju, S., Carbery, M., Kuttykattil, A., Senthirajah, K., Lundmark, A., Rogers, Z., Suresh, S.C.B., Evans, G., Palanisami, T. (2020). Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant. *Water Research* 173: 115549.
- Ramos, L., Berenstein, G., Hughes, E.A., Zalts, A., Montserrat, J.M. (2015). Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. *Science of the Total Environment* 523: 74–81.

- Rapp, J., Herrera, A., Martínez, I., Raymond, E., Santana, A., Gómez, M. (2020). Study of plastic pollution and its potential sources on Gran Canaria Island beaches (Canary Islands, Spain). *Marine Pollution Bulletin* 153: 110967.
- Ratanajanchai, M., Kanchanavasita, W., Suputtamongkol, K., Wonglamsam, A., Thamapipol, S., Sae-Khow, O. (2020). Heat-cured poly (methyl methacrylate) resin incorporated with different food preservatives as an anti-microbial denture base material. *Journal of Dental Science* (en prensa).
- Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE-A-2007-21092.
- Real Decreto 293/2018, de 18 de mayo, sobre reducción del consumo de bolsas de plástico y por el que se crea el Registro de Productores. BOE-A-2018-6651.
- Real Decreto 60/2011 de 21 de enero sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. BOE-A-2011-1139.
- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. BOE-A-1995-27963.
- Renner, G., Schmidt, T.C., Schram, J. (2018). Analytical methodologies for monitoring micro (nano) plastics: which are fit for purpose? *Current Opinion Environmental Science & Health* 1: 55–61.
- Rittmann, B.E., Sutfin, J. A., Henry, B. (1991). Biodegradation and sorption properties of polydisperse acrylate polymers. *Biodegradation* 2(3): 181–191.
- Robin, R.S., Karthik, R., Purvaja, R., Ganguly, D., Anandavelu, I., Mugilarasan, M., Ramesh, R. (2020). Holistic assessment of microplastics in various coastal environmental matrices, southwest coast of India. *Science of the Total Environment* 703: 134947.

- Rocha-Santos, T., Duarte, A. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 65: 47–53.
- Rolsky, C., Kelkar, V., Driver, E., Halden, R.U. (2020). Municipal sewage sludge as a source of microplastics in the environment. *Current Opinion Environmental Science & Health* 14: 16–22.
- Ruiz Álvarez, V., Belmonte-Serrato, F., García-Marín, R. (2017). Analysis of precipitations trends in the Region of Murcia (Southeast Spain) over the period 1956-2015. *6th International Conference on Meteorology and Climatology of the Mediterranean*, 20–22.
- Ryan, P.G., Moore, C.J., van Franeker, J.A., Moloney, C.L. (2009). Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364: 1999–2012.
- Sadri, S.S., Thompson, R.C. (2014). On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England. *Marine Pollution Bulletin* 81: 55–60.
- Santos-Echeandia, J.S., River-Hernández, J.R., Rodrigues, J.P., Moltó, V. (2020). Interaction of mercury with beached plastics with special attention to zonation, degradation status and polymer type. *Marine Chemistry* 222: 103788.
- Schipa, I., Tanzarella, A., Mangia, C. (2009). Differences between weekend and weekday ozone levels over rural and urban sites in Southern Italy. *Environmental Monitoring and Assessment* 156: 509–523.
- Schneiderman, E.T. (2015). Discharging microbeads to our waters: An examination of wastewater treatment plants in New York. New York State Office of the Attorney General, Environmental Protection Bureau. Buffalo: New York.

- Schwabl, P., Koppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., Liebmann, B. (2019). Detection of various microplastics in human stool: A prospective case series. *Annals of Internal Medicine* 171(7): 453–457.
- Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H.-U., Fürst, P. (2018). Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research* 129: 154–162.
- Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Garagorri, E., Rodríguez, J.M., Morselli, L., Palazzi, G., Orsi, R. (2004). Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking. *Applied Catalysis B: Environmental* 49: 257–265.
- Setälä, O., Fleming, V., Lehtiniemi, M. (2014). Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. *Environmental Pollution* 185: 77–83.
- Setälä, O., Granberg, M., Hassellöv, M., Karlsson, T., Lehtiniemi, M., Mattsson, K., Strand, J., Talvitie, J., Magnusson, K. (2019). Monitoring of microplastics in the marine environment – Changing directions towards quality controlled tailored solutions. Nordic Council of Ministers.
- Setälä, O., Norkko, J., Lehtiniemi, M. (2016). Feeding type affects microplastic ingestion in a coastal invertebrate community. *Marine Pollution Bulletin* 102: 95–101.
- Shiber, J. (1979). Plastic pellets on the coast of Lebanon. *Marine Pollution Bulletin* 10: 28–30.
- Shim, W.J., Hong, S.H., Eo, S. (2018). Marine microplastics: Abundance, distribution, and composition. En: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier, pp. 1–26.
- Simon, M., Van Alst, N., Vollertsen, J. (2018). Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research* 142: 1–9.

- Simon, M., Vianello, A., Vollertsen, J. (2019). Removal of >10 µm microplastic particles from treated wastewater by a disc filter. *Water* 11: 1935.
- Sol, D., Laca, A., Laca, A., Díaz, M. (2020). Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments. *Science of the Total Environment* 740: 140016.
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., Gieré, R. (2018). Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment. *Aerosol and Air Quality Research* 18(8): 2014–2028.
- Song, Y.K., Hong, S.H., Jang, M., Han, G.M., Rani, M., Lee, J., Shim, W.J. (2015). A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. *Marine Pollution Bulletin* 93: 202–209.
- Soudais, Y., Moga, L., Blazek, J., Lemort, F. (2007). Comparative study of pyrolytic decomposition of polymers alone or in EVA/PS, EVA/PVC and EVA/cellulose mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80: 36–52.
- Stolte, A., Forster, S., Gerdt, G., Schubert, H. (2015). Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin* 99(1–2): 216–229.
- Sujathan, S., Kniggendorf, A., Kumar, A., Roth, B., Rosenwinkel, K.H., Nogueira, R. (2017). Heat and bleach: A cost-efficient method for extracting microplastics from return activated sludge. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 73: 641–648.
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.J. (2019). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Research* 152: 21–37.

- Sundberg, C., Smårs, S., Jönsson, H. (2004). Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to thermophilic phase in composting. *Bioresource Technology* 95(2): 145–150.
- Tagg, A.S., Harrison, J.P., Ju-Nam, Y., Sapp, M., Bradley, E.L., Sinclair, C.J. (2017) Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. *Chemical Communications* 53(2): 372–375.
- Tagg, A.S., Sapp, M., Harrison, J.P., Ojeda, J.J. (2015). Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging. *Analytical Chemistry* 87: 6032–6040.
- Takdastan, A., Niari, M.H., Babaei, A., Dobaradaran, S., Jorfi, S., Ahmad, M. (2021). Occurrence and distribution of microplastic particles and the concentration of Di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP) in microplastics and wastewater in the wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management* 280: 111851.
- Takuma, Y., Inoue, H., Nagano, F., Ozaki, A., Takaguchi, H., Watanabe, T. (2006). Detailed research for energy consumption of residences in Northern Kyushu, Japan. *Energy and Buildings* 38(11): 1349–1355.
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J. P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R. (2015). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology* 72(9): 1495–1504.
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O. (2017a). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research* 123: 401–407.
- Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., Koistinen, A. (2017b). How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research* 109: 164–172.

- Tang, N., Liu, X., Xing, W. (2020). Microplastics in wastewater treatment plants of Wuhan, Central China: Abundance, removal, and potential source in household wastewater. *Science of The Total Environment* 745: 141026.
- Tekman, M.B., Wekerle, C., Lorenz, C., Primpke, S., Hasemann, C., Gerdt, G., Bergmann, M. (2020). Tying up loose ends of microplastic pollution in the Arctic: distribution from the sea surface, through the water column to deep-sea sediments at the HAUSGARTEN observatory. *Environmental Science & Technology* 54(7): 4079–4090.
- Thompson, R.; Moore, C.; vom Saal, F. and Swan, S. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364: 2153–2166.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? *Science* 304: 838.
- Turan, N.B., Erkan, H.S., Engin, G.O. (2021). Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification. *Process Safety and Environmental Protection* 146: 77–84.
- Ugolini, A., Ungherese, G., Ciofini, M., Lapuccio, A. (2013). Microplastic debris in sandhoppers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 129: 19–22.
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Mees, J., Janssen, C.R., (2013a). Assessment of marine debris on the Belgian continental shelf. *Marine Pollution Bulletin* 73(1): 161–169.
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., Janssen, C.R. (2015). Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research* 111: 5–17.

- Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R. (2014). Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution* 193: 65–70.
- Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., Janssen, C.R. (2013b). Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environmental Pollution* 182: 495–499.
- Van den Berg, P., Huerta-Lwanga, E., Corradini, F., Geissen, V. (2020). Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in Eastern Spanish agricultural soils. *Environmental Pollution* 261: 114–198.
- Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L. (2013). Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 130: 54–61.
- Villiers, S. (2018). Quantification of micro fibre levels in South Africa's beach sediments, and evaluation of spatial and temporal variability from 2016 to 2017. *Marine Pollution Bulletin* 135: 481–489.
- Vollertsen, J., Hansen, A.A., (2017). Microplastic in Danish Wastewater: Sources, Occurrences and Fate. Report No. 1906. The Danish Environmental Protection Agency.
- Wagner, M., Lambert, S., Lambert, M.W. (2018). *Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?* Springer International Publishing, Cham, 303 pp.
- Wang, L.K., Fahey, E.M., Wu, Z. (2005). Dissolved air flotation. En: Wang, L.K., Hung, Y.T., Shammas, N.K. (eds.). *Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering* 3: 431–500.
- Wang, Q., Hernández-Crespo, C., Santoni, M., Van Hulle, S., Rousseau, D.P.L. (2020a). Horizontal subsurfaceflow constructed wetlands as tertiary treatment: Can they be an efficient barrier for microplastics pollution? *Science of the Total Environment* 721: 137785.

- Wang, Y-L., Lee, Y-H., Chiu I-J., Lin Y-F., Chiu H-W. (2020b). Potent Impact of Plastic Nanomaterials and Micromaterials on the Food Chain and Human Health. *International Journal of Molecular Sciences* 21: 1727.
- Wolff, S., Kerpen, J., Prediger, J., Barkmann, L., Müller, L. (2019). Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy. *Water Research X* 2: 100014.
- Wright, S., Thompson, R., Galloway, T. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution* 178: 483–492.
- Wright, S.L., Ulke, J., Font, A., Chan, K.L.A., Kelly, F.J., (2020). Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport. *Environment International* 136: 105411.
- Xu, H.B., Zhou, Z.B., Huang, K.X., Lei, T., Zhang, T., Liu, Z.L. (2001). Preparation and properties of poly (dimer acid-sebacic acid) copolymer. *Polymer Bulletin* 46(6): 435–442.
- Yang, L., Li, K., Cui, S., Kang, Y., An, K., Lei, K. (2019). Removal of microplastics in municipal sewage from China's largest water reclamation plant. *Water Research* 155: 175–181.
- Yuan, J., Ma, J., Sun, Y., Zhou, T., Zhao, Y., Yu, F. (2020). Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. *Science of the Total Environment* 715: 136968.
- Zeri, C., Adamopoulou, A., Bojanić Varezić, D., Fortibuoni, T., Kovač Viršek, M., Kržan, A., Mandić, M., Mazziotti, C., Palatinus, A., Peterlin, M., Prvan, M., Ronchi, F., Siljic, J., Tutman, P., Vlachogianni, T. (2018). Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): from the macro- to the micro-scale. *Marine Pollution Bulletin* 136: 341–350.

- Zhang, C., Zhou, H., Cui, Y., Wang, C., Li, Y., Zhang, D. (2019). Microplastics in offshore sediment in the Yellow Sea and East China Sea, China. *Environmental Pollution* 244: 827–833.
- Zhang, D., Liu, X., Huang, W., Li, J., Wang, C., Zhang, D., Zhang, C. (2020a). Microplastic pollution in deep-sea sediments and organisms of the Western Pacific Ocean. *Environmental Pollution* 259: 113948.
- Zhang, L., Liu, J., Xie, Y., Zhong, S., Gao, P. (2021). Occurrence and removal of microplastics from wastewater treatment plants in a typical tourist city in China. *Journal of Cleaner Production* 291: 125968.
- Zhang, X., Chen, J., Li, J. (2020b). The removal of microplastics in the wastewater treatment process and their potential impact on anaerobic digestion due to pollutants association. *Chemosphere* 251: 126360.
- Zhang, Y.T., Wei, W., Huang, Q.S., Wang, C., Wang, Y., Ni, B.J. (2020c). Insights into the microbial response of anaerobic granular sludge during long-term exposure to polyethylene terephthalate microplastics. *Water Research* 179: 115898.
- Zhao, J., Ran, W., Teng, J., Liu, Y., Liu, H., Yin, X., Cao, R., Wang, Q. (2018). Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China. *Science of the Total Environment* 640–641: 637–645.
- Zhu, L., Zhao, S., Bittar, T.B., Stubbins, A., Li, D. (2020). Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts. *Journal of Hazardous Materials* 383: 121065.
- Zhu, X., Nguyen, B., You, J.B., Karakolis, E., Sinton, D., Rochman, C. (2019). Identification of microfibers in the environment using multiple lines of evidence. *Environmental Science & Technology* 53: 11877–11887.

- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D. (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research* 112: 93–99.
- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Silveira, I.T., Chua, A., Leusch, F.D.L. (2021). An audit of microplastic abundance throughout three Australian wastewater treatment plants, *Chemosphere* 263: 128294.
- Zou, Y., Ye, C., Pan, Y. (2020). Abundance and characteristics of microplastics in municipal wastewater treatment plant effluent: a case study of Guangzhou, China. *Environmental Science and Pollution Research* 1–14.
- Zuo, L.Z., Li, H.X., Lin, L., Sun, Y.X., Diao, Z.H., Liu, S., Zhang, Z.Y., Xu, X.R. (2019). Sorption and desorption of phenanthrene on biodegradable poly (butylene adipate co-terephthalate) microplastics. *Chemosphere* 215: 25–32.

ANEXO I.
ÍNDICE DE FIGURAS

ANEXO I. ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1. Número de artículos encontrados en la base de datos Scopus, durante los años 2010 – 2020 (noviembre), utilizando como palabra clave “microplastics”.</i>	1
<i>Figura 1.2. Número de artículos encontrados en la base de datos Scopus, durante los años 2015 – 2020 (noviembre), utilizando como palabra clave “microplastics” y “WWTP”.</i>	2
<i>Figura 2.1. Porcentajes de retención de microplásticos según el coste de cada tecnología (Fuente: Sol et al., 2020).</i>	40
<i>Figura 3.1. Volumen y destino del agua depurada en la Región de Murcia para el Ejercicio 2019 (Fuente: ESAMUR).</i>	57
<i>Figura 3.2. Mapa de ubicación de las estaciones depuradoras evaluadas.</i>	58
<i>Figura 3.3. Fotografía aérea de la EDAR Cabezo Beaza (37° 37'56'' N, 0° 57'09''W) (Fuente: Google Earth, 2020).</i>	59
<i>Figura 3.4. Fotografía aérea de la EDAR Águilas (37° 25'30'' N, 1° 37'47''W) (Fuente: Google Earth, 2020).</i>	62
<i>Figura 3.5. Fotografía aérea de la EDAR Mar Menor Sur (37° 37'18'' N, 0° 43'39''W) (Fuente: Google Earth, 2020).</i>	65
<i>Figura 3.6. Fotografía aérea de la EDAR La Aljorra (37° 41'16'' N, 1° 03'13''W) (Fuente: Google Earth, 2020).</i>	66
<i>Figura 3.7. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR ECB, incluyendo los puntos de toma de muestra.</i>	72
<i>Figura 3.8. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR AGL, incluyendo los puntos de toma de muestra.</i>	74

<i>Figura 3.9. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR MMS, incluyendo los puntos de toma de muestra.</i>	75
<i>Figura 3.10. Esquema simplificado del tratamiento del agua en la EDAR ALJ, incluyendo los puntos de toma de muestra.</i>	76
<i>Figura 3.11. Material empleado en el método de filtración al vacío.</i>	78
<i>Figura 3.12. Dispositivos para la toma de muestras de agua residual y envase de vidrio con tapa metálica para su recolección y transporte.</i>	79
<i>Figura 3.13. Proceso de agitación de las muestras de agua residual con las distintas disoluciones salinas para la extracción de microplásticos.</i>	81
<i>Figura 3.14. Estereomicroscopio trinocular del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).</i>	86
<i>Figura 3.15. Placas Petri, de 120 mm y 40 mm de diámetro, con muestra y submuestra aislada, respectivamente.</i>	87
<i>Figura 3.16. Espectrofotómetro infrarrojo “Thermo Nicolet 5700” del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).</i>	90
<i>Figura 3.17. Resumen gráfico del tratamiento realizado a las muestras de EDAR del estudio para la extracción y análisis de microplásticos.</i>	93
<i>Figura 4.1. Concentración de MP (media \pm error estándar) en DBT después de 3 extracciones sucesivas.</i>	102
<i>Figura 4.2. Concentración de MP (media \pm error estándar) en PCL después de 3 extracciones sucesivas.</i>	103
<i>Figura 4.3. Concentración de MP (media \pm error estándar) en BRT después de 3 extracciones sucesivas.</i>	104

- Figura 4.4. Micropartículas no plásticas encontradas en las muestras de agua residual analizadas: (a) celulosa (ECB-EFF-29.SEP.2016); (b) silicato (ECB-BRT-14.FEB.2017); (c) resto de jabón (ECB-DBT-04.JUL.2017); (d) carbonato de calcio (ECB-EFF-03.MAY.2017); (e) cartón (ECB-BRT-02.OCT.2017); (f) estearato de calcio (ALJ-DBT-19.DIC.2019); (g) celulosa (ALJ-DBT-01.AGO.2019); (h) cartón (ALJ-DBT-20.FEB.2020); (i) silicato (ALJ-EFF-20.FEB.2020).* 107
- Figura 4.5. Evolución de la concentración de MP (media \pm error estándar) en los diferentes puntos de muestreo.* 113
- Figura 4.6. Porcentajes de formas (BD: Microesférula; FB: Fibra; FI: Film; FR: Fragmento) en las cuatro depuradoras estudiadas.* 123
- Figura 4.7. Comparativa de espectros FTIR para una muestra de plástico de invernadero, un MP de forma FI del PCL y el patrón de referencia de LDPE.* 127
- Figura 4.8. Evolución de la concentración de MPP (media \pm error estándar) para la entrada y salida de las 4 EDAR en los 5 efluentes.* 128
- Figura 4.9. Evolución de la concentración de FB (media \pm error estándar) para la entrada y salida de las 4 EDAR en los 5 efluentes.* 129
- Figura 4.10. Tamaño de MP (media \pm error estándar) en las cuatro EDAR estudiadas.* 131
- Figura 4.11. Porcentajes para cada una de las categorías de tamaño de MP en el conjunto de depuradoras y para cada una de ellas, basados en la clasificación del MITECO.* 132
- Figura 4.12. Evolución del tamaño de MP (media \pm error estándar) para cada punto de muestreo analizado.* 134
- Figura 4.13. Representación porcentual de los colores para el conjunto de MP aislados en las 4 EDAR.* 135

<i>Figura 4.14. Representación porcentual de los 20 polímeros diferentes aislados en las 4 EDAR.</i>	137
<i>Figura 4.15. Imagen de una partícula de SBR aislada en una muestra de agua residual de PCL de la EDAR ECB (13.mar.2017).</i>	141
<i>Figura 4.16. Evolución de la concentración de FB, FI y FR a lo largo de la semana.</i>	144
<i>Figura 4.17. Concentración de MP (media \pm error estándar) para las 4 estaciones del año.</i>	147

ANEXO II.
ÍNDICE DE TABLAS

ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Clasificación de las partículas plásticas según su tamaño.</i>	18
<i>Tabla 3.1. Valores medios de los parámetros de calidad de influente y efluente de las depuradoras estudiadas (Fuente: ESAMUR).</i>	56
<i>Tabla 4.1. Concentraciones (media \pm error estándar) de distintos parámetros y análisis de la varianza para las distintas disoluciones empleadas.</i>	100
<i>Tabla 4.2. Distribución del número y valores medios (media \pm error estándar) de micropartículas (ML) y microplásticos (MP) para cada punto de muestreo analizado.</i>	106
<i>Tabla 4.3. Distribución de la concentración (media \pm error estándar) de micropartículas (ML/l) y microplásticos (MP/l) para cada punto de muestreo analizado.</i>	110
<i>Tabla 4.4. Recopilación de datos publicados por diferentes investigadores sobre análisis de microplásticos en aguas residuales: técnicas de extracción y porcentajes de eliminación.</i>	116-121
<i>Tabla 4.5. Porcentaje de cada tipo de polímero identificado en las 4 depuradoras.</i>	136
<i>Tabla 4.6. Concentración (MP/l), porcentajes de eliminación y significación del “t-test” para la entrada y salida de las 4 depuradoras y 5 tratamientos (en negrita, las variaciones significativas).</i>	138
<i>Tabla 4.7. Distribución de la concentración de MP y formas (ítem/l) (media \pm error estándar) y ANOVA (F-test, p) en las muestras de mañana-tarde de la EDAR ECB.</i>	143

ANEXO III.
LISTADO DE ACRÓNIMOS

ANEXO III. LISTADO DE ACRÓNIMOS

μ-FTIR	Micro-FTIR
μ-Raman	Micro-Raman
A2O	Tratamiento anaeróbico-anóxico-aeróbico
ACR	Acrilato
AGL	Águilas
ALJ	La Aljorra
ANAIP	Asociación Española de Industriales de Plásticos
ANOVA	Análisis de la varianza
ATR	Reflectancia total atenuada
BAF	Filtro biológico aireado
BD	Microesférula
BIOPOL	Biopolímero
BPA	Bisfenol A
BRT	Reactor biológico
CETENMA	Centro Tecnológico de Energía y Medio Ambiente
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
DAF	Flotación por aire disuelto
DBP	ftalato de dibutilo
DBT	Desbaste
DF	Filtro de disco
DTGS	Detector de sulfato de triglicina deuterado
dw	Peso seco
ECB	Cabezo Beaza
ECHA	Agencia Europea de Sustancias Químicas
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EEA	Copolímero de etileno-acrilato de etilo
EFF	Efluente final
ESAMUR	Entidad de saneamiento y abastecimiento de la Región de Murcia
EVA	Acetato de vinilo
FB	Fibra

FEP	Copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno
FI	Film
FPA	Detectores de matriz de plano focal
FR	Fragmento
FTIR	Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas
GRP	Poliéster reforzado insaturado
h.e.	Habitante equivalente
HDPE	Polietileno de alta densidad
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LAS	Leica Application Suite
LDPE	Polietileno de baja densidad
MBR	Bioreactor de membrana
MITECO	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
ML	Microbasura
MLG	Modelo lineal general
MMS	Mar Menor Sur
MP	Microplásticos
MPP	Microplásticos particulados
MPSS	Separador de sedimentos de plástico de Munich
MSFD	Directiva Marco de Estrategia Marina
MTCR	Metacrilato
MUF	Melamina
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OCS	Operation Clean Sweep®
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONGs	Organizaciones no gubernamentales
PA	Poliamidas
PAO	Organismos acumuladores de polifosfato
PC	Policarbonatos
PCB	Bifenilos policlorados

PCL	Decantador primario
PE	Polietileno
PEP	Polímero de etileno - propileno
PEST	Poliéster
PET	Tereftalato de polietileno
PIB	Poliisobutileno
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
POLISIL	Polisilicato
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PUR	Poliuretano
PV	Polivinilo
PVC	Cloruro de polivinilo
PVS	Estearato de polivinilo
QP	Químicamente puro
RO	Ósmosis Inversa
RSF	Filtro de arena
SAIT	Servicio de apoyo a la investigación tecnológica
SAL	Small Anthropogenic Litter
SBR	Caucho estireno-butadieno
SCS	Size and colour sorting
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
SIT	Servicio de instrumentación tecnológica
SPSS	Statistic Package for Social Sciences
UPCT	Universidad Politécnica de Cartagena
ww	Peso húmedo

ANEXO IV.
VOLÚMENES DE MUESTREO

ANEXO IV. VOLÚMENES DE MUESTREO

VOLÚMENES DE LA EDAR CABEZO BEAZA (I)

FECHA	VOLUMEN TOTAL (l)	DBT_M	PCL_M	BRT_M	EFF_M	DBT_T	PCL_T	BRT_T	EFF_T
29 Sep. 2016	17,00	-	-	-	17,00	-	-	-	-
29 Nov. 2016	6,74	-	-	3,00	3,74	-	-	-	-
14 Dic. 2016	13,84	-	-	3,00	3,83	-	-	3,00	4,00
14 Feb. 2017	12,93	-	-	3,00	3,53	-	-	3,00	3,40
27 Feb. 2017	13,25	-	-	3,00	3,45	-	-	3,00	3,80
13 Mar. 2017	14,69	0,52	0,49	3,27	3,72	0,57	0,53	2,91	2,68
3 May. 2017	15,58	0,52	0,51	3,38	3,37	0,52	0,49	3,37	3,42
5 Jun. 2017	15,99	0,63	0,58	3,07	3,84	0,52	0,48	3,13	3,74
4 Jul. 2017	15,96	0,54	0,48	3,21	3,55	0,58	0,50	3,33	3,77
15 Sep. 2017	16,10	0,56	0,53	3,36	3,64	0,50	0,52	3,38	3,61
2 Oct. 2017	15,94	0,56	0,51	3,43	3,11	0,46	0,47	3,70	3,71
24 Oct. 2017	28,91	3,62	3,51	3,36	3,59	3,63	3,60	3,61	4,00
17 Nov. 2017	28,21	3,65	3,56	3,56	3,44	3,36	3,42	3,64	3,57
18 Dic. 2017	24,94	3,40	3,37	3,60	3,71	3,53	3,55	-	3,78
22 Ene. 2018	28,20	3,32	3,50	3,46	3,45	3,49	3,58	3,40	4,00
8 Feb. 2018	20,45	2,95	3,05	1,38	3,15	3,06	3,13	-	3,74
22 Feb. 2018	25,21	3,27	3,25	3,22	3,85	3,22	3,20	1,60	3,60
15 Mar. 2018	24,95	3,10	3,19	3,00	3,33	3,50	2,70	2,75	3,38
18 Abr. 2018	26,94	3,22	3,30	3,12	3,58	3,30	3,31	3,20	3,91
17 May. 2018	28,43	3,54	3,48	3,51	3,67	3,55	3,59	3,38	3,71
15 Jun. 2018	16,10	4,46	3,49	3,51	4,64	-	-	-	-
11 Jul. 2018	12,41	3,32	2,50	3,28	3,31	-	-	-	-
25 Jul. 2018	12,37	3,31	3,28	2,89	2,89	-	-	-	-
6 Sep. 2018	12,65	3,24	3,18	3,12	3,10	-	-	-	-
19 Sep. 2018	12,57	3,19	3,17	2,85	3,36	-	-	-	-
17 Oct. 2018	28,10	3,50	3,10	3,75	3,75	3,40	3,55	3,50	3,55
22 Nov. 2018	25,94	3,01	3,01	3,00	3,30	3,27	3,35	3,22	3,78
18 Dic. 2018	24,19	2,89	3,18	2,83	2,90	2,90	3,17	3,07	3,25

M: Mañana; T: Tarde.

VOLÚMENES DE LA EDAR CABEZO BEAZA (I) (continuación)

FECHA	VOLUMEN TOTAL (l)	DBT_M	PCL_M	BRT_M	EFF_M	DBT_T	PCL_T	BRT_T	EFF_T
23 Ene. 2019	26,58	3,28	3,38	2,95	3,25	3,32	3,13	3,70	3,57
28 Feb. 2019	26,21	3,31	3,30	3,00	3,12	3,33	3,40	3,20	3,55
28 Mar. 2019	26,06	3,34	3,23	3,41	3,14	3,00	3,40	3,31	3,23
9 Abr. 2019	26,24	3,38	3,29	3,35	3,57	3,40	3,28	3,00	2,97
23 May. 2019	27,59	3,33	3,68	3,38	3,27	3,30	3,45	3,60	3,58
22 Jul. 2019	12,38	2,95	3,33	3,00	3,10	-	-	-	-
24 Sep. 2019	27,44	3,44	3,32	3,27	3,69	3,33	3,50	3,470	3,42
20 Ene. 2020	28,13	3,16	3,60	3,45	-	-	-	-	-
03 Feb. 2020	-	-	-	-	3,52	3,52	3,60	3,64	3,64
17 Sep. 2020	18,00	9,00	9,00	-	-	-	-	-	-
TOTAL	757,22	95,51	94,36	110,97	138,46	66,56	66,90	84,11	100,36

M: Mañana; T: Tarde.

VOLÚMENES DE LA EDAR ÁGUILAS (I)

FECHA	VOLUMEN TOTAL	DBT	MBR	RSF
14 Feb. 2018	10,84	3,78	3,50	3,56
14 Mar. 2018	8,725	4,97	-	3,75
11 Abr. 2018	13,82	3,20	5,49	5,14
10 May. 2018	14,25	3,97	4,93	5,35
7 Jun. 2018	13,71	4,41	4,83	4,47
5 Jul. 2018	14,13	4,62	4,71	4,80
1 Ago. 2018	11,06	3,42	3,77	3,87
13 Sep. 2018	11,49	3,82	3,78	3,89
11 Oct. 2018	11,93	4,25	3,82	3,86
8 Nov. 2018	13,02	5,37	3,81	3,84
13 Dic. 2018	10,87	3,72	3,74	3,41
17 Ene. 2019	11,05	3,32	3,86	3,87
14 Feb. 2019	14,68	5,20	4,71	4,77
26 Mar. 2019	12,32	4,23	4,11	3,98
10 Abr. 2019	10,65	3,91	3,41	3,33
16 May. 2019	11,67	3,81	4,12	3,74
12 Jun. 2019	10,96	3,78	3,84	3,34
18 Jul. 2019	16,65	3,68	9,20	3,77
TOTAL	221,82	73,46	75,63	72,74

VOLÚMENES DE LA EDAR MAR MENOR SUR (I)

FECHA	VOLUMEN TOTAL	DBT	EFF
27 Mar. 2018	7,77	3,32	4,46
25 Abr. 2018	9,78	4,42	5,36
24 May. 2018	10,18	4,48	5,69
20 Jun. 2018	10,27	4,43	5,84
19 Jul. 2018	8,51	4,10	4,41
30 Ago. 2018	7,63	3,81	3,82
26 Sep. 2018	7,86	4,10	3,76
25 Oct. 2018	7,85	3,98	3,87
23 Nov. 2018	7,89	3,98	3,91
20 Dic. 2018	7,83	3,78	4,05
24 Ene. 2019	7,95	3,97	3,98
21 Feb. 2019	9,62	4,71	4,91
TOTAL	103,14	49,08	54,06

VOLÚMENES DE LA EDAR LA ALJORRA (I)

FECHA	VOLUMEN TOTAL	DBT	EFF
28 Feb. 2019	11,82	4,50	7,32
20 Mar. 2019	9,56	4,73	4,83
25 Abr. 2019	6,61	3,61	3,00
30 May. 2019	8,98	4,50	4,48
3 Jul. 2019	9,31	4,50	4,81
1 Ago. 2019	10,14	2,4	7,74
19 Sep. 2019	13,54	4,65	8,89
17 Oct. 2019	9,03	3,82	5,21
21 Nov. 2019	10,47	3,65	6,82
19 Dic. 2019	10,23	3,45	6,78
23 Ene. 2020	12,12	4,85	7,27
20 Feb. 2020	13,73	6,23	7,50
12 Mar. 2020	10,22	4,5	5,72
20 May. 2020	10,97	4,5	6,47
TOTAL	146,73	59,89	86,84

ANEXO V.
IMÁGENES DE LOS MICROPLÁSTICOS
AL ESTEREOMICROSCOPIO

ANEXO V. IMÁGENES DE LOS MICROPLÁSTICOS AL ESTEREOMICROSCOPIO

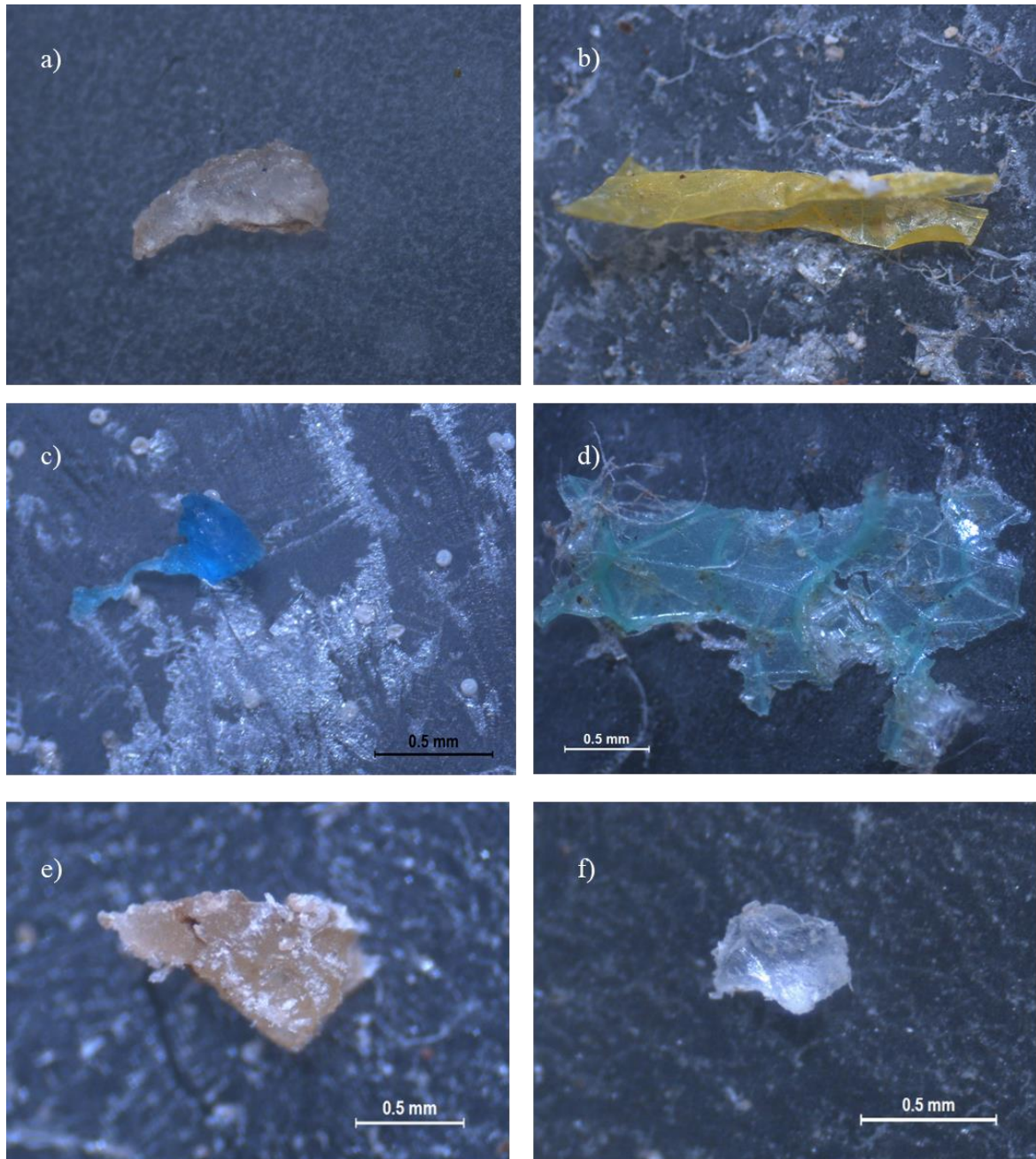


Ilustración 1. a) LDPE, EFF, EDAR Cabezo Beaza, 29. sep. 2016; b) LDPE, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 04. Jul. 2017; c) LDPE, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 17. nov. 2017; d) LDPE, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 19. jul. 2018; e) LDPE, DBT, EDAR La Aljorra, 28. feb. 2019; f) LDPE, DBT, EDAR Águilas, 12. jun. 2019.

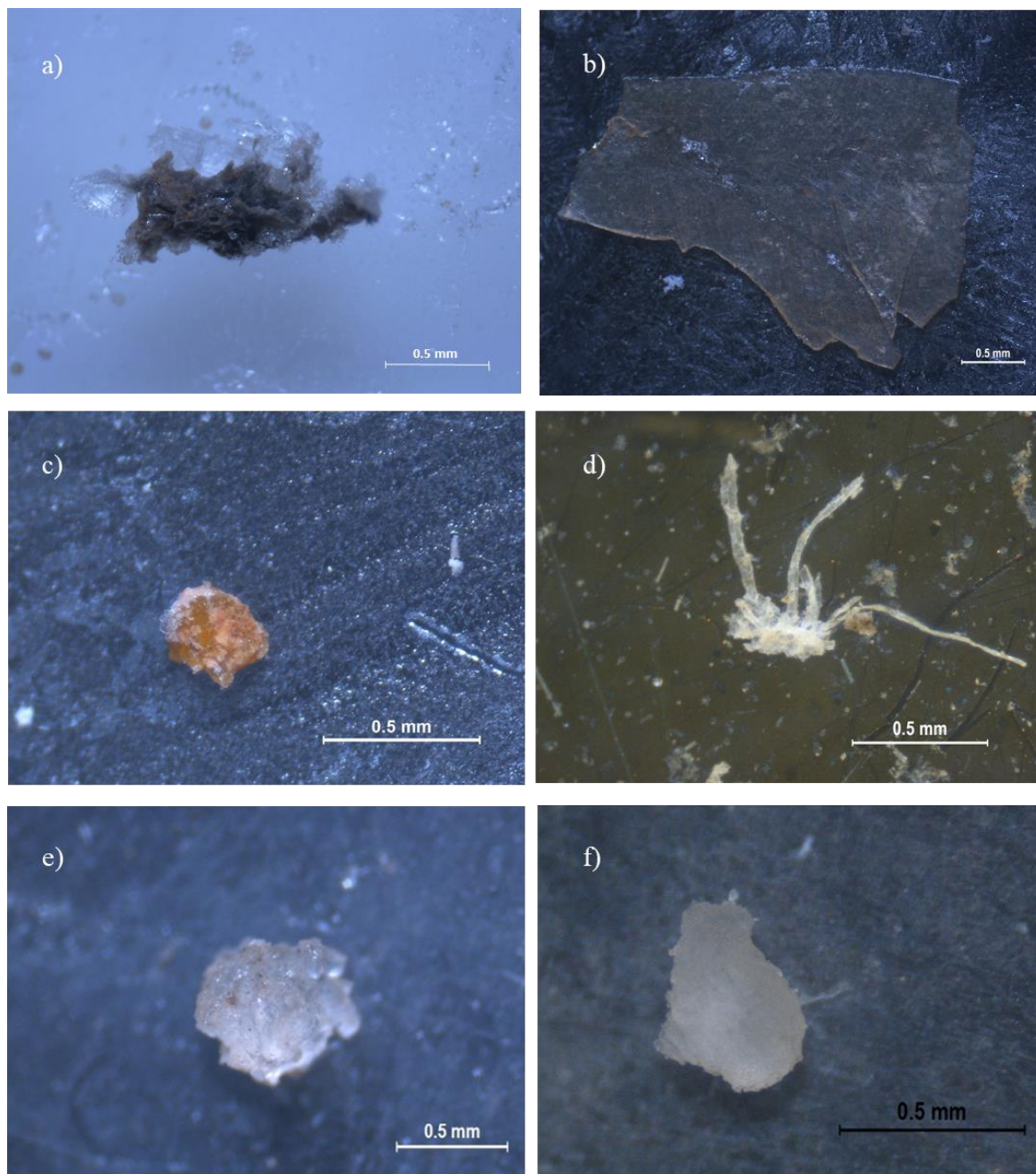


Ilustración 2. a) HDPE, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017; b) HDPE, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017; c) HDPE, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 17. oct. 2018; d) HDPE, EFF, EDAR Mar Menor Sur, 25. oct. 2018; e) HDPE, DBT, EDAR La Aljorra, 23. ene. 2020; f) HDPE, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 02. feb. 2020.

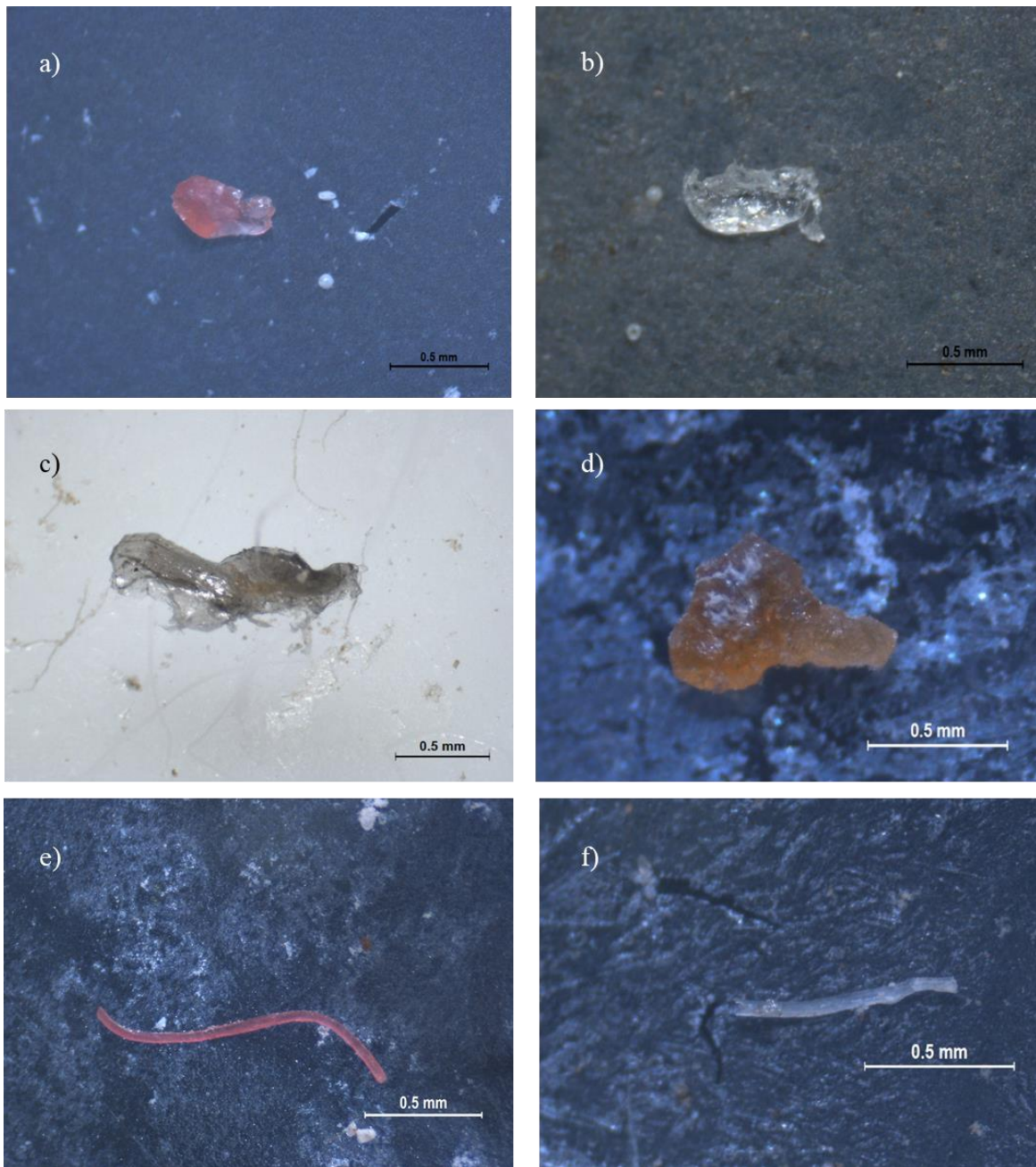


Ilustración 3. a) PP, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017; b) PP, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 22. feb. 2018; c) PP, ENT, EDAR Águilas, 05. jul. 2018; d) PP, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; e) PP, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. sep. 2019; f) PP, DBT, EDAR La Aljorra, 20. may. 2020.



Ilustración 4. a) Acrilato, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 17. nov. 2017; b) Acrilato, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 03. may. 2017; c) Acrilato, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018; d) Acrilato, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 23. ene. 2019; e) Acrilato, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 28. feb. 2019; f) Acrilato, EFF, EDAR La Aljorra, 19. dic. 2019.

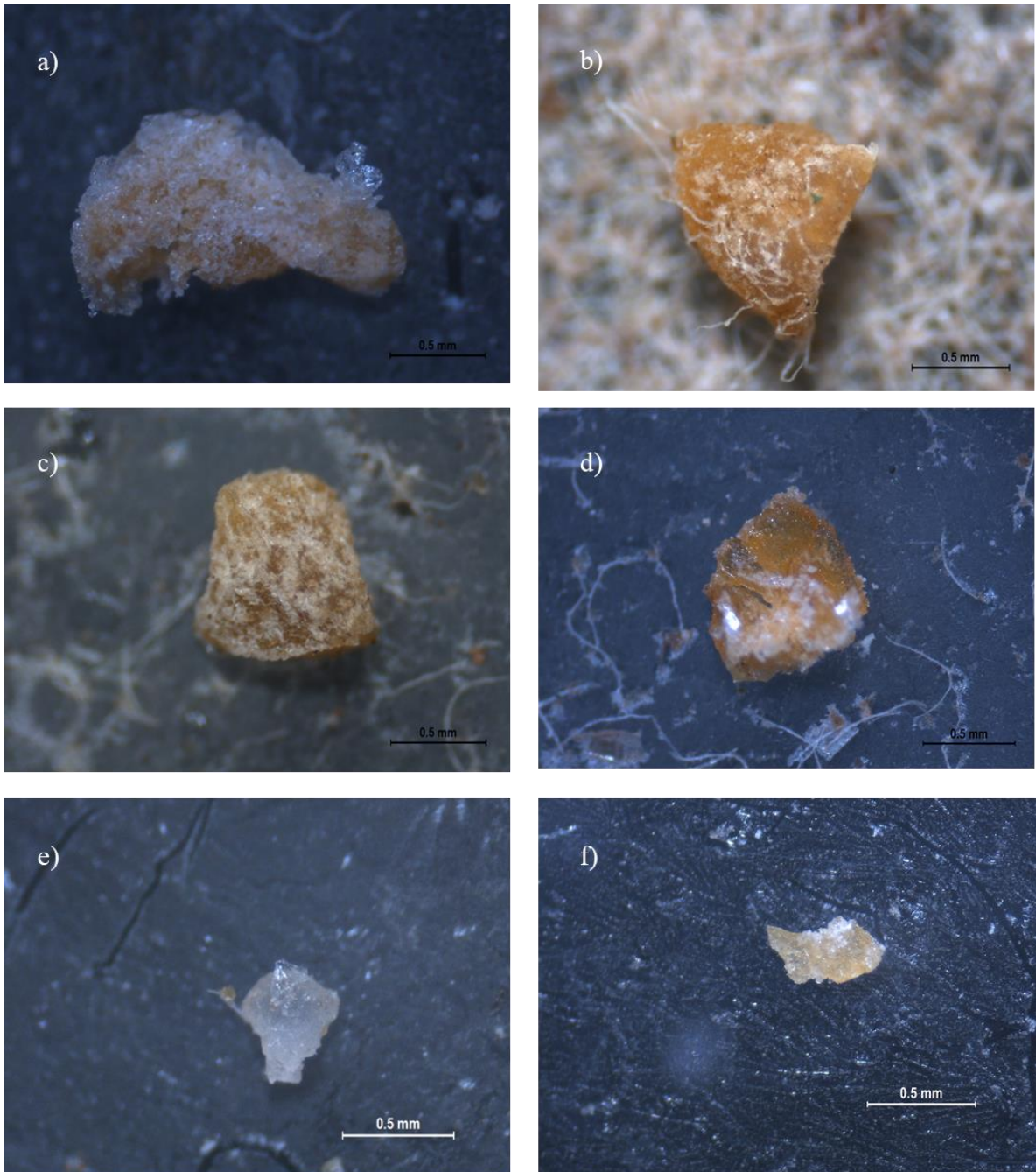


Ilustración 5. a) Biopolímero, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2017; b) Biopolímero, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018; c) Biopolímero, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 22. feb. 2018; d) Biopolímero, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 27. mar. 2018; e) Biopolímero, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; f) Biopolímero, DBT, EDAR La Aljorra, 20. mar. 2019.

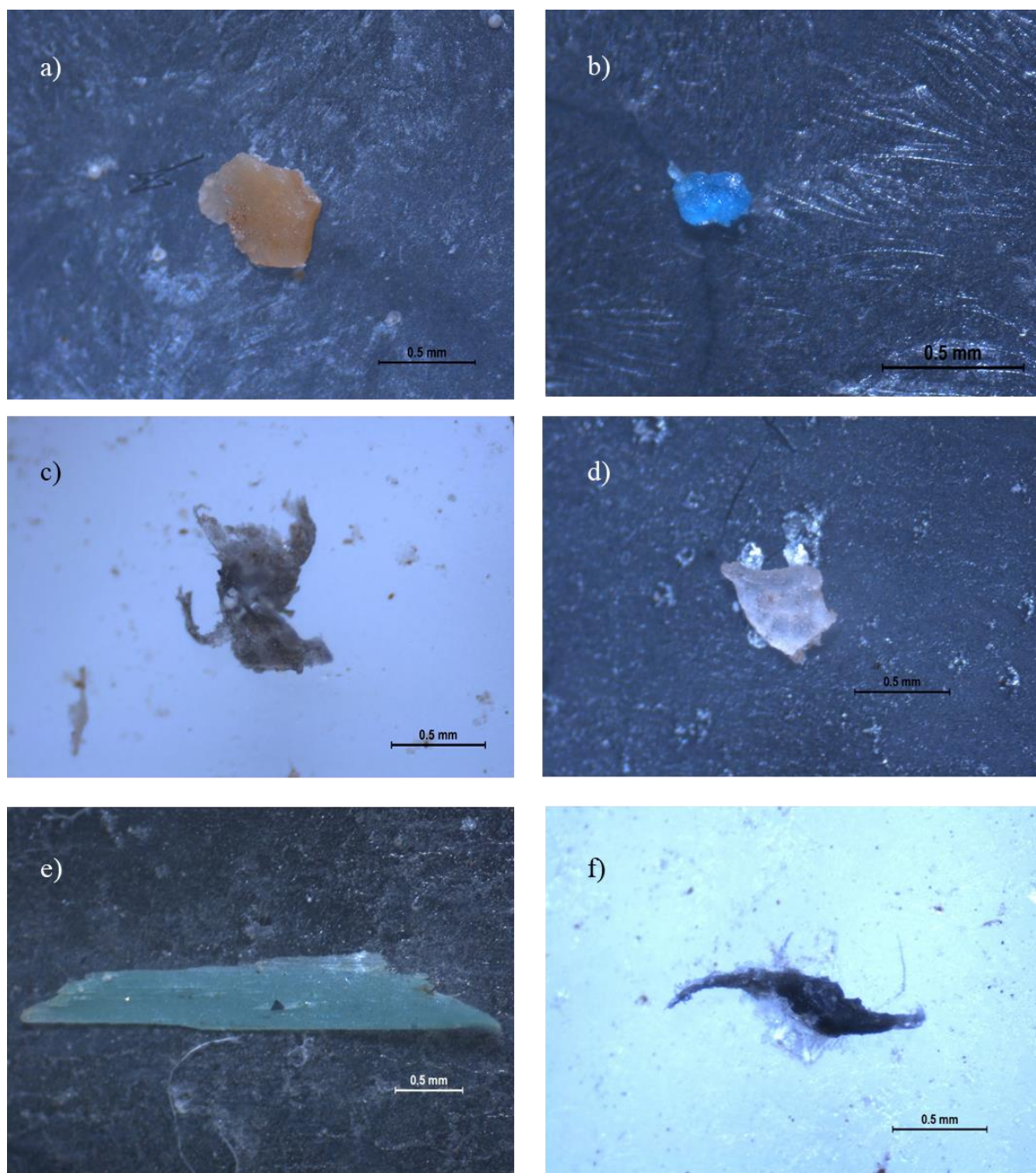


Ilustración 6. a) PEP, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 17. nov. 2017; b) PEP, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2017; c) PEP, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 25. abr. 2018; d) PEP, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; e) PEP, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; f) PEP, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2019.

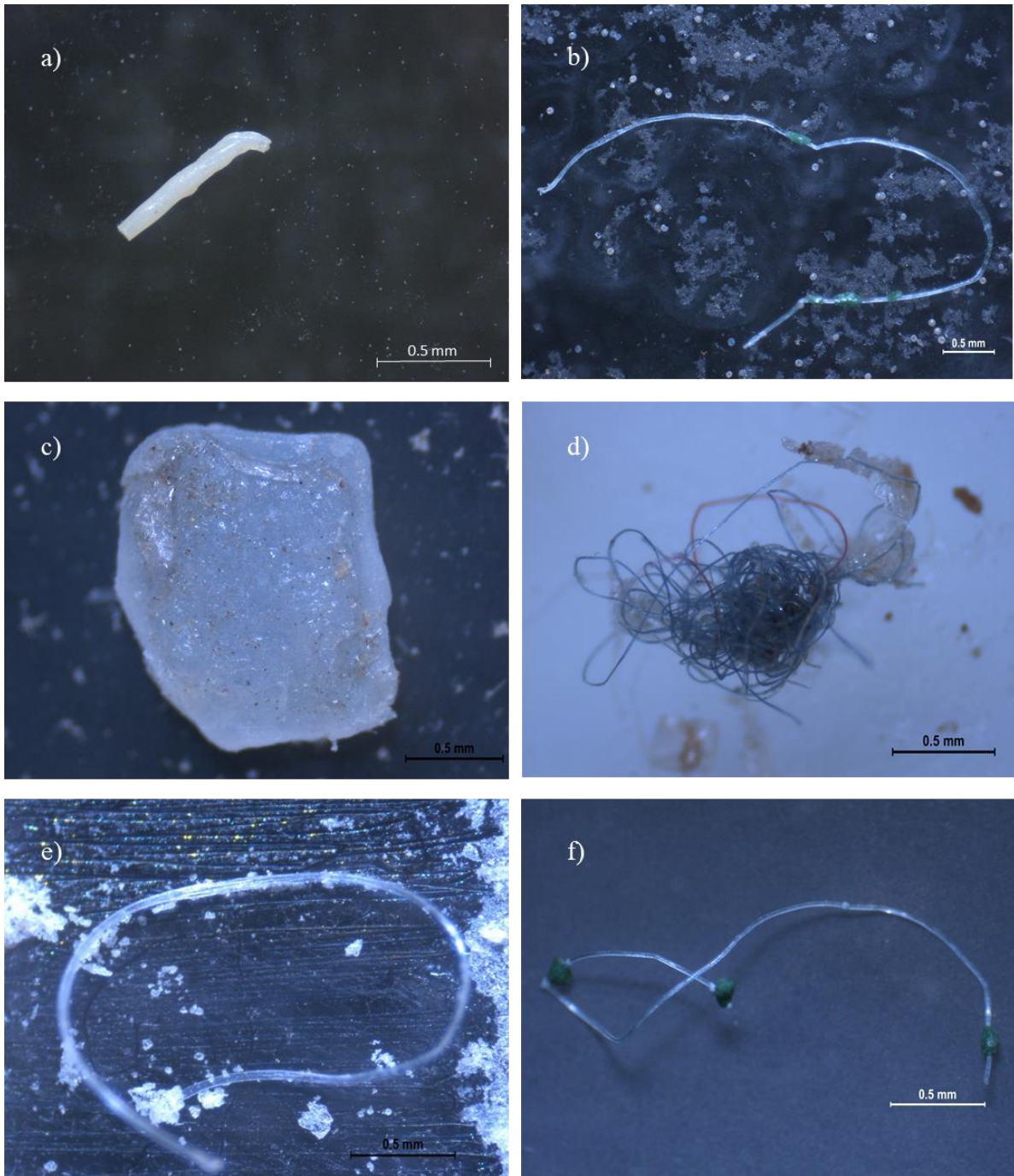


Ilustración 7. a) PET, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 04. jul. 2017; b) PET, EFF, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017; c) PET, EFF, EDAR Mar Menor Sur, 25. abr. 2018; d) PET, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 17. may. 2018; e) PET, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; f) PET, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 28. mar. 2019.

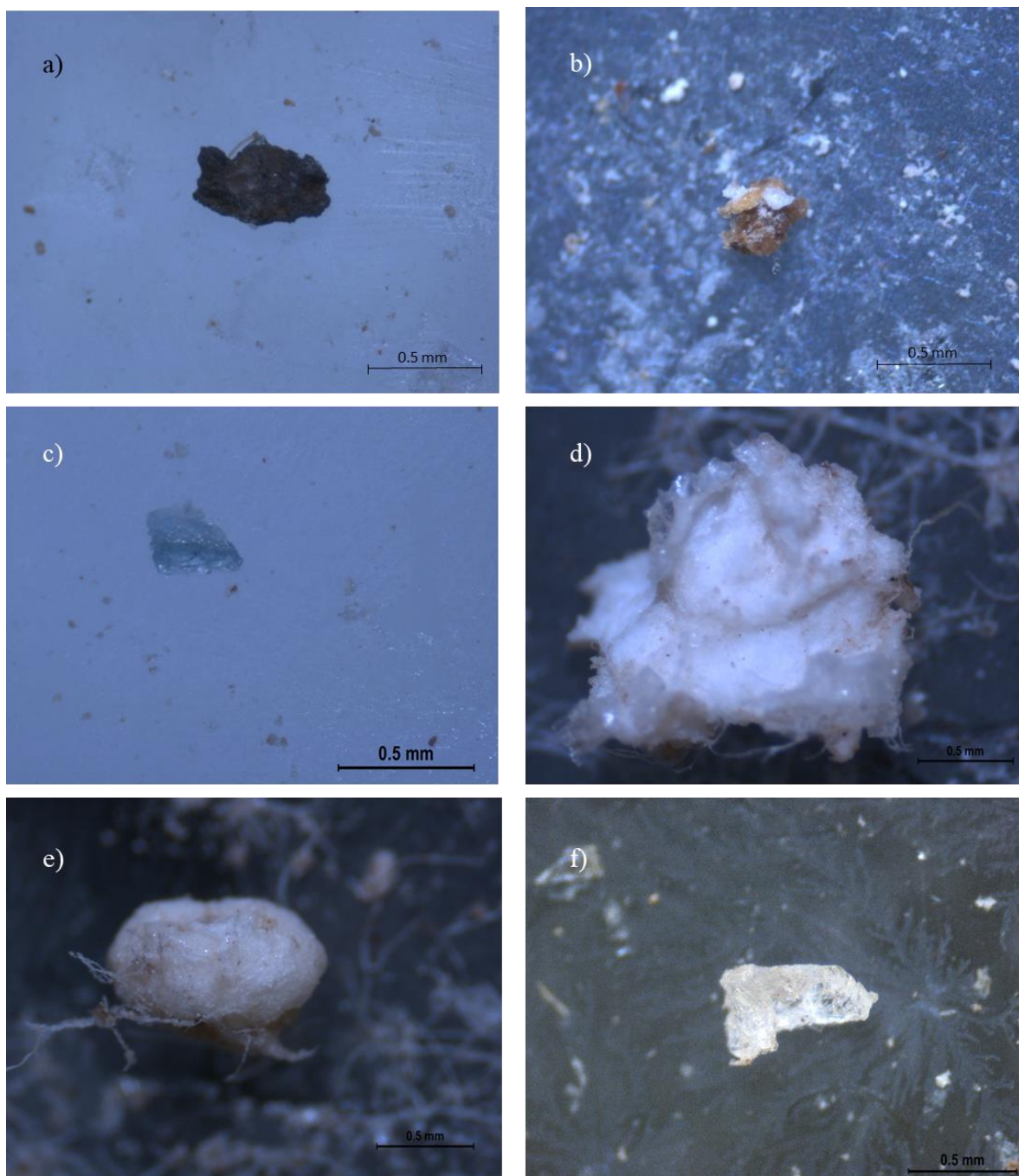


Ilustración 8. a) PS, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 13. mar. 2017; b) PS, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 05. jun. 2017; c) PS, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; d) PS, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018; e) PS, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018; f) PS, EFF, EDAR Mar Menor Sur, 27. mar. 2018.

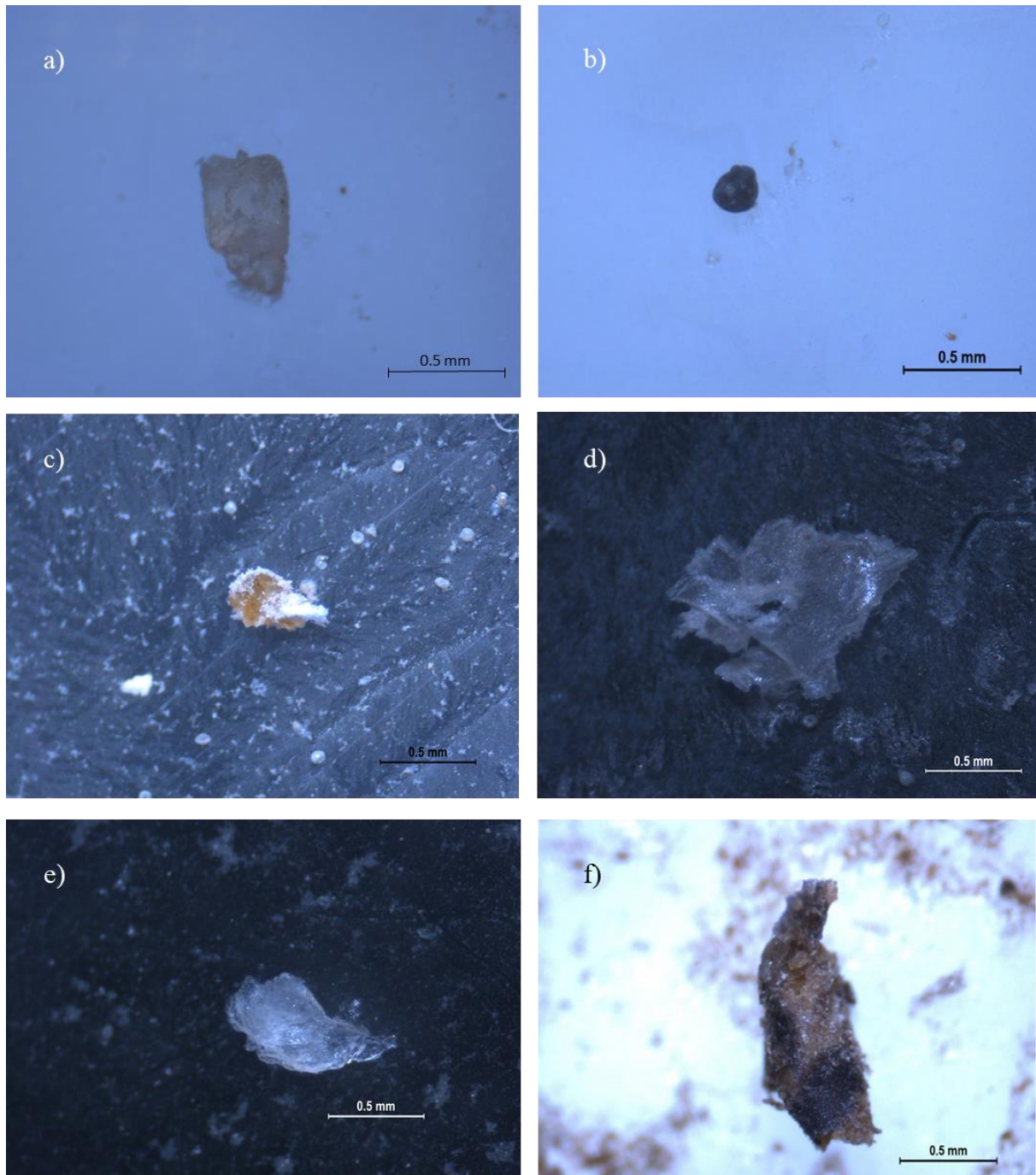


Ilustración 9. a) Poliamida, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 13. mar. 2017; b) Poliamida, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017; c) Poliamida, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 17. nov. 2017; d) Poliamida, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 15. mar. 2018; e) Poliamida, RSF, EDAR Águilas, 01. ago. 2018; f) Poliamida, DBR, EDAR Águilas, 26. mar. 2019.

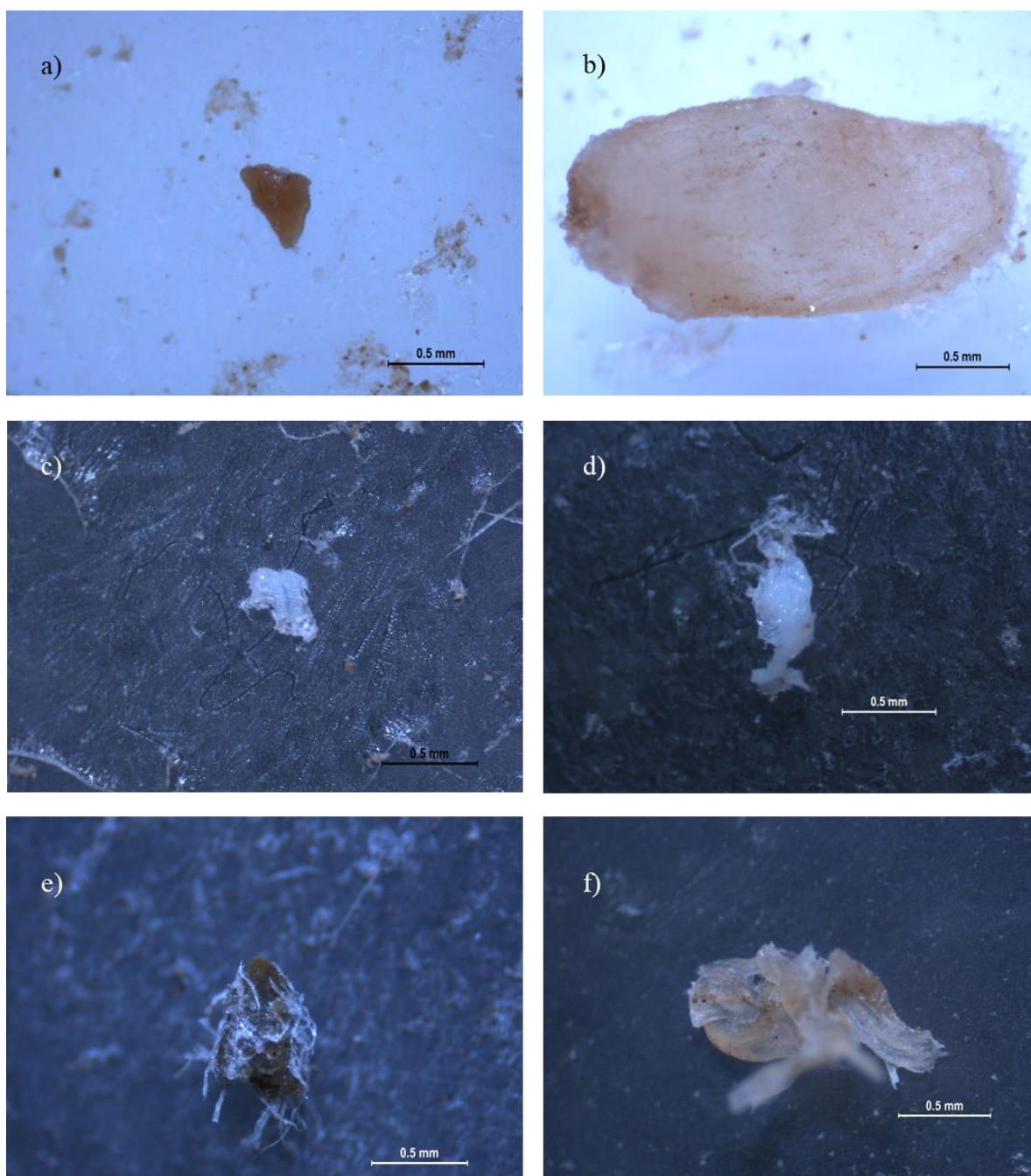


Ilustración 10. a) Polivinilo, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017; b) Polivinilo, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017; c) Polivinilo, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 22. ene. 2018; d) Polivinilo, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. dic. 2018; e) Polivinilo, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 21. feb. 2019; f) Polivinilo, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. sep. 2019.

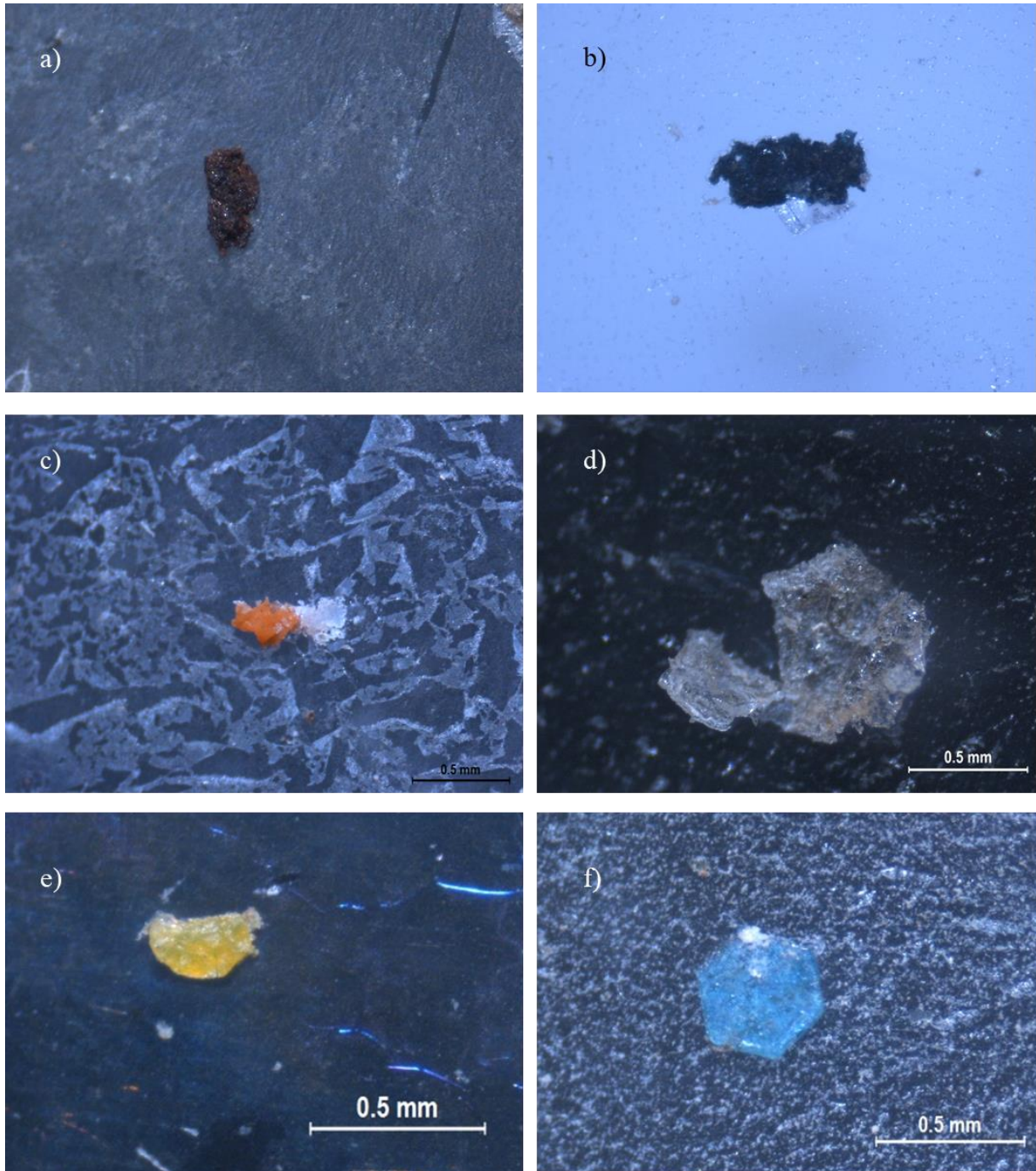


Ilustración 11. a) PUR, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 04. jul. 2017; b) PUR, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017; c) Caucho, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 17. nov. 2017; d) Policarbonato, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 28. mar. 2019; e) Poliéster, EFF, EDAR La Aljorra, 19. sep. 2019; f) Poliéster, DBT, EDAR La Aljorra, 19. sep. 2019.

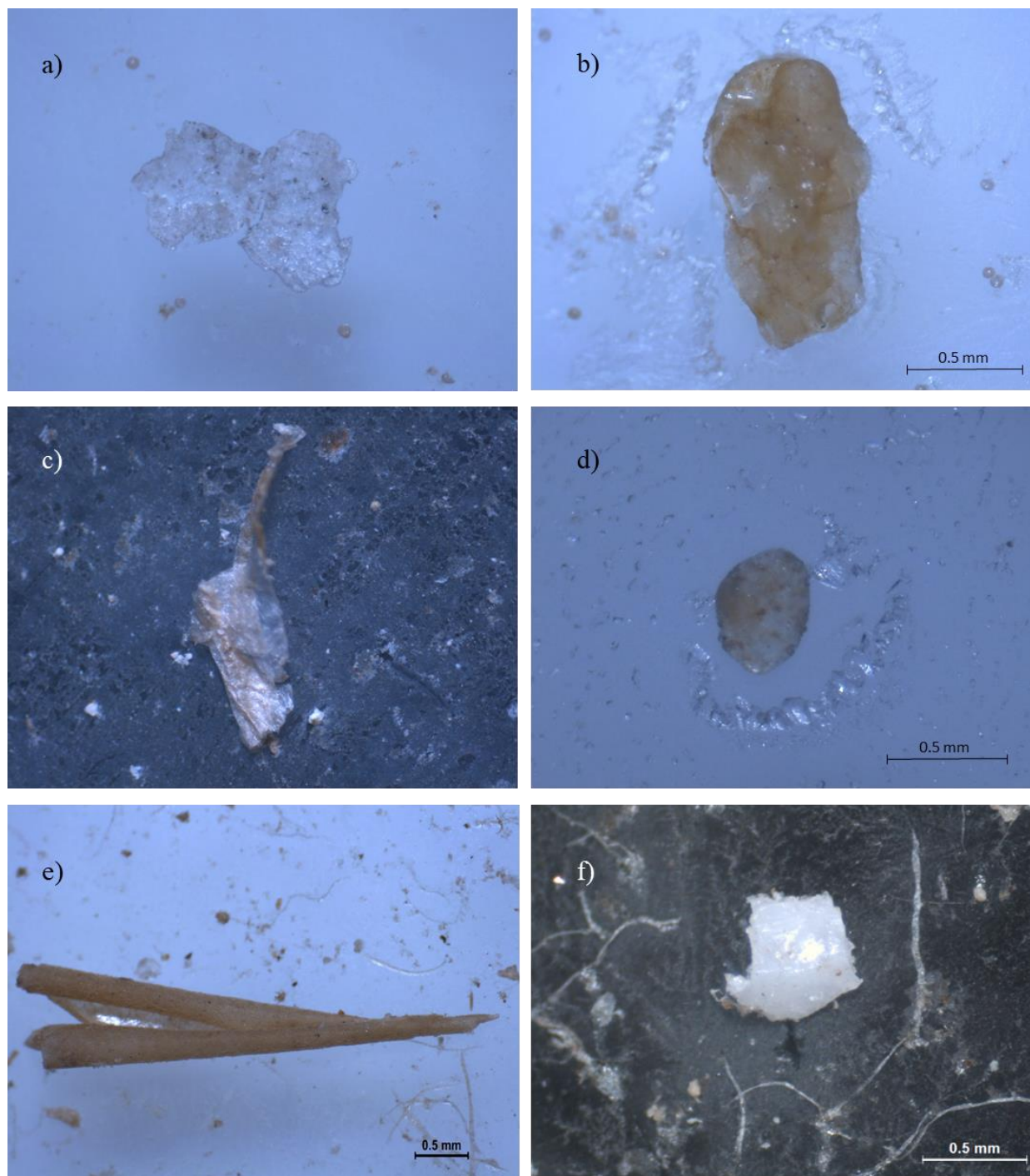


Ilustración 12. a) Metacrilato, EFF, EDAR Cabezo Beaza, 15. sep. 2017; b) PIB, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 15. sep. 2017; c) Metacrilato, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017; d) PIB, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017; e) Metacrilato, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 25. abr. 2018; f) Metacrilato, DBT, EDAR Águilas, 05. jul. 2018.

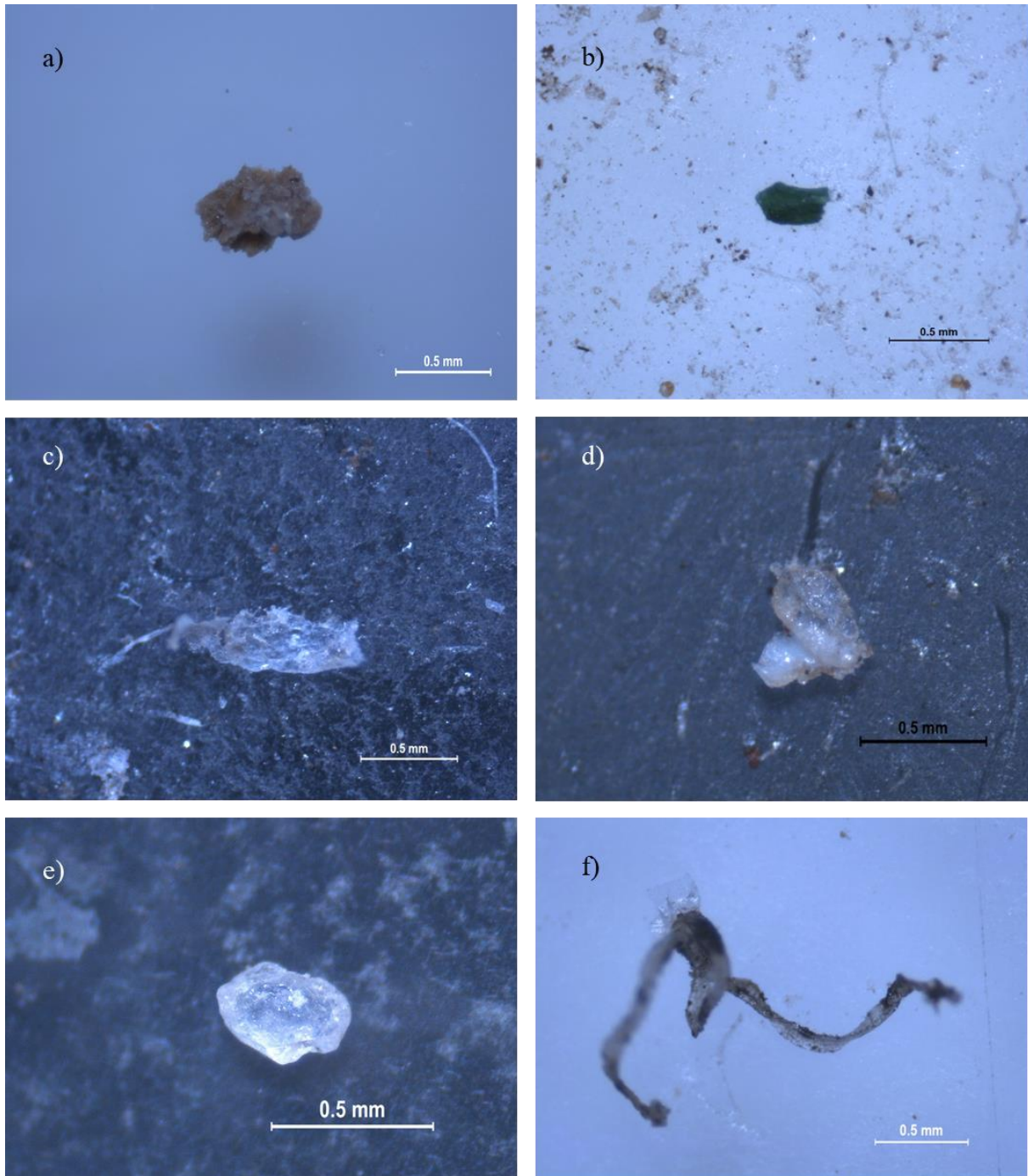


Ilustración 13. a) MUF, MBR, EDAR Águilas, 07. jun. 2018; b) MUF, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 19. jul. 2018; c) Teflón, DBT, EDAR Águilas, 08. nov. 2018; d) Teflón, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 09. abr. 2019; e) Polisilicato, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. sep. 2019; f) POM, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 20. ene. 2020.

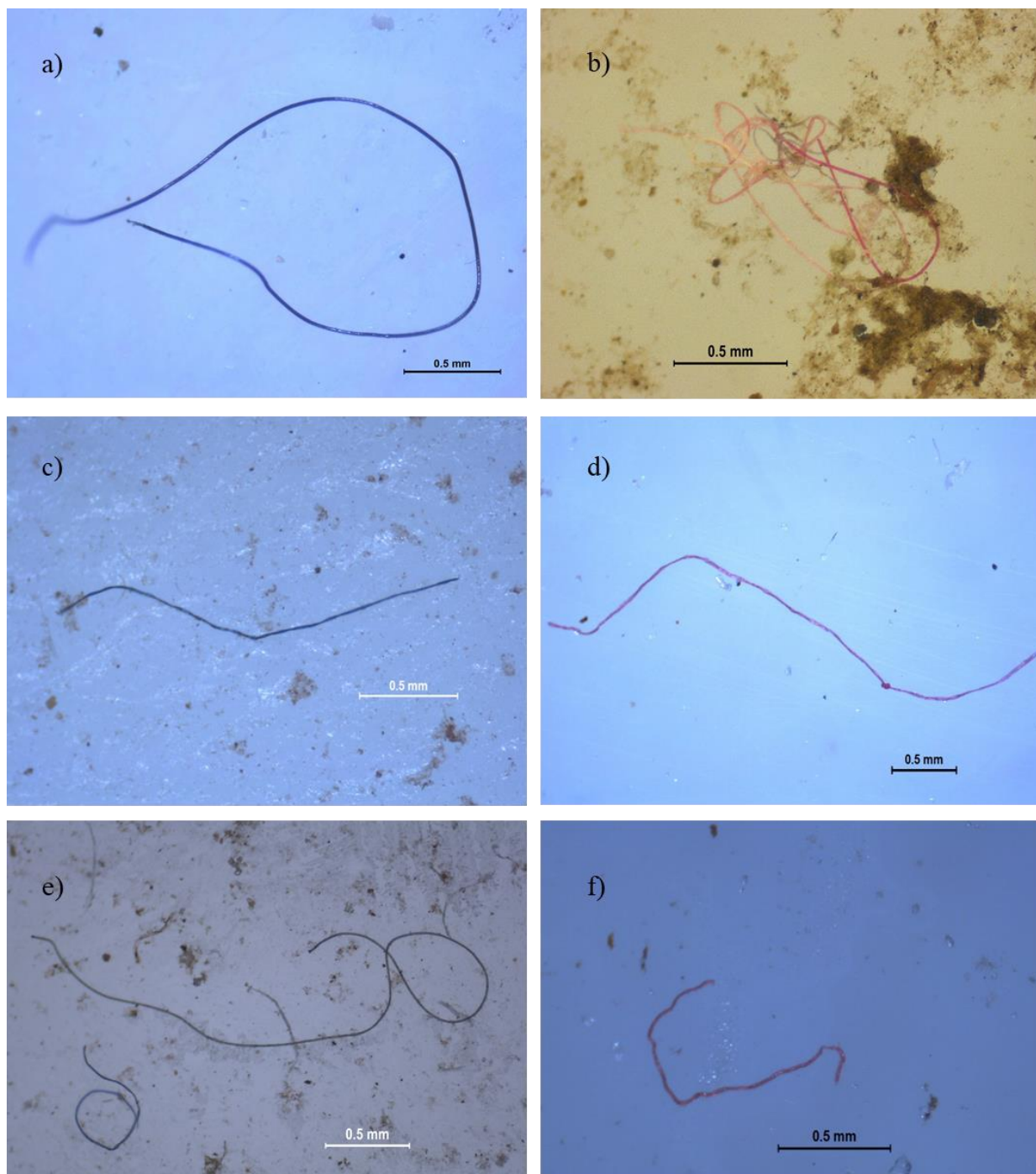


Ilustración 14. a) Fibra sin identificar, MBR, EDAR Águilas, 01. ago. 2018. b) Fibra sin identificar, EFF, EDAR Mar Menor Sur, 23. nov. 2018. c) Fibra sin identificar, DBT, EDAR Mar Menor Sur, 20. dic. 2018. d) Fibra sin identificar, RSF, EDAR Águilas, 16. may. 2019. e) Fibra sin identificar, DBT, EDAR La Aljorra, 03. jul. 2019. f) Fibra sin identificar, EFF, EDAR La Aljorra, 21. nov. 2019.

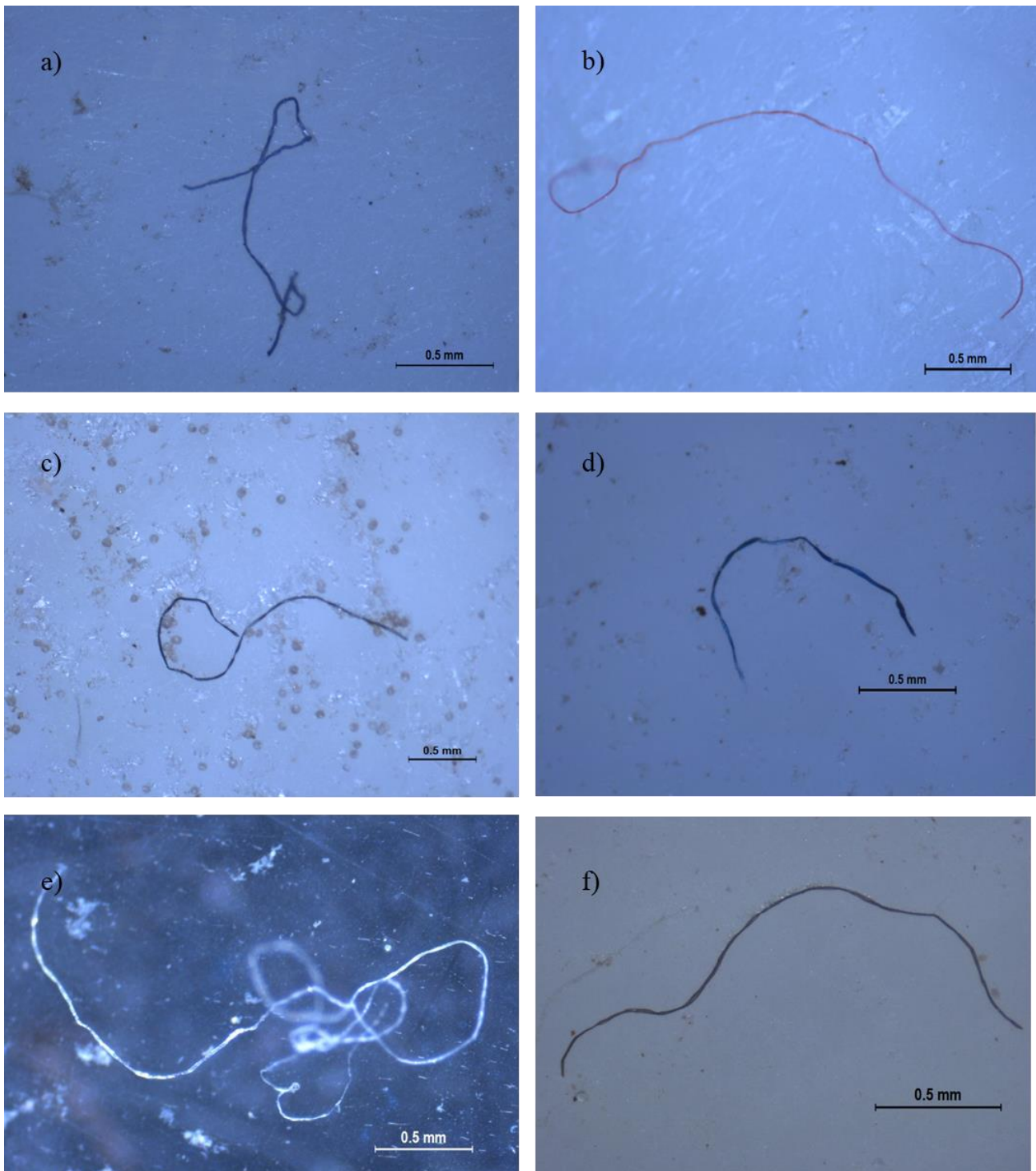


Ilustración 15. a) Fibra sin identificar, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 15. mar. 2018; b) Fibra sin identificar, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 18. abr. 2018; c) Fibra sin identificar, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 11. jul. 2018; d) Fibra sin identificar, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 23. may. 2019; e) Fibra sin identificar, EFF, EDAR Cabezo Beaza, 24. sep. 2019; f) Fibra sin identificar, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 03. feb. 2020.

ANEXO VI.
ESPECTROS INFRARROJOS

ANEXO VI. ESPECTROS INFRARROJOS

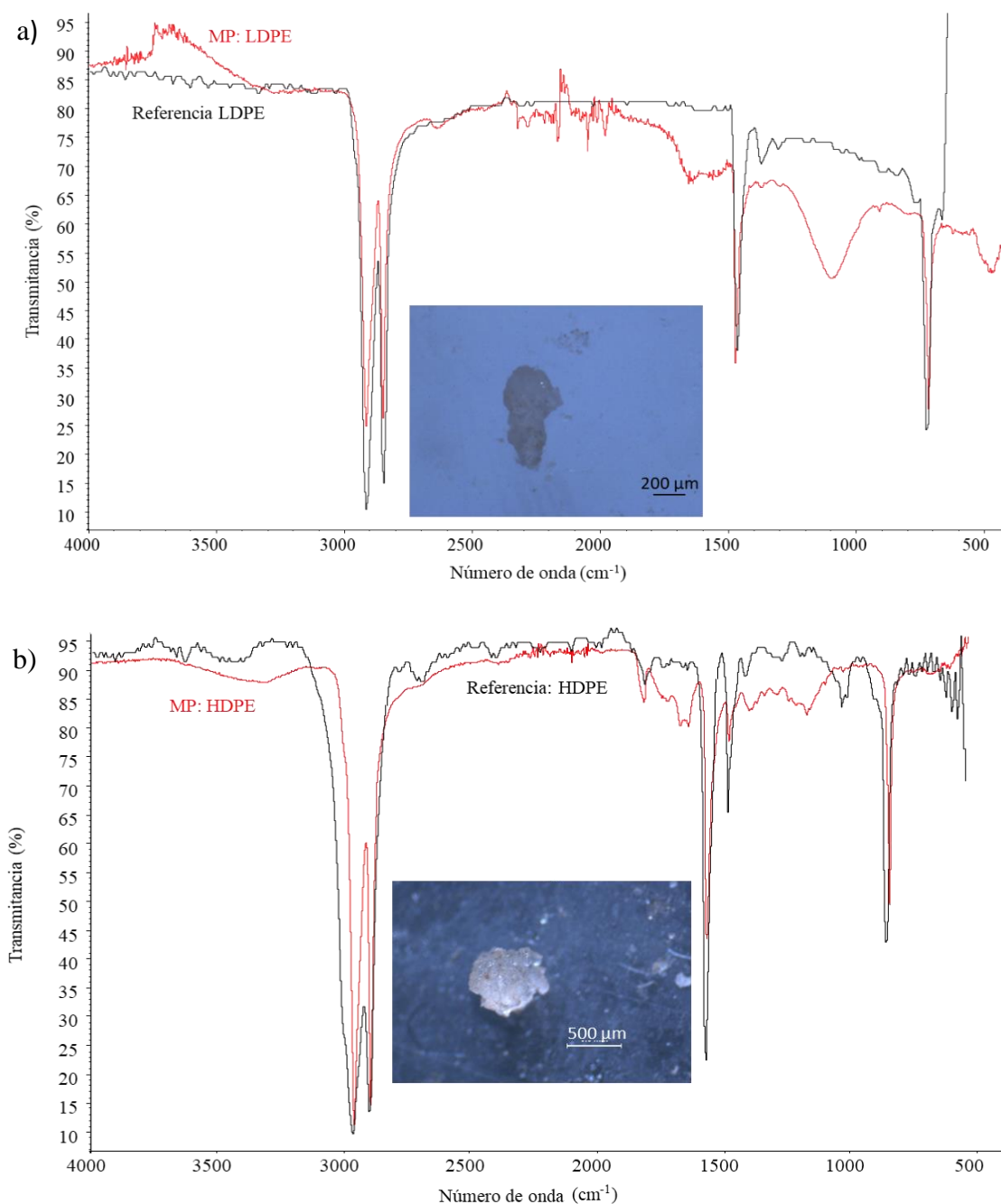


Ilustración 1. a) Comparativa entre la muestra de LDPE, BRT, EDAR Cabezo Beza, 13. mar. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 90,78%; b) Comparativa entre la muestra de HDPE, DBT, EDAR La Aljorra, 23. ene. 2020 (rojo) y la referencia de la biblioteca Polymer Additives and Plasticizers (negro), con una concordancia del 92,68%.

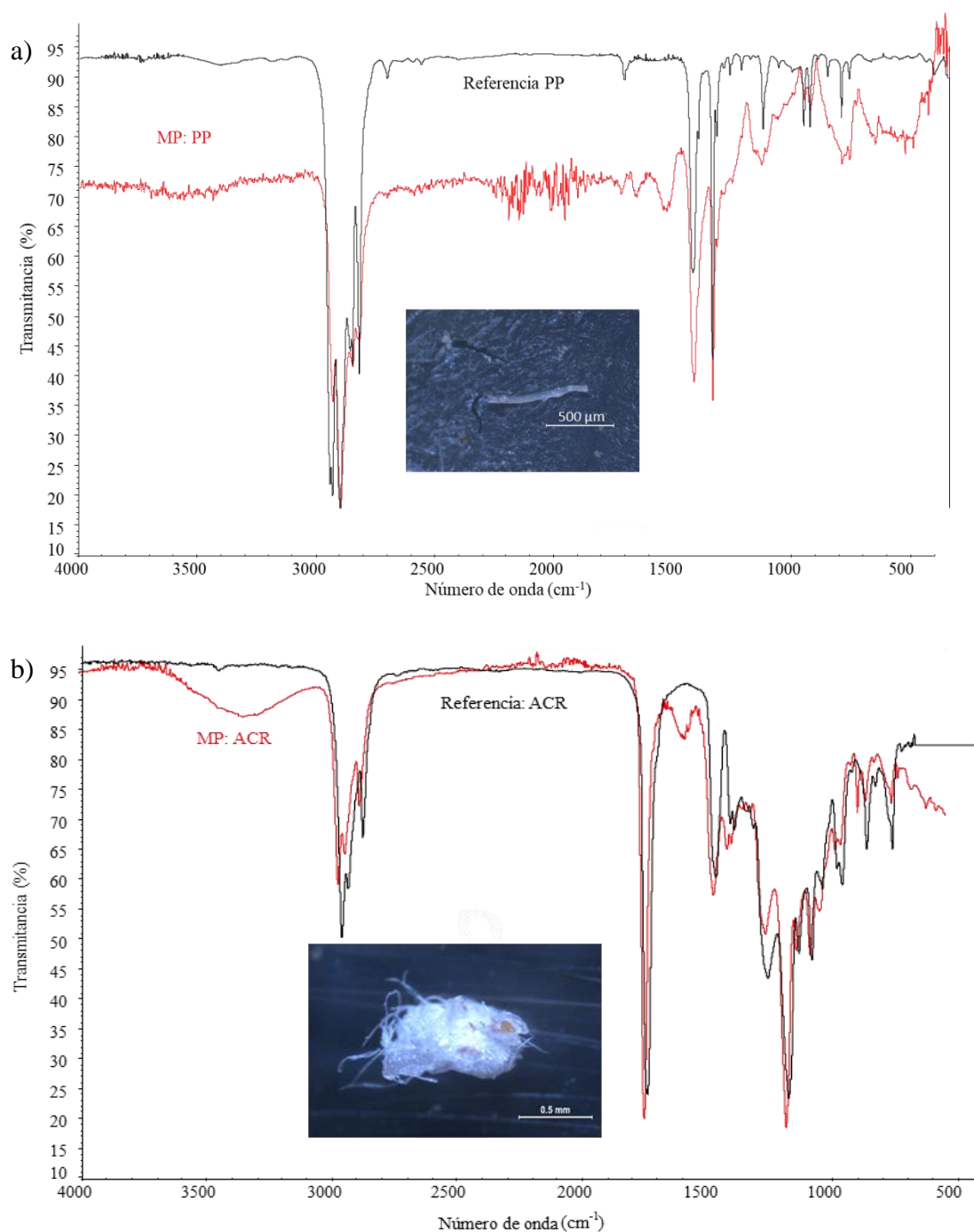


Ilustración 2. a) Comparativa entre la muestra de PP, DBT, EDAR La Aljorra, 20. may. 2020 (rojo) y la referencia de la biblioteca Polymer Additives and Plasticizers (negro), con una concordancia del 94,55%; b) Comparativa entre la muestra de ACR, EFF, EDAR La Aljorra, 19. dic. 2019 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 98,06%.

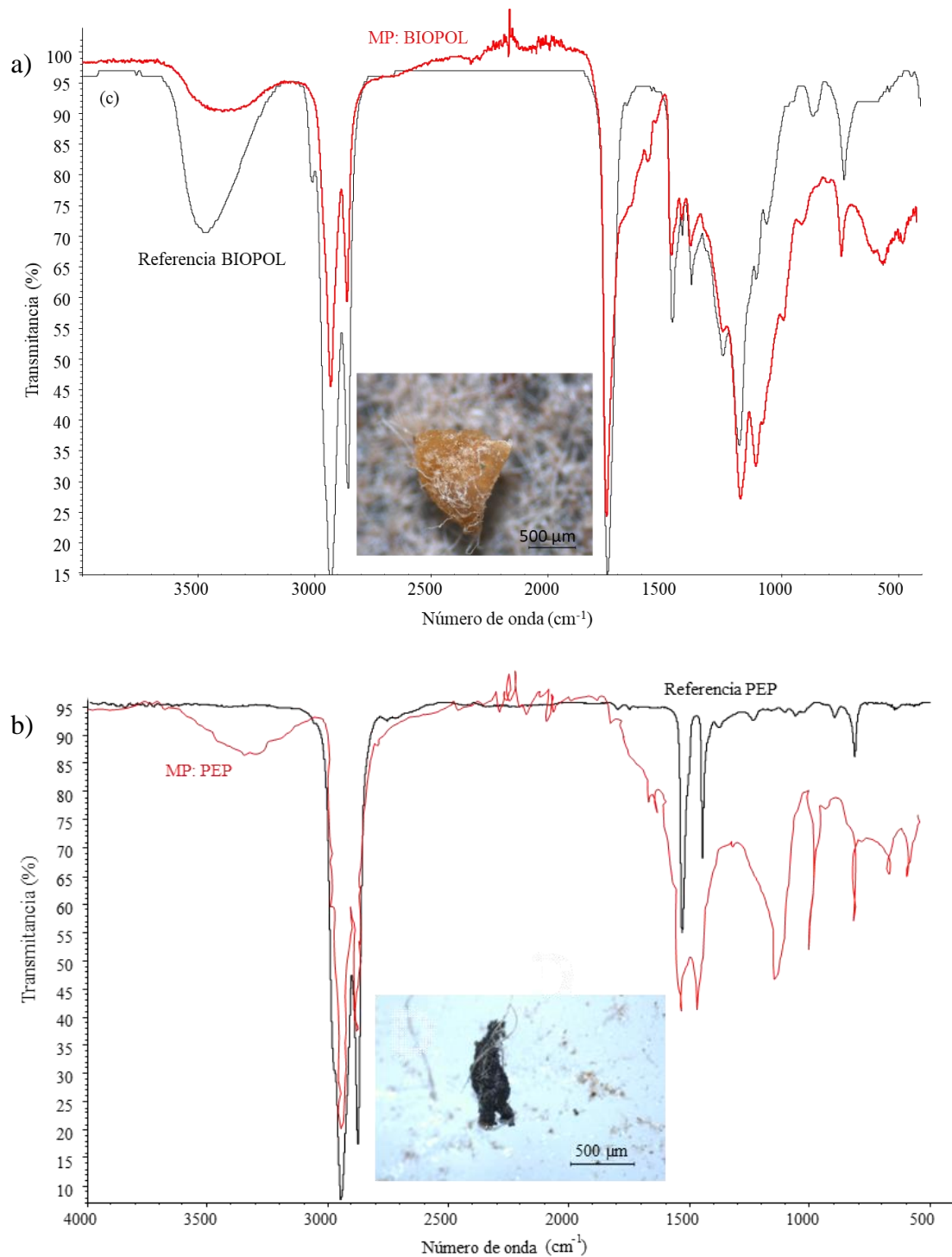


Ilustración 3. a) Comparativa entre la muestra de BIOPOL, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018 (rojo) y la referencia de la biblioteca Polymer Additives and Plasticizers (negro), con una concordancia del 89,09%; b) Comparativa entre la muestra de PEP, DBT, EDAR La Aljorra, 28. feb. 2019 (rojo) y la referencia de la biblioteca Hummel Polymer and Additives (negro), con una concordancia del 81,00%.

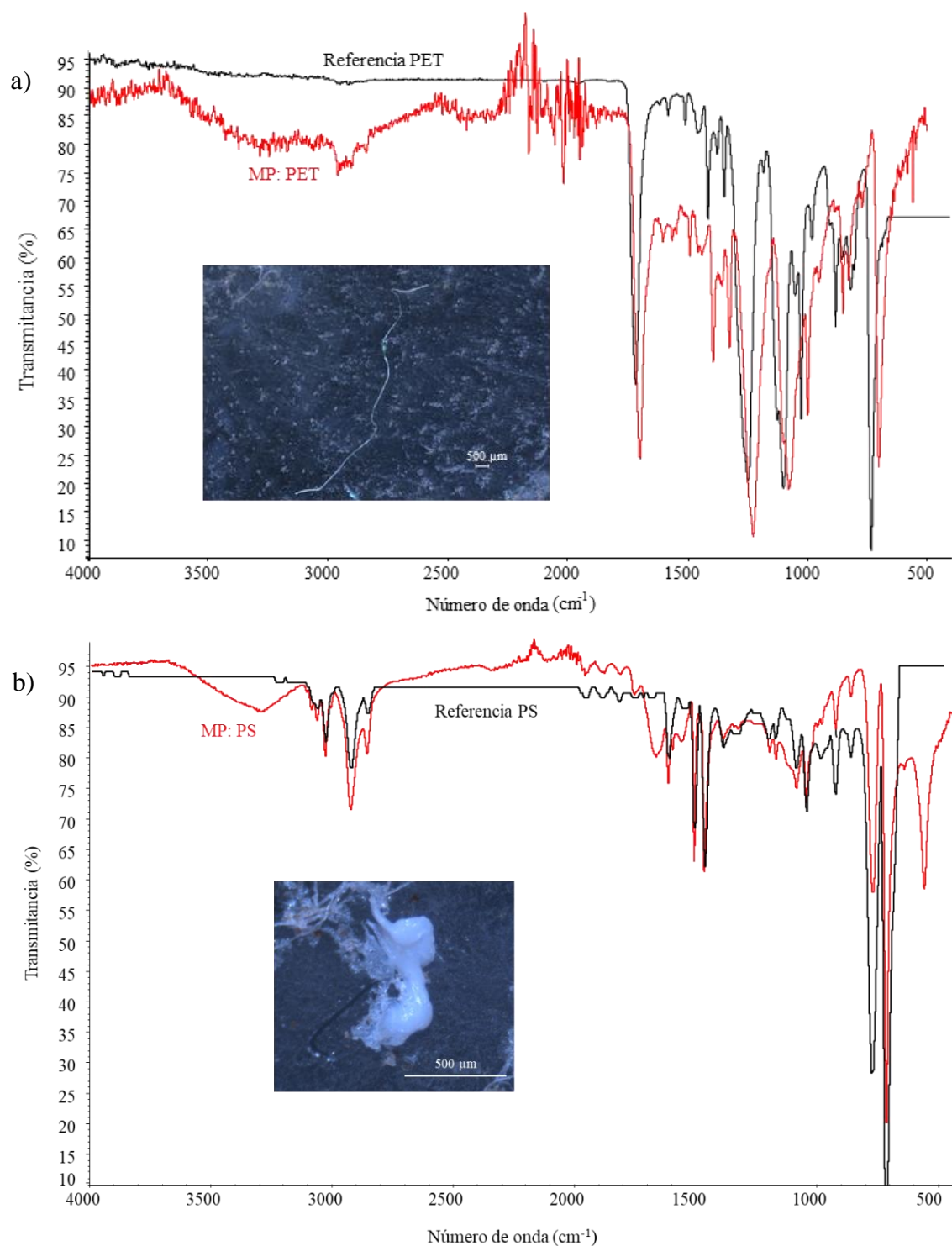


Ilustración 4. a) Comparativa entre la muestra de PET, EFF, EDAR La Aljorra, 19. oct. 2019 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 81,39%; b) Comparativa entre la muestra de PS, DBT, EDAR Águilas, 14. feb. 2018 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 93,40%.

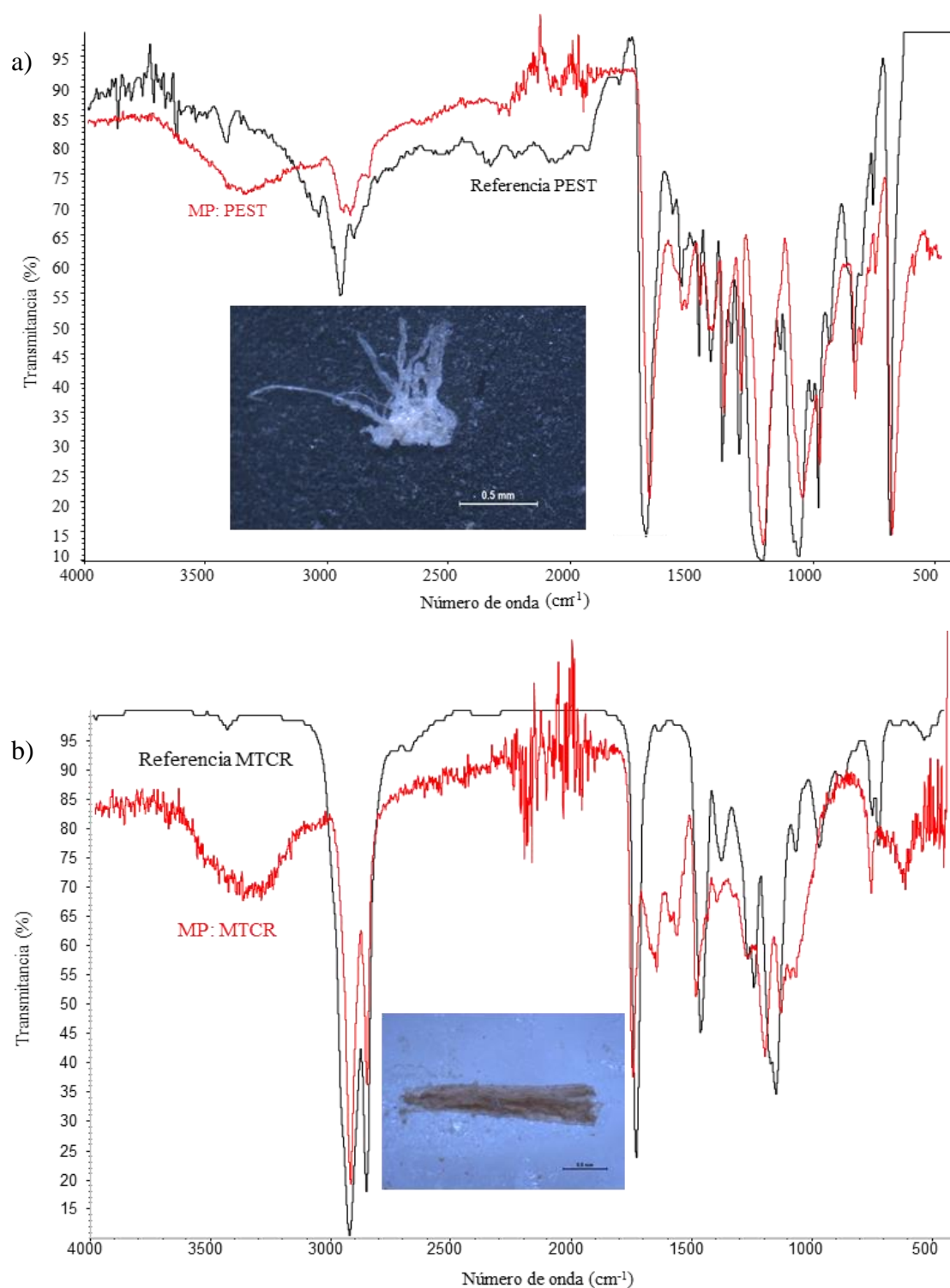


Ilustración 5. a) Comparativa entre la muestra de PEST, DBT, EDAR La Aljorra, 19. sep. 2019 (rojo) y la referencia de la biblioteca Synthetic Fibers by Microscope (negro), con una concordancia del 81,00%; b) Comparativa entre la muestra de MTCR, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by Transmission Library (negro), con una concordancia del 87,22%.

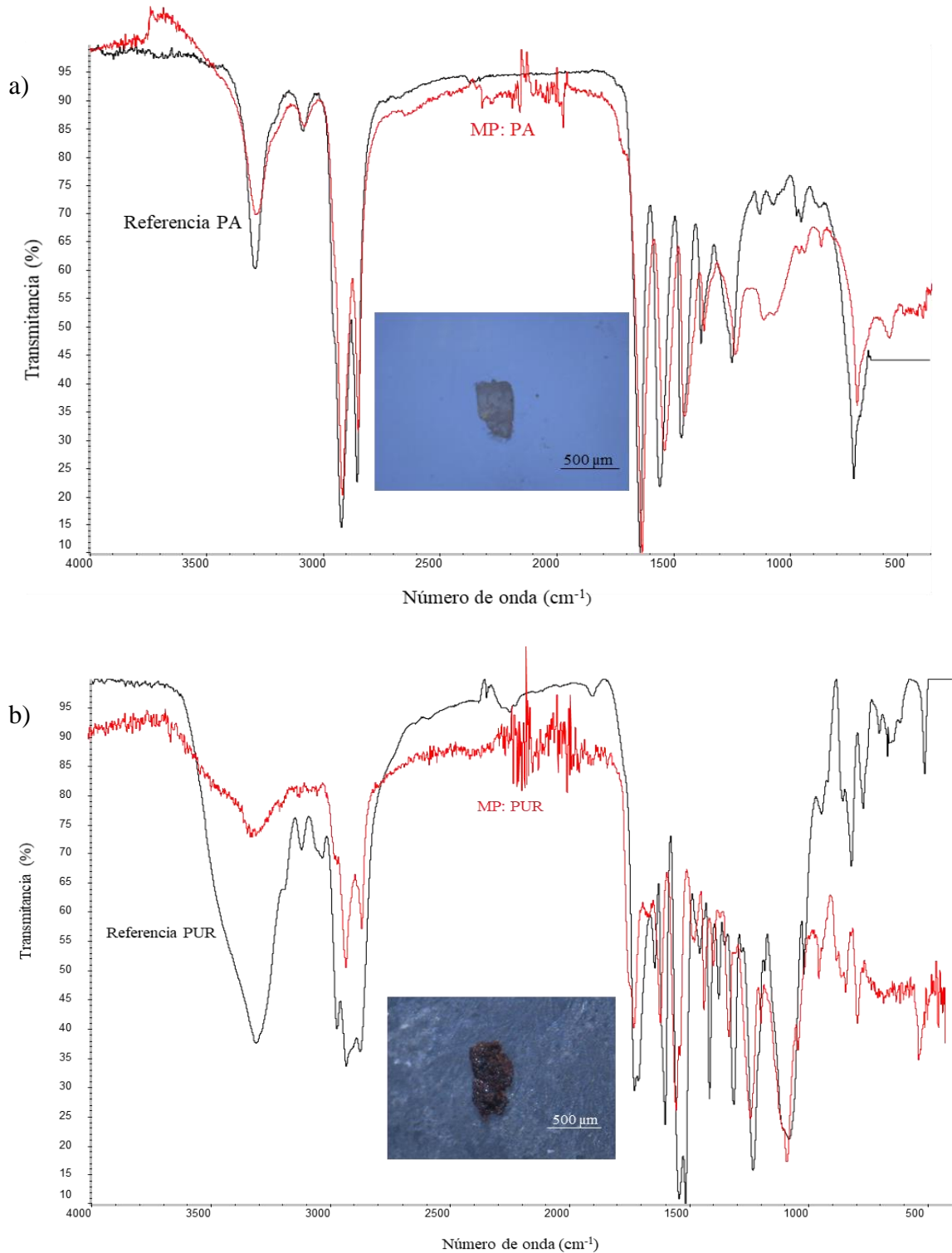


Ilustración 6. a) Comparativa entre la muestra de PA, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 13. mar. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 91,58%; b) Comparativa entre la muestra de PUR, PCL, EDAR Cabezo Beaza, 04. jul. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Hummel Polymer and Additives (negro), con una concordancia del 81,02%.

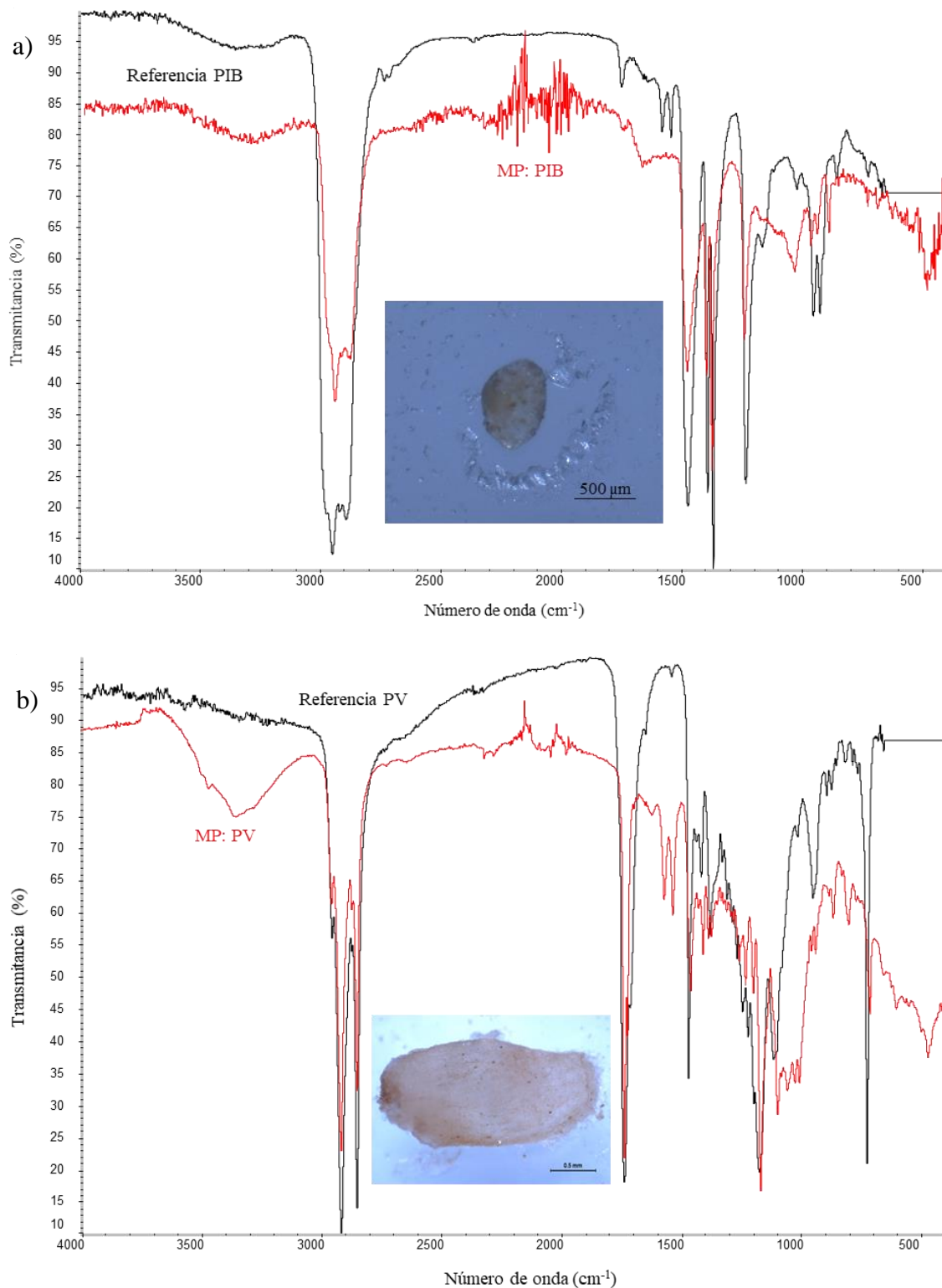


Ilustración 7. a) Comparativa entre la muestra de PIB, BRT, EDAR Cabezo Beaza, 02. oct. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 84,41%; b) Comparativa entre la muestra de PV, DBT, EDAR Cabezo Beaza, 24. oct. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 81,58%.

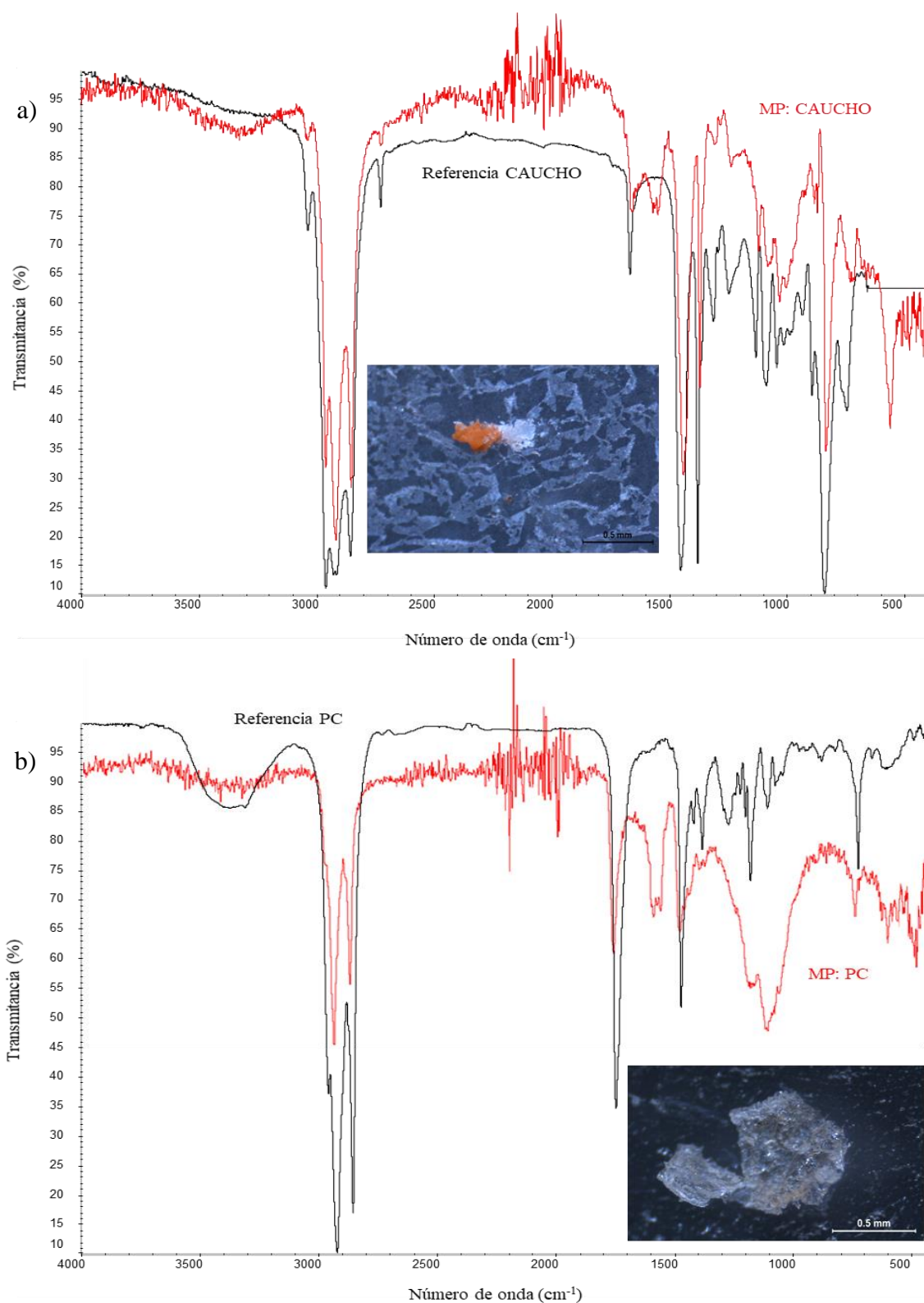


Ilustración 8. a) Comparativa entre la muestra de CAUCHO, DBT, EDAR Cabezo Beza, 17. nov. 2017 (rojo) y la referencia de la biblioteca Sprouse Scientific Systems Polymers by ATR Library (negro), con una concordancia del 85,82%; b) Comparativa entre la muestra de PC, PCL, EDAR Cabezo Beza, 28. mar. 2019 (rojo) y la referencia de la biblioteca Polymer Additives and Plasticizers (negro), con una concordancia del 78,55%.

ANEXO VII.
IMÁGENES DE LAS DEPURADORAS

ANEXO VII. IMÁGENES DE LAS DEPURADORAS

EDAR CABEZO BEAZA (ECB)

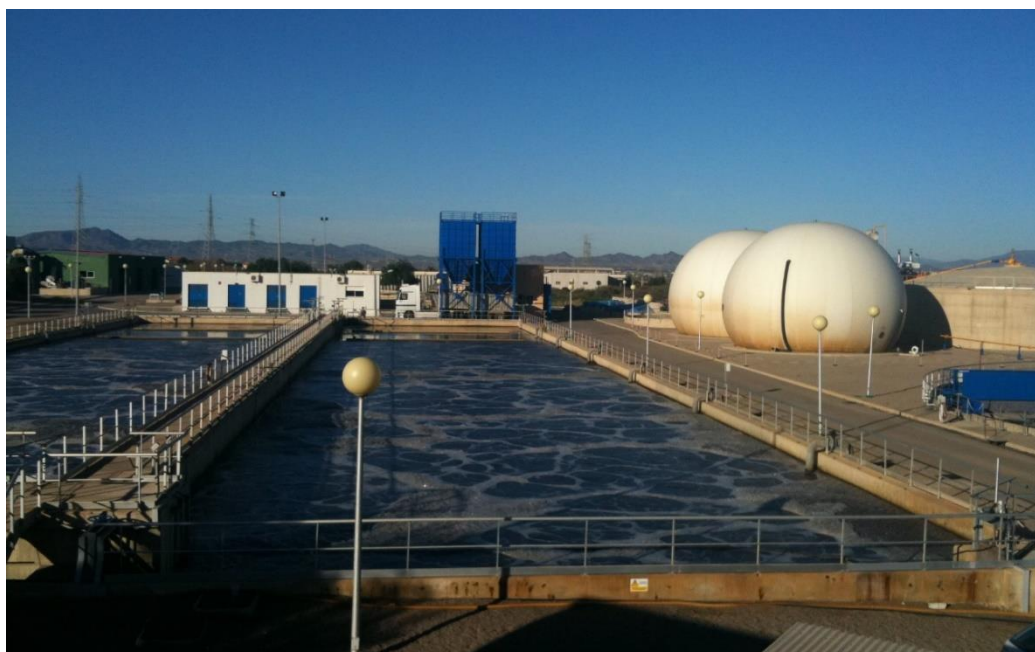
- Edificio de pretratamiento y zona de desbaste



- Decantación primaria



- Reactor Biológico



- Decantación secundaria



- Efluente



EDAR ÁGUILAS (AGL)

- Pretratamiento: Desbaste



- MBR y decantación secundaria



- Tratamiento terciario



- Salida tratamiento secundario



- Salida tratamiento terciario



EDAR MAR MENOR SUR (MMS)

- Pretratamiento: Obra de entrada, pozo de gruesos y desbaste



- Reactor biológico



- Decantador secundario



- Canal de salida



EDAR LA ALJORRA (ALJ)

- Pretratamiento: Desbaste



- Reactor biológico



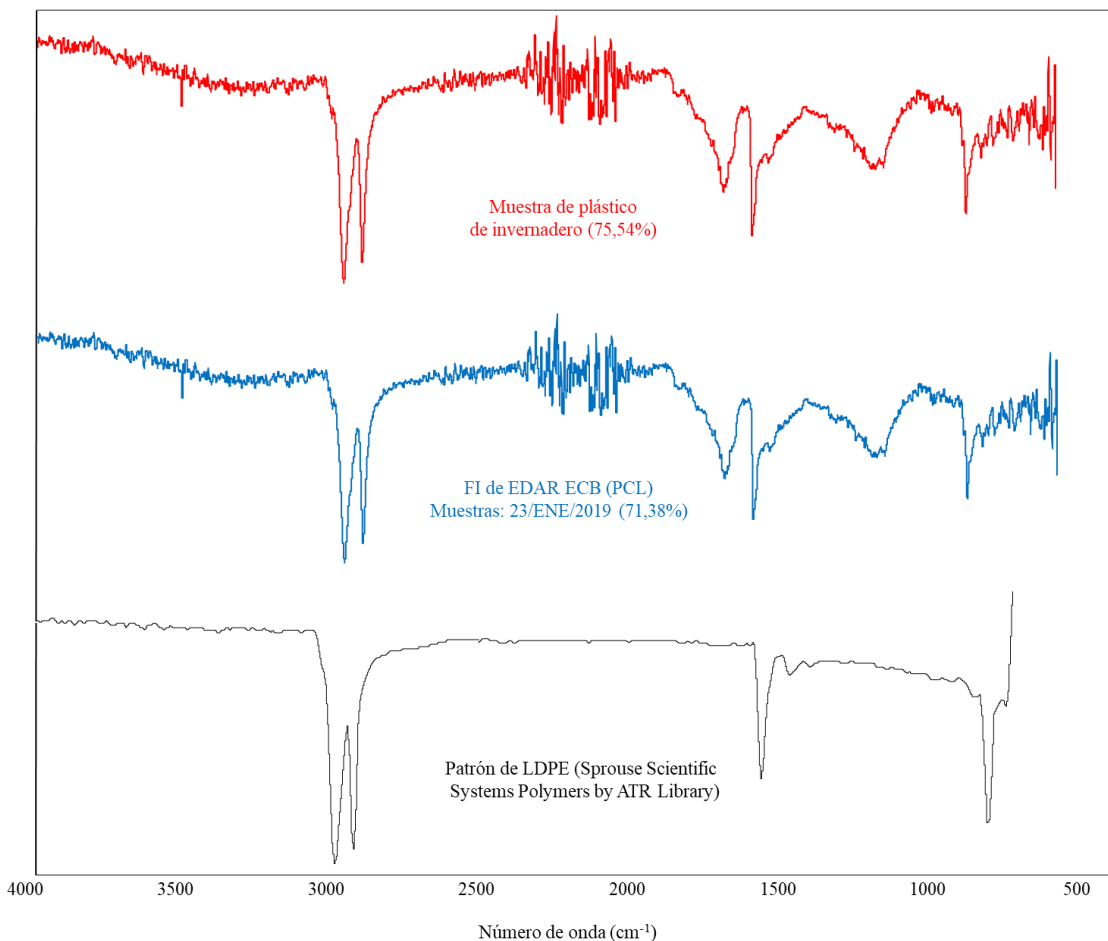
- Decantación secundaria y tratamiento terciario



FE DE ERRATAS

Finalizada la Tesis Doctoral se vieron ciertos errores que se detallan a continuación:

- Pág. 127. En la *Figura 4.7. Comparativa de espectros FTIR para una muestra de plástico de invernadero, un MP de forma FI del PCL y el patrón de referencia de LDPE*, sería necesario añadir el porcentaje de coincidencia de la muestra de plástico de invernadero, tal y como se adjunta.



- Pág. 136. A la *Tabla 4.5 Porcentaje de cada tipo de polímero identificado en las 4 depuradoras*, le corresponde el título **Tabla 4.5. Abundancia de cada tipo de polímero identificado en las 4 depuradoras**. Por consiguiente, en el ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS (pág. 203), le corresponde la siguiente modificación:

Tabla 4.5. Abundancia de cada tipo de polímero identificado en las 4 depuradoras. 136

- Pág. 145. Párrafo 2, línea 21. Donde dice: una concentración mayor de MP a la entrada, debe decir: una concentración **menor** de MP a la entrada