



*Estrategias para el estudio de los microplásticos
como vectores de la contaminación metálica*

Raquel García Vigo



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Máster Universitario en Investigación Química y Química
Industrial

Raquel García Vigo

***“Estrategias para el estudio de los microplásticos
como vectores de contaminación metálica”***

Directora: Alatzne Carlosena Zubieta

Departamento de Química. Facultad de Ciencias. UDC

Curso 2020/2021

Julio 2021



Dra. ALATZNE CARLOSENA ZUBIETA, Catedrática de Química Analítica del Departamento de Química de la Universidade da Coruña,

INFORMA

Que el presente Trabajo de Fin de Máster titulado: “Estrategias para el estudio de los microplásticos como vectores de contaminación metálica” ha sido realizado en el curso 2020/21 por la alumna Dña. **Raquel García Vigo** bajo su dirección en los laboratorios del grupo de investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP) de la Facultad de Ciencias de la UDC.

A Coruña, 1 de julio de 2021



ÍNDICE

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCIÓN	3
2.1.- Microplásticos en el medio ambiente	3
2.2.- Metales en microplásticos	7
2.3.- Microplásticos como vectores de contaminación	7
2.4.- Legislación e iniciativas	11
2.5.- Determinación de metales	13
2.5.1.- Técnicas de determinación de metales	13
Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detección por Espectrometría de Masas	13
Analizador Directo de Mercurio	14
2.6.- Validación Analítica	15
3.- OBJETIVOS	16
4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
4.1.- Instrumentación y material	17
4.2.- Limpieza del material	18
4.3.- Reactivos y estándares empleados	18
4.4.- Preparación de muestras	18
4.5.- Procedimiento de absorción	18
4.6.- Procedimiento de desorción	20
4.7.- Instrumentación y análisis	22
4.8.- Parámetros de desempeño	23
4.8.1.- Linealidad e intervalo de trabajo del análisis mediante ICPMS	23
4.8.2.- Límites de Detección y Cuantificación del análisis mediante ICPMS	24
4.8.3.- Precisión y Exactitud del análisis mediante ICPMS	25
4.8.4.- Linealidad e intervalo de trabajo mediante DMA	27
4.8.5.- Precisión y Exactitud del análisis DMA	28
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
6.- CONCLUSIONES	42
7.- BIBLIOGRAFÍA	45



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Plásticos y sus productos más usados.....	4
Tabla 2. Estudios de adsorción de metales en microplásticos.....	10
Tabla 3. Condiciones de operación del ICP-MS.....	22
Tabla 4. Intervalos de calibración y relación lineal de cada metal para el análisis mediante ICP-MS..	24
Tabla 5. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método de análisis ICP-MS	25
Tabla 6. Precisión y exactitud para el método de análisis mediante ICP-MS	26
Tabla 7. Concentraciones obtenidas para los blancos de desorción	29
Tabla 8. Concentración obtenida para los extractos del PET virgen analizados a cada nivel de concentración ensayado	31
Tabla 9. Concentración obtenida para los extractos del r-PET analizados a cada nivel de concentración ensayado	35



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del PET	6
Figura 2. Factores que influyen en la adsorción de contaminantes en los microplásticos	9
Figura 3. Componentes de ICP-MS	14
Figura 4. Esquema del Analizador Directo de Mercurio	15
Figura 5. Adición agua de mar sobrecargada.....	19
Figura 6. Ensayo de adsorción en agitador orbital	19
Figura 7. Porción de MPs secos para análisis directo de Hg.....	19
Figura 8. Filtración del extracto ácido de desorción.....	20
Figura 9. Etapas de los procesos de adsorción y desorción.....	21
Figura 10. Curvas de calibración para la determinación directa de Hg	27
Figura 11. Porcentaje de adsorción de Ag, Cd, Co, Mn, Cu, y Fe en PET virgen a 5 niveles de concentración ensayados	33
Figura 12. Porcentaje de adsorción de Hg, Pb, Cr, Ni, Sb y Sn en PET virgen a 5 niveles de concentración ensayados	34
Figura 13. Porcentaje de adsorción de Ag, Cd, Co, Cr, Cu y Fe en r-PET a 5 niveles de concentración ensayados	37
Figura 14. Porcentaje de adsorción de Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn en r-PET a 5 niveles de concentración ensayados	38
Figura 15. Concentraciones obtenidas de Hg en PET y r-PET a 5 niveles de concentración ensayados	40



ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
DMA	Analizador Directo de Mercurio (DMA)
EVA	Etilvinilacetato
HDPE o PEAD	Polietileno de alta densidad
ICPMS	Plasma de acoplamiento inductivo con Espectrómetro de masas
LDPE o PEBD	Polietileno de baja densidad
LOD	Límite de Detección
LOQ	Límite de Cuantificación
MP	Microplástico
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PES	Poliéster
PET	Polietileno Tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoatos
PP	Polipropileno
PLA	Ácido Poliláctico
PS	Poliestireno
PVC	Policloruro de Vinilo
r-PET	Polietileno Tereftalato reciclado
RSD	Desviación Estándar Relativa
SD	Desviación Estándar
TPS	Almidón Termoplástico



1.- RESUMEN

Teniendo en cuenta el gran número de elementos metálicos incorporados en la fabricación de plásticos, a través de aditivos o catalizadores, así como la capacidad de los plásticos/microplásticos para incorporar metales del medio, el presente estudio se centra en evaluar el comportamiento de microplásticos de PET como vectores de contaminación metálica en el medio marino, considerando tanto el material prístino como el reciclado, dada su creciente incorporación en el mercado.

Para ello se estudia la adsorción metálica en los microplásticos de PET, prístino y reciclado, realizando ensayos de adsorción en agua de mar a diferentes niveles de concentración (desde 50 $\mu\text{g/L}$ hasta 500 $\mu\text{g/L}$). Y se determina el contenido metálico de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn al someter los microplásticos a una etapa de desorción o lixiviación en medio ácido (0,1 M HCl) mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo. También se analizan los MPs después del proceso de adsorción para la determinación directa de Hg en el material sólido.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que metales empleados en la fabricación del PET virgen, como son el Sb y Sn, se lixivian en medio ácido diluido en concentraciones apreciables (86,83 $\mu\text{g/L}$ y 6,01 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) y en la etapa de reciclado disminuyen su contenido. Sin embargo, otros metales probablemente incorporados son al r-PET a lo largo del proceso de reciclado.

Los ensayos de adsorción-desorción corroboran que todos los metales estudiados (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn) se han adsorbido en los microplásticos de PET virgen y PET reciclado, independientemente del nivel de concentración presente en el agua de mar en la que estaban suspendidos. Y el porcentaje de adsorción se vio incrementado en el r-PET de manera notable para algunos metales, 40 % para el Cr, 25 % para el Pb, 15 % para el Cu, 6-8 % para el Hg y Fe.

Por lo que se confirma que los microplásticos actúan como vectores de contaminantes metálicos, presentes en el propio material polimérico o incorporados durante su permanencia en los ecosistemas, por ejemplo, en el medio marino, y que podrán ser incorporados a la cadena trófica. Los materiales plásticos reciclados pueden incrementar este papel de los MPs siendo necesario profundizar en su conocimiento.



1.- ABSTRACT

Taking into account the large number of metallic elements incorporated in the manufacture of plastics, through additives or catalysts, as well as the ability of plastics / microplastics to incorporate metals from the environment, this study focuses on evaluating the behavior of microplastics from PET as vectors of metallic contamination in the marine environment, considering both pristine and recycled material, given its increasing incorporation into the market.

To do this, metallic adsorption in pristine and recycled PET microplastics is studied, carrying out adsorption tests in seawater at different concentration levels (from 50 $\mu\text{g} / \text{L}$ to 500 $\mu\text{g} / \text{L}$). And the metallic content of Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb and Sn is determined by subjecting the microplastics to a desorption or leaching stage in an acid medium (0.1 M HCl) by inductively coupled plasma mass spectrometry. The PMs are also analyzed after the adsorption process for the direct determination of Hg in the solid material.

The results obtained show that metals used in the manufacture of virgin PET, such as Sb and Sn, are leached in dilute acid medium in appreciable concentrations (86.83 $\mu\text{g} / \text{L}$ and 6.01 $\mu\text{g} / \text{L}$, respectively) and in the recycling stage they reduce their content. However, other metals likely incorporated are into r-PET throughout the recycling process.

The adsorption-desorption assays corroborate that all the metals studied (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb and Sn) have been adsorbed on the microplastics of virgin PET and recycled PET, regardless of the concentration level present in the seawater in which they were suspended. And the adsorption percentage was significantly increased in r-PET for some metals, 40% for Cr, 25% for Pb, 15% for Cu, 6-8% for Hg and Fe.

Therefore, it is confirmed that microplastics act as vectors of metallic pollutants, present in the polymeric material itself or incorporated during its permanence in ecosystems, for example, in the marine environment, and that they may be incorporated into the trophic chain. Recycled plastic materials can increase this role of PMs, making it necessary to deepen their knowledge.



2.- INTRODUCCIÓN

El plástico está presente en nuestra vida cotidiana debido a que es un material flexible, resistente, ligero y aislante de la electricidad y del calor, lo que lo hace indispensable en casi todos los sectores: embalaje, construcción, automoción, medicina, agricultura, etc. A pesar de estas características que lo hacen un material muy práctico y versátil, posee el inconveniente de que su amplio uso genera un enorme volumen de residuos a nivel mundial que debido a su mala gestión por parte de las autoridades se acumulan y al no degradarse ni descomponerse de forma rápida son la causa principal de la presencia de basura marina en los litorales y océanos que están provocando grandes problemas medioambientales (Gallo et al., 2018).

2.1.- Microplásticos en el medio ambiente

Los residuos plásticos cuando llegan al medio marino se degradan lentamente en partículas de menor tamaño a causa del oleaje, choques con otros materiales sólidos y la exposición a la radiación solar. Aunque todavía no existe una definición única del término '*microplástico*', en el año 2011 se acordó el límite de tamaño para estas partículas sólidas de matriz polimérica menor de 5 mm, deben poseer poca solubilidad en agua (< 1 mg/L) y se clasificaron según su origen, como se resume a continuación.

- i. Los microplásticos primarios proceden de los productos sintéticos derivados del petróleo utilizados en la actividad industrial y en el consumo diario (fibras textiles, fármacos, cosméticos, productos de higiene, detergentes, jabones, etc.). Estos MP llegan al mar procedentes de las escorrentías de aguas interiores o de aguas procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales.
- ii. Microplásticos secundarios que se generan vía degradación, es decir, fotodegradación y procesos de meteorización de otros materiales plásticos más grandes expuestos a condiciones climatológicas (rayos UV, temperatura, humedad, acción de las olas). Son, por ejemplo, las fibras de ropa sintética, fragmentos de bolsas y botellas de plástico, material de pesca, restos de material utilizado en la agricultura, como invernaderos, lonas para cubrir el suelo, etc. Su fragmentación dependerá de las características del polímero, de las condiciones ambientales en las que se encuentre y de su grado de degradación. Hay estudios que demuestran que los diferentes plásticos: polipropileno (PP), polietileno (PE) y poliestireno (PS)



presentan distinto comportamiento de degradación, siendo el PP el que se degrada en fragmentos más pequeños (Serranti et al., 2018).

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de nuevos plásticos como alternativa a los polímeros derivados de recursos fósiles (convencionales), con objeto de que sean materiales medioambientalmente más sostenibles y que se degraden más fácilmente. Estos plásticos alternativos reciben el nombre de biopolímeros o bioplásticos, aunque este último término no se aconseja. Una de sus características es que son plásticos biodegradables.

El '*plástico biodegradable*', según la Organización Internacional de Normalización (ISO -472), es el plástico que sufre un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas resultando la pérdida de algunas propiedades por la acción de microorganismos de forma natural (bacterias, hongos o algas). Por lo tanto, el tipo de biopolímero y el entorno en el que se encuentra determinará la medida de biodegradación.

En la Tabla 1 se detallan los plásticos más usados, tanto los considerados como convencionales y como los alternativos.

Tabla 1. Plásticos y sus productos más usados

ACRÓNIMO	NOMBRE	PRODUCTOS DE PLÁSTICO
Plásticos convencionales		
PET	Polietileno tereftalato	Botellas de agua
PES	Poliéster	Ropa de poliéster
LDPE O PEBD	Polietileno de baja densidad	Bolsas de plástico
HDPE O PEAD	Polietileno de alta densidad	Botellas de detergente
PVC	Policloruro de vinilo	Tuberías, material de construcción (puertas, ventanas, etc.)
PP	Polipropileno	Tapas de botellas
PA	Poliámida	Cepillos de dientes
PS	Poliestireno	Envases de comida para llevar
EVA	Etilvinilacetato	Material de manualidades, colchonetas de camping, calzado



ACRÓNIMO	NOMBRE	PRODUCTOS DE PLÁSTICO
Plásticos alternativos degradables		
PLA	Ácido Poliláctico	Envases de alimentos, bolsas de plásticos, botellas, pañales, vasos y cubiertos, material médico y quirúrgico como mallas, implantes, tornillos y varillas y materia prima de impresiones 3D
PCL	Policaprolactona	Usado como aditivo de otros polímeros, aplicaciones biomédicas como suturas quirúrgicas, anticonceptivos, creación de prototipos y hobbies.
TPS	Almidón termoplástico	Envases, embalajes y films agrícolas

Cada uno de ellos contienen distintas sustancias químicas, o aditivos, para modificar sus propiedades que mejoran su uso en la actividad industrial y en nuestra vida diaria. Estos aditivos, que estarán presentes en la basura plástica, incluidos los microplásticos, pueden clasificarse según su origen en cuatro grupos: (Gallo et al., 2018).

I. Añadidos intencionadamente durante su fabricación (aditivos). Entre ellos se encuentran compuestos orgánicos como: éteres polibromados (PBDE), tetrabromobisfenol A (TBBPA), hexabromociclododecano (HBCDD), bifenilos policlorados (PCB), naftalenos policlorados (PCN) usados como retardantes de llama; ftalato de 2-dietilhexilo (DEHP) añadidos como plastificante y antioxidante y sustancias perfluoroalquiladas (PFAS) usadas como revestimiento. También sustancias inorgánicas como óxidos metálicos que se añaden a los plásticos para su coloración, estabilización térmica y retardantes de llama.

II. Productos químicos no intencionales durante la fabricación, incluidos los monómeros (por ejemplo, cloruro de vinilo, BPA, etc.)

III. Productos químicos procedentes del reciclaje del plástico.

IV. Productos químicos hidrófobos (presentes en el medioambiente) y que son adsorbidos por la superficie plástica.

De forma habitual, los compuestos orgánicos son los más estudiados como aditivos químicos y como sustancias adsorbidas por los MP en el medio acuático, siendo muy extensa



su bibliografía. Sin embargo, en los últimos años ha crecido el interés por el estudio de los metales en este tipo de matriz, en los cuales se centrará el presente trabajo (Hong et al., 2017).

Tereftalato de polietileno: virgen y reciclado

El presente estudio se centra en microplásticos de tereftalato de polietileno (PET). Este tipo de plástico es uno de los polímeros sintéticos derivados del petróleo más importante en la actualidad. Es una molécula lineal (Figura 1) que existe en dos estados, amorfo y cristalino, con una densidad media de 1,36 g/cm³. Pertenece al grupo de los poliésteres termoplásticos y se caracteriza por ser químicamente estable y presentar una excepcional resistencia química. Inicialmente se denominaba como “poliéster” y solo era usado como fibras, a partir de la década de los 70 se desarrolló su uso para la fabricación de recipientes, botellas, etc. En la producción de envases se incrementa su barrera a los gases, resistencia al impacto y transparencia al procesarse por soplado, inyección o extrusión, adquiriendo excelentes propiedades mecánicas.

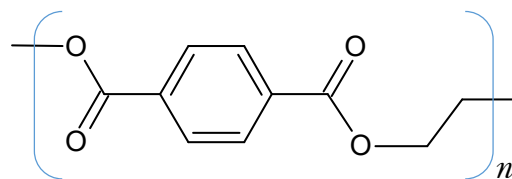


Figura 1. Estructura química del PET, fórmula química $(-O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-)_n$

En los últimos años se han dictado directivas legislativas que obligan a incrementar el uso de PET reciclado (r-PET), debido al elevado consumo a nivel mundial de este plástico. En 2018 se recogieron en la UE 29,1 Mt de residuos plásticos, de los cuales una media del 32,5% se recicló y el 24,9% se depositó en vertedero (Plastics Europe, 2019).

En la actualidad, el método más comúnmente utilizado para reciclar PET es el reciclado mecánico que básicamente consiste en la separación, limpieza, secado, molienda y reprocesado. Se ha comprobado que el reciclado consecutivo ocasiona la rotura de las cadenas poliméricas debido al contacto del material con agentes degradantes como la temperatura, oxígeno, luz, agua. Lo cual origina un incremento significativo del número de grupos finales carboxílicos en el plástico reciclado. La acumulación de cadenas rotas en el polímero también cambia la cristalinidad del PET obtenido. Ambos cambios en la estructura del polímero hacen que los productos reciclados sean más duros y más frágiles en cada etapa de reciclado. (Mancini, et al., 1999).



La degradación provocada por el reciclado es similar a la que sufre el plástico durante su uso o como basura en el medioambiente, observándose cambios en su estructura química como es la formación de grupos funcionales (por ej. carbonilo) como productos de degradación (Torres et al., 2021; Fernández-González et al., 2021).

2.2.- Metales en microplásticos

La mayoría de los metales presentes en los plásticos son introducidos como aditivos durante su fabricación, como, por ejemplo, los óxidos de Ti, Zn, Co y Pb como colorantes, Sb_2O_3 como retardante de llama y estabilizador, y compuestos organometálicos de Ba, Sn y Zn. Los siguientes metales, Cd, Cr, Co, Pb, Ni y Hg son los de mayor preocupación debido a los riesgos que entrañan para la salud y el medio ambiente.

Recientes investigaciones (Maršić-Lučić et al., 2018; Prunier et al., 2019) han constatado un aumento de la concentración de estos metales en residuos plásticos/MP en comparación con el material virgen, existiendo una clara relación con el proceso de oxidación que sufre el material al estar expuesto a diferentes condiciones climatológicas. Este aumento sugiere que los MP cuando llegan al medio marino tienen la capacidad de ir adsorbiendo contaminantes presentes en el medio, mediante la modificación de las propiedades superficiales y formación de sitios de unión activos para varios iones metálicos (Dobaradaran et al., 2018).

Por ejemplo, en la investigación de Graca et al., (2014) los resultados alcanzados muestran que la concentración de mercurio en los desechos de espuma de poliestireno recogidos en aguas marinas es mayor que en plásticos procedentes de residuos urbanos, donde hay una mayor actividad industrial. Se llegó a la conclusión de que este aumento se debe a que la unión del mercurio a la espuma de poliestireno ocurre en la corriente de agua, bioacumulándose el metal a mayor degradación del plástico en la costa a lo largo del tiempo

2.3.- Microplásticos como vectores de contaminación

Cuando los fragmentos y pequeñas partículas plásticas se dispersan en el medio acuático son capaces de interactuar con sustancias químicas hidrofóbicas presentes en la columna de agua, actuando así, como vectores para acumular y transportar sustancias químicas como, por ejemplo, contaminantes orgánicos, fármacos, pesticidas y metales pesados como cromo, cobre, níquel, plomo y zinc en su superficie, causando la bioacumulación de contaminantes en ambientes acuáticos. Todos los polímeros de uso común pueden ser ingeridos



por organismos, especialmente polietileno y poliestireno, con el consiguiente riesgo para la fauna marina que los ingiere y para los seres humanos al entrar en nuestra cadena alimentaria.

Recientes investigaciones (Hartmann et al., 2017) se han centrado en estudiar la capacidad de los microplásticos para adsorber metales en la hidrosfera, con objeto de comprender las interacciones que ocurren y los factores que influyen en ese proceso.

Cada tipo de polímero se comporta de forma diferente cuando se expone a diferentes contaminantes y su capacidad de adsorción dependerá de:

- Propiedades fisicoquímicas: estructura, forma, color, porosidad, grado de meteorización, y presencia de aditivos. Como la cristalinidad está relacionada con la estructura del polímero; cuanto más ordenada es la estructura, mayor es la cristalinidad y, por tanto, la capacidad de adsorción de la matriz polimérica disminuye. También los aditivos pueden cambiar la estructura del polímero y su capacidad de adsorción. La forma y el tamaño de MP definen la relación superficie-volumen, que a su vez determinan el tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción.

- Características del medio acuoso: pH, temperatura, salinidad, presencia de materia orgánica y otros iones presentes en el medio. Los plásticos se degradan y envejecen en el medio marino debido a los rozamientos físicos como las olas, arena, exposición a la radiación solar dan lugar a la fotodegradación, fragilidad y fragmentación de materiales plásticos. (J. Wang et al., 2016).

En la Figura 2 se representan los principales factores que influyen en el proceso de adsorción de contaminantes en los microplásticos.

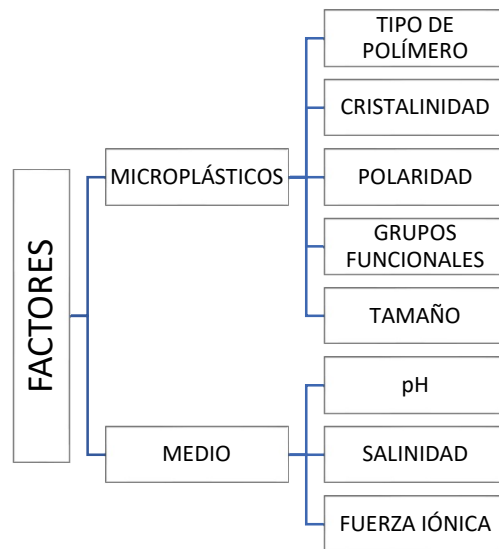


Figura 2. Factores que influyen en la adsorción de contaminantes en los microplásticos

En la Tabla 2 se resumen algunos estudios que evalúan los principales factores que influyen en el proceso de adsorción de los metales en diferentes tipos de microplásticos.

Ahechti et al., (2020) estudiaron los efectos de pH, salinidad y tiempo de contacto con varios metales (Cu, Zn, Cd y Pb) en muestras de pellets virgen de PP y PE. Los resultados reflejaron un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar el pH del medio acuoso y disminuye al aumentar la salinidad. En relación al tiempo de contacto, la capacidad de adsorción de los pellets aumenta con el tiempo, dependiendo la adsorción del tipo de metal. Este artículo justifica las condiciones de trabajo de pH entre 6-8 y salinidad de 5-35 empleada porque son los valores normales de aguas naturales. Sin embargo, en la investigación de Oz et al., (2019) también se estudió la influencia del pH, concluyendo que también la adsorción aumentaba con el pH, pero observaron que a $\text{pH} > 6$ para muestras de PET, EVA y PA, a una concentración de 1 ppm de Pb (II) y Al (III), y un tiempo de contacto entre 5-90 min, estos metales presentaban una tendencia a precipitar. Este estudio también demostró que la capacidad de adsorción varía según el tipo de microplástico y los resultados mostraron que la adsorción del PET fue mayor que la del PA, en los experimentos realizados bajo las mismas condiciones.

El estudio de Fu et al., (2020) investigó la capacidad de adsorción en función del envejecimiento de los MP confirmando la hipótesis de que al envejecer los plásticos se modifican sus propiedades superficiales volviéndose más rugosa y porosa, proporcionando más sitios activos donde tiene lugar la interacción con los iones metálicos.



El tamaño de las partículas de MP ha sido estudiado para evaluar la velocidad de adsorción del Cd en microplásticos de HDPE (Wang et al., 2019), concluyendo que la adsorción era más rápida cuanto menor era el tamaño de partículas (100-150 μm). Además, los autores observaron que el proceso de adsorción es reversible y el Cd adsorbido es liberado fácilmente en condiciones ambientales de pH ácido y alta salinidad. Por lo que el Cd adsorbido puede tener una alta biodisponibilidad y toxicidad, convirtiéndose estos MP en vectores de contaminación tanto para animales como plantas presentes en el medio.

Tabla 2. Estudios de adsorción de metales en microplásticos

<i>Estudio</i>	<i>Ensayo</i>	<i>Resultados</i>	<i>Referencia</i>
Adsorción de metales por MP en entornos acuáticos bajo condiciones controladas: tiempo de exposición, pH y salinidad	20 pellets (virgen) de PE y PP, en contacto con una concentración de metales de 1 mg/l, bajo diferentes tiempos de exposición, pH y salinidad	Los metales estudiados: Cu, Cd, Pb, Zn mostraron el mismo comportamiento en relación al pH y la salinidad, aumentando la adsorción al aumentar el pH, y disminuyendo la adsorción cuando la salinidad aumenta.	Ahechti et al. 2020
Adsorción de metales pesados en microplásticos en función del tipo de plásticos y diferentes condiciones	Tres tipos de MP en forma de gránulos de 0,5 a 1mm: PET, PA y EVA bajo condiciones de pH, tiempo de exposición, diferentes concentraciones de metal (Al y Pb), de 0,5 a 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ y temperaturas entre 25 y 55 $^{\circ}\text{C}$.	La mayor capacidad de adsorción se obtuvo en condiciones óptimas con un valor de pH de 5,5, una concentración de 4 ppm y a una temperatura de 55 $^{\circ}\text{C}$ durante 60 min.	Oz et al. 2019



<i>Estudio</i>	<i>Ensayo</i>	<i>Resultados</i>	<i>Referencia</i>
Estudio mecanismo de adsorción metálica por envejecimiento natural del MP	Se compararon MP de PE envejecidos de forma natural con MP no alterados, para estudiar la adsorción a diferentes concentraciones (de 2 a 15 mg/l) de Pb(II), y a variaciones de pH de 3 a 9.	Mayor adsorción en los MP envejecidos que los no alterados por la presencia de materia orgánica. Los grupos carboxilo e hidroxilo desempeñan un papel fundamental en el proceso de adsorción.	Fu et al. 2020
Estudio adsorción y desorción en disoluciones acuosas	HPDE virgen de diferente tamaño (100 µm a 2 mm) tamizados manualmente tratados con disolución de 5 mg/L de Cd. Estudio de desorción con 0,1 M de HNO ₃	Los MP de menor tamaño mostraron mayor capacidad de adsorción. El Cd adsorbido por los MP se libera fácilmente al medio con pH ácido y alta salinidad. Proceso de adsorción reversible	Wang et al. 2019

2.4.- Legislación e iniciativas

La legislación y normativas relacionadas con los plásticos, sus residuos generados y su contenido metálico abarcan ámbitos diferentes como son leyes relativas a residuos, envases y aguas continentales. No obstante, en los últimos años la Unión Europea, consciente del problema generado por los residuos plásticos, ha establecido medidas legislativas específicas. La Directiva 94/62/CE se actualizó en el 2015 por la Directiva (UE) 2015/720 para reducir el consumo de bolsas de plástico y finalmente fue modificada por la Directiva (UE) 2018/852 que contiene nuevas medidas para disminuir la producción de envases y la generación de residuos plásticos, promoviendo la reutilización, el reciclado y demás formas de valorización de residuos de envases. Esta Directiva abarca todos los envases existentes en el mercado europeo y a todos los residuos de envases, independientemente de que se usen o produzcan en la industria, comercio, oficinas, establecimientos comerciales, servicios, hogares o en cualquier otro sitio, sean cuales fueren los materiales utilizados. En 2018 se publicó la Estrategia Europea sobre los Plásticos (COM/2018/028 final) y en 2019 entró en vigor la Directiva (UE) 2019/904 que tiene como objetivo reducir la cantidad de residuos plásticos generados y luchar contra la basura marina. En ella se marca como objetivo reciclar más del 50% del plástico para el 2030, que las empresas desarrollen nuevos materiales y modelos de mercado sostenibles e incentivar



el compromiso de los consumidores. De esta manera se pretende establecer la Economía Circular del Plástico, potenciando el reciclado y mejorando la gestión de residuos.

Por otra parte, la denominada Directiva Marco de Estrategia Marina (MSFD) también protege el medio marino de la contaminación plástica estableciendo medidas para prevenir y reducir los vertidos marinos.

En el caso concreto de los microplásticos, la Directiva (UE) 2019/904 recoge que “Los microplásticos no entran directamente en el ámbito de aplicación de la presente Directiva, aunque también contribuyen a la basura marina y, por tanto, la Unión debe adoptar un planteamiento global sobre ese problema. Así, la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) propuso una restricción de amplio alcance sobre el uso de microplásticos en productos comercializados en la Unión Europea para evitar o reducir su liberación al medio ambiente. En cuanto a aditivos tóxicos para la salud o el medioambiente, se plantean objetivos para la eliminación e identificación de los mismos desde el proceso productivo.

En relación al contenido de metales en plásticos, en el artículo 11 de la Directiva 94/62/CE del 20 de diciembre de 1994, del parlamento europeo relativa a los envases y residuos de envases, se establecen las medidas que deben tomar los países europeos sobre la gestión de envases y los residuos de envases para mejorar la calidad del medio ambiente mediante la prevención y la reducción del impacto de estos materiales sobre el entorno. En ese artículo se establece los niveles de concentración de metales pesados en los envases plásticos: la suma de los niveles de concentración de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente presentes en los envases o sus componentes no debe ser superior a 100 ppm. Estos límites de metales se establecen también en la legislación española mediante el Real Decreto 782/1998 (artículo 13), para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de Envases y Residuos de Envases, por tanto, no hay ninguna modificación respecto a los niveles de concentración de metales pesados.

Además, todos los plásticos que vayan a estar en contacto con alimentos, deben cumplir el Reglamento UE 10/2011 del 14 de enero donde se establece en el Anexo II las cantidades de sustancias que no deben rebasar los límites de migración específica: Bario 1 mg/kg; Cobalto 0,05 mg/kg; Cobre 5 mg/kg; Hierro 48 mg/kg; Litio 0,6 mg/kg; Manganeso 0,6 mg/kg y Zinc 25 mg/kg. Recientemente, este reglamento ha sido modificado y corregido por el Reglamento (UE) 2020/1245 de la Comisión, del 2 de septiembre de 2020, estableciendo que no está autorizado el uso de As, Cd, Cr, Pb y Hg como aditivo o como auxiliar para la producción de polímeros en estos materiales. Si bien establece límites de migración para los mismos por poder



estar presentes en el plástico por otras fuentes o como impurezas. También limita el máximo de migración de otros metales como: Sb, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn.

2.5.- Determinación de metales

Los métodos más utilizados para la determinación cuantitativa y cualitativa de metales se basan en espectroscopía atómica, que engloban las técnicas de absorción atómica con llama (FAAS), en horno de grafito (GFAAS), generación de hidruros (HGAAS) y de emisión atómica a la llama (FAES) y espectroscopía de fluorescencia.

2.5.1.- Técnicas de determinación de metales

En este proyecto, se utiliza la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) que permite el análisis simultáneo de casi todos los elementos del sistema periódico, y además posee una menor vulnerabilidad a las sales (Rodrigues et al., 2007). Estas características convierten a esta técnica en la mejor opción debido a la complejidad de la matriz (agua de mar).

Para la determinación de mercurio, se usa un Analizador Directo de Mercurio (DMA), por ser una técnica de determinación directa que permite el análisis de muestras sólidas y que no requiere tratamiento previo.

Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detección por Espectrometría de Masas

En espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), se generan iones atómicos en la fuente de iones, que es el ICP, que se detectan en el espectrómetro de masas (MS). Es una herramienta muy potente en la que se obtienen bajos límites de detección, alta precisión y un amplio rango dinámico lineal que permite la determinación simultánea de elementos en la misma inyección de muestra.

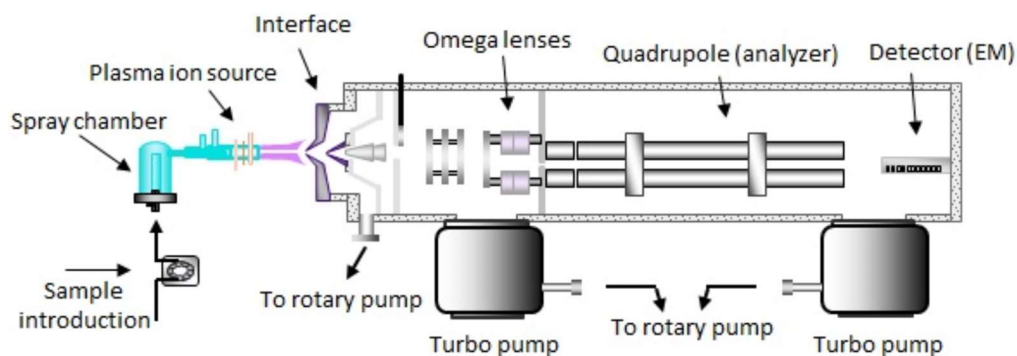


Figura 3. Componentes de ICP-MS (Nisi et al., 2017)

Su fundamento se basa en introducir la muestra líquida a través de un sistema nebulizador para transformarla en aerosol que es arrastrado por una corriente de argón hasta el plasma. En este plasma se alcanzan temperaturas de hasta 8000 K, consiguiendo la ionización de todos los elementos de interés. Los iones pasan al espectrómetro de masas donde son separados según su relación masa/carga y detectados, lo que permite calcular su concentración en la muestra, haciendo uso de la curva de calibrado correspondiente (CONAMA, 2017).

Aunque la técnica de ICP-MS es bastante ventajosa, también presenta algunas limitaciones debido a las altas concentraciones que pueden estar presentes de constituyentes orgánicos e inorgánicos que producen efectos de matriz e interferencias espectrales causadas por la formación de iones poliatómicos. En estos casos la introducción de celdas de colisión/reacción minimizan este tipo de interferencias. En el presente estudio la determinación de los metales de interés se llevó a cabo con un equipo de alta resolución, HR-ICP-MS (Element XR, Thermo Fisher Scientific) que proporciona un máximo nivel de confianza.

Analizador Directo de Mercurio

La determinación directa de mercurio empleando el DMA se lleva a cabo a través de tres etapas bien diferenciadas: descomposición térmica, amalgamación y absorción atómica. En primer lugar, se secan las muestras y después se descomponen térmicamente en un horno enriquecido con oxígeno. El mercurio y otros productos de combustión son liberados de la muestra y pasan a través del catalizador, donde se eliminan óxidos y otros compuestos que interfieren. El mercurio es atrapado selectivamente en la amalgama de oro y transportado por el gas portador a un único bloque con una disposición de celda doble o triple, ubicadas a lo



largo del paso óptico del espectrofotómetro, donde se mide cuantitativamente por espectrofotometría absorción atómica a 253,65 nm (Windmüller et al., 2017) y un detector. Para el análisis de muestras se emplean cubetas de cuarzo (Milestone DMA 8347) y para evaluar la señal se utiliza el área bajo el pico generado de la medición.

En este estudio se ha utilizado un Analizador directo de mercurio, modelo DMA-80 Milestone, cuyo esquema se muestra en la Figura 4

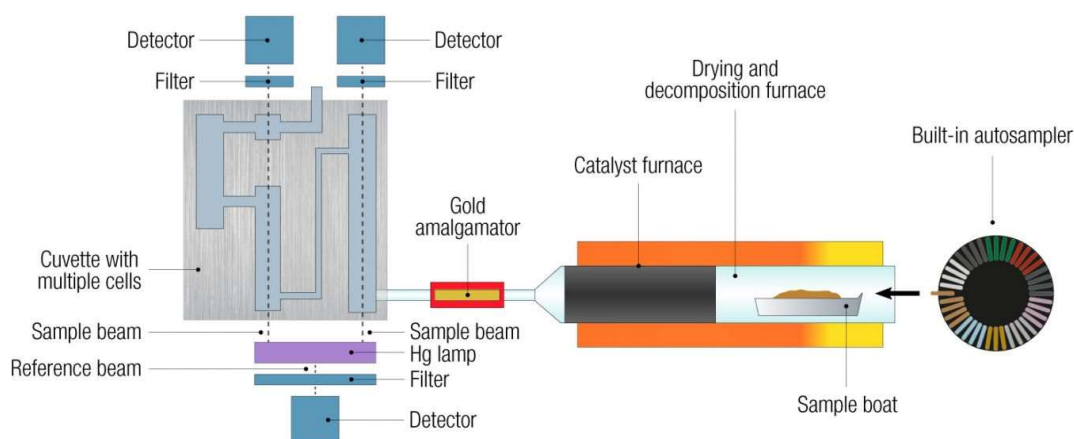


Figura 4. Esquema del Analizador Directo de Mercurio (Milestone, 2009)

2.6.- Validación Analítica

La validación de un método analítico es el conjunto de actividades que se realizan para demostrar que un método analítico es adecuado y capaz de efectuar el análisis para el cual ha sido diseñado *'The fitness for purpose'*. Para la realización de la validación del método se han seguido los criterios establecidos en la guía EURACHEM *La adecuación al uso de los métodos analíticos* (Eurolab España, 2016).



3.- OBJETIVOS

Los microplásticos están presentes en todos los compartimentos ambientales y en el medio marino pueden ser fácilmente ingeridos por los consumidores primarios e incorporados a la cadena trófica, al igual que sus sustancias químicas constitutivas (aditivos) y asociadas (aquellas que puede adsorber). Por lo que hoy en día son motivo de creciente preocupación ambiental, estableciéndose en la UE medidas legislativas para reducir la basura plástica en los mares y océanos, priorizando el reciclado de este tipo de desechos.

Teniendo en cuenta el gran número de elementos metálicos incorporados en la fabricación de plásticos, a través de aditivos o catalizadores, así como la capacidad de los plásticos/microplásticos para incorporar metales del medio, el presente estudio se centra en evaluar el comportamiento de microplásticos de PET como vectores de contaminación metálica en el medio marino, considerando tanto el material prístino como el reciclado, dada su creciente incorporación en el mercado.

Para alcanzar este objetivo inicialmente se realizará una revisión bibliográfica sobre la problemática ambiental de los microplásticos, la presencia de metales en los mismos, las diferentes aproximaciones para evaluar su capacidad de adsorción metálica, fundamentalmente en el medio marino, así como de las técnicas instrumentales de análisis.

A continuación, se llevará a cabo el estudio de adsorción metálica en los microplásticos de PET, prístino y reciclado, realizando ensayos de adsorción en agua de mar a diferentes niveles de concentración. La evaluación de los resultados se plantea mediante dos aproximaciones:

- i) determinar el contenido metálico de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn al someter los microplásticos a una etapa de desorción o lixiviación en medio ácido (0,1 M HCl), mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, y
- ii) determinar el metal adsorbido en los microplásticos. Esta aproximación solo se realiza para la determinación de Hg, mediante el Analizador Directo de Mercurio.

Finalmente, a partir de los resultados de los estudios de adsorción, se establecerán conclusiones, comparando ambos tipos de plásticos y ambas aproximaciones, así como una discusión con los datos recogidos en la bibliografía consultada.



4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tal como se ha comentado en la introducción, los metales incorporados a los plásticos como aditivos pueden liberarse posteriormente al medio ambiente y, en su proceso de degradación formando microplásticos, ser ingeridos por diversos organismos. Pero en este proceso de degradación también pueden ir incorporando metales presentes en el medio, actuando como vectores de contaminación.

El presente Trabajo de Fin de Máster se desarrolla dentro del grupo de investigación de Química Analítica Aplicada (QANAP), que en los últimos años centra parte de su investigación en el estudio de los plásticos y su efecto en el medio ambiente. En este sentido, se considera de interés evaluar la capacidad de los microplásticos de PET prístino y reciclado para adsorber y liberar metales en el medio marino. Esto constituye el objetivo del trabajo realizado y que se presenta a continuación.

4.1.- Instrumentación y material

- ICP-MS alta resolución, Thermo Finnigan Element 2 (EEUU).
- Analizador Directo de Mercurio, DMA-80 (Milestone Srl, Sorisole, Italy).
- Balanza electrónica AND modelo ER-180A, de precisión $\pm 0,0001$ g (Thebarton SA, Australia).
- Balanza granataria GRAM modelo SV-510ix, de precisión $\pm 0,001$ g (Barcelona, España).
- Agitador orbital y de vaivén Rotabit (J.P. SELECTA®, Barcelona, España).
- Micropipetas Eppendorf de volumen fijo y variable (Hamburgo, Alemania).
- Sistema de purificación de agua Direct-Q® que produce agua tipo I (agua ultrapura de resistividad 18,2 M Ω .cm a 25 °C). Millipore Co. (Bedford, MA, EEUU).
- Filtros de células de 40 μ m (Fisherbrand).
- Tubos de polipropileno cónicos de 50 ml para centrifuga Easy Reader™ (Fisherbrand)
- Embudos analíticos de polipropileno de 50 mm de diámetro.
- Tubos ensayo de vidrio.
- Buretas graduadas con llave de PTFE de 1000 ml.
- Matraces aforados de vidrio de 250 ml.
- Tubos transparentes con tapón de rosca.



4.2.- Limpieza del material

El material de vidrio y plástico necesario para el tratamiento de muestras y preparación de disoluciones se sumergió previamente en HNO₃ al 10 % durante 48 horas, para garantizar la ausencia de metales adsorbidos. Previo a su uso se aclara con abundante agua ultrapura.

4.3.- Reactivos y estándares empleados

- Preparación de disoluciones patrón multi-elementales en agua de mar, a partir de disoluciones madre de 1000 mg/L de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg y Pb, Panreac (Barcelona, España).

- Patrón interno multielemental con In de 10 ± 2 mg/L y Sc de 50 ± 2 mg/L (Panreac).

- HNO₃ y HCl concentrados, del 69-70% y 36-38 %, respectivamente (J.T. Baker Phillipsburg, PA, EEUU).

- Para la preparación de las disoluciones acuosas se empleó agua ultrapura de tipo I (con resistividad de 18,2 MΩ.cm a 25 °C).

- Agua de mar suministrada regularmente y almacenada en el depósito de la Facultad de Ciencias (UDC), filtrada (0,45 μm).

4.4.- Preparación de muestras

En el presente trabajo se analizaron muestras de los siguientes plásticos:

- PET virgen (tamaño de partícula < 500 μm) proporcionado por AIMPLAS (Instituto Tecnológico del Plástico, Valencia, España). Aspecto: partículas color blanco.
- PET reciclado: plástico obtenido de botellas comerciales de agua mineral con indicación de PET 100 % reciclado. El material se corta y tritura en fragmentos menores de 5 mm, se lava y seca antes de su análisis. Aspecto: color azul claro transparente.
- También se analizó un plástico de referencia certificado, mediante DMA, el LDPE ERM-EC680m, del Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) Geel, Belgium (European Reference Materials).

4.5.- Procedimiento de adsorción

Con el fin de incorporar a los MPs los metales se llevó a cabo un procedimiento de adsorción. Este ensayo se realizó por triplicado pesando 0,5000 g de PET virgen o r-PET en tubos de ensayo de vidrio. Se añaden 50 mL de agua de mar sobrecargada con los metales objeto de estudio a cinco niveles de concentración: 50, 100, 200, 300, 400 y 500 μg/L (Figura



5) y se taparon con Parafilm®. Los tubos se colocaron en un agitador orbital (150 rpm) a temperatura ambiente durante 48 horas (Figura 6). Se hicieron blancos de procedimiento con el agua de mar sin sobrecargar.

El contenido de los tubos de ensayo se pasó a través de un filtro de polipropileno de 40 μm y los filtros con el microplástico se secaron durante 24 horas en la estufa a $< 60\text{ }^\circ\text{C}$. La disolución se recoge en tubos Falcon, se acidifican con HNO_3 a $\text{pH} < 2$ y se guardan a $4\text{ }^\circ\text{C}$ para usarlos en ensayos posteriores que no son objeto del presente trabajo. La disolución se recoge en tubos Falcon, se acidifican con HNO_3 concentrado y se guardan a $4\text{ }^\circ\text{C}$. El MPs seco se divide en dos porciones, una para el procedimiento de desorción y la otra porción para el estudio de la determinación directa de Hg. Se almacenan hasta su utilización (Figura 7).



Figura 5. Adición agua de mar sobrecargada



Figura 6. Ensayo de adsorción en agitador orbital-vaivén



Figura 7. Porción de MPs secos para análisis directo de Hg



4.6.- Procedimiento de desorción

Los MPs secos procedentes del proceso de adsorción se someten al procedimiento de desorción. Para ello se pesan 0,2500 g en tubos de vidrio y se añaden 2 mL de HCl 0,1 M. A continuación, los tubos se colocan en el agitador orbital y se agitan a 150 rpm durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se separa el MP del sobrenadante mediante filtración con filtros de polipropileno de 40 μm . El extracto ácido obtenido se guarda en viales de vidrio a 4 °C hasta su análisis y el residuo sólido se desecha (Figura 8).



Figura 8. Filtración del extracto ácido de desorción

En la figura 9 se esquematizan las etapas de los procesos de adsorción y desorción de los metales en MPs, para su posterior determinación mediante HR-ICP-MS y el Análisis Directo de Mercurio (DMA).

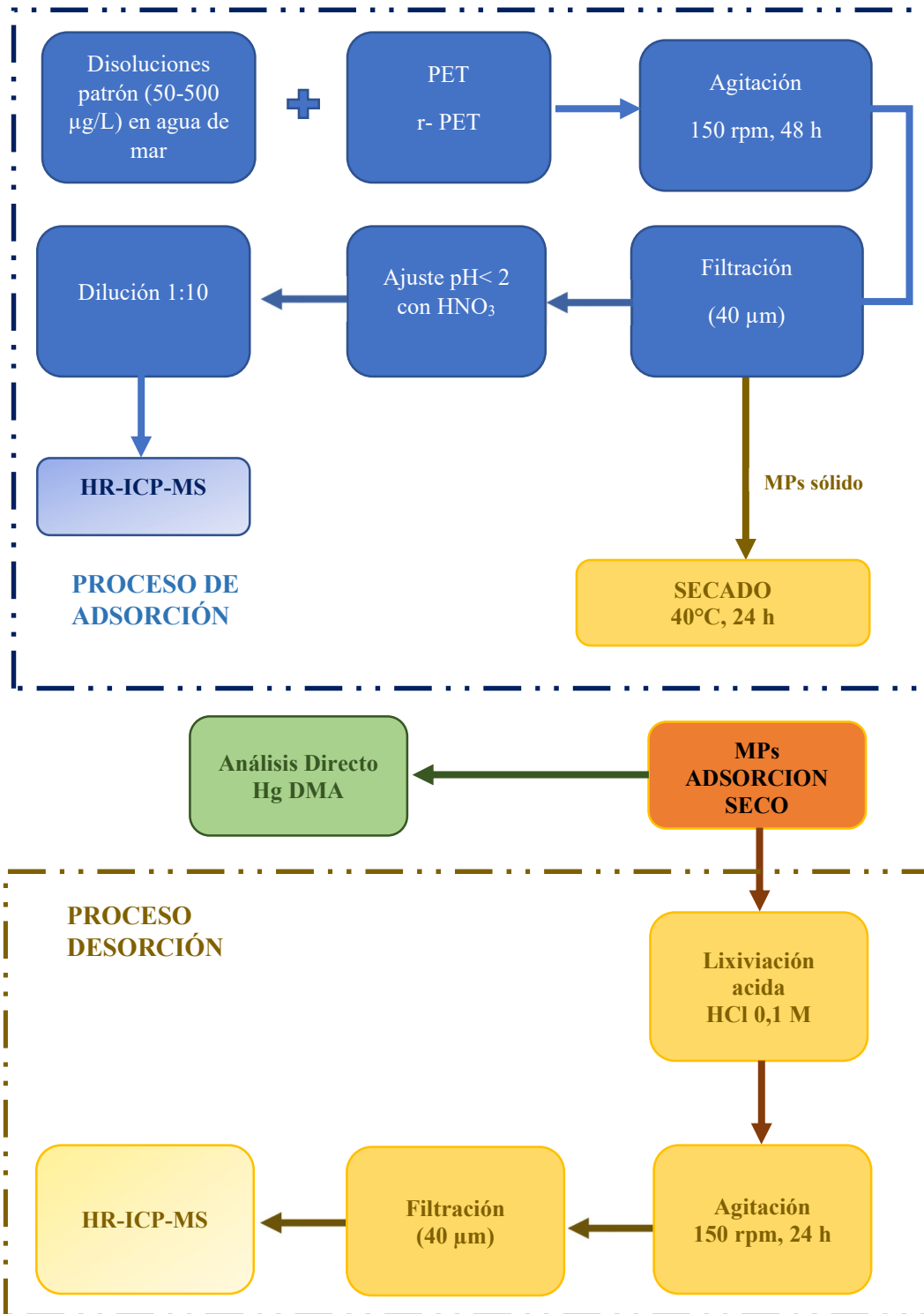


Figura 9. Etapas de los procesos de adsorción y desorción



4.7.- Instrumentación y análisis

- Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La determinación de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg y Pb en los extractos ácidos (HCl 0,1 M) obtenidos en el estudio de desorción se llevó a cabo utilizando un ICP-MS de sector magnético de doble enfoque modelo Element XR de Thermo Fisher Scientific. Los parámetros instrumentales se ajustan con una disolución patrón para la medida de masas bajas, medias y altas con el fin de obtener la máxima sensibilidad y minimizar el efecto de las interferencias poliatómicas.

Tabla 3. Condiciones de operación del ICP-MS

Condiciones de operación del ICP	
Generador Rf	1.27 kW
Flujo gas auxiliar	1.00 L min ⁻¹
Flujo gas refrigerante	15 L min ⁻¹
Flujo muestra gas	1.12 L min ⁻¹
Bomba peristáltica	13.50 rpm
Parámetros de adquisición	
Resolución	300 (Low) - 4000 (Medium)
Ventana masas (%)	30 / 125
Ventana integración	20 / 60
Muestras por pico	50 / 20
Medidas	3 / 3
Número de pases	3 / 3
Masas isotópicas	⁴⁵ Sc (MR), ⁵² Cr (MR), ⁵⁵ Mn (MR), ⁵⁶ Fe (MR), ⁵⁹ Co (MR), ⁶⁰ Ni (MR), ⁶⁵ Cu (MR), ¹⁰⁷ Ag (LR), ¹¹¹ Cd (LR), ¹¹⁵ In (LR-MR), ¹¹⁸ Sn (MR), ¹²¹ Sb (MR), ²⁰² Hg (LR), ²⁰⁸ Pb (LR)



- **Analizador Directo de Mercurio (DMA)**

La determinación de Hg también se realizó de forma directa en el microplástico sometido al proceso de adsorción mediante el analizador directo DMA-80 (Milestone). Las condiciones óptimas de operación fueron las siguientes:

- a) Se pesan en la navecilla aproximadamente 0,1000 g de las muestras de PET y su descomposición térmica se realiza en una atmósfera rica en oxígeno (99,5%) durante 60 s a 750 °C.
- b) Los gases liberados se transportan (O₂ gas portador), a través de compuestos catalíticos específicos (para la eliminación de impurezas que interfieren) hasta un amalgamador de Au.
- c) La temperatura del amalgamador se fijó en 800 °C, y el Hg liberado se transportó al sistema de detección.
- d) Detector contiene una lámpara específica de Hg (longitud de onda de medida: 253,7 nm) para la cuantificación del mercurio.
- e) Antes del siguiente análisis, el sistema se limpió durante 45 s para evitar cualquier efecto de memoria.

4.8- Parámetros de desempeño

4.8.1.- Linealidad e intervalo de trabajo del análisis mediante ICP-MS

Se establecieron los calibrados para la determinación de Hg/202, Pb/208, Cr/52, Mn/55, Fe/56, Co/59, Ni/60, Cu/65, Ag/109, Cd/111, Sn/120 y Sb/121 en los rangos de concentración recogidos en la Tabla 4. La cuantificación se realizó utilizando el método del patrón interno. Para los metales Hg/202, Pb/208, Ag/109, Cd/111, Sn/120 y Sb/120, se empleó como patrón interno el In/115 y para los metales Cr/52, Mn/55, Fe/56, Co/59, Ni/60, y Cu/65 se empleó el Sc/45.

Los valores obtenidos de R² (Tabla 4) para todos los metales son mayores de 0,999. Esto confirma que la relación es lineal en el rango de concentraciones estudiadas.



Tabla 4. Intervalos de calibración y relación lineal de cada metal para el análisis mediante ICP-MS

Elemento	Intervalo del calibrado (µg/L)	Ecuación de la recta	R ²
Hg	0,05 – 2	Y = 0,0098 X + 0,005	0,9993
Mn	2,5 – 500	Y = 0,022 X - 0,0136	0,9999
Ni		Y = 0,0047 X – 0,0022	0,9995
Sb	0,1 – 20	Y = 0,0176 X +0,0002	0,9997
Fe	1 – 200	Y = 0,0194 X + 0,0014	0,9998
Cu		Y = 0,0048 – 0,0002	1,0000
Cr	0,5 – 100	Y = 0,0161 X – 0,0085	0,9995
Sn		Y = 0,0291 X – 0,0062	0,9997
Ag		Y = 0,0436 X + 0,0015	0,9999
Cd	0,25 – 50	Y = 0,0096 X + 0,0001	0,9987
Co		Y = 0,0174 X + 0,005	0,9998
Pb		Y = 0,00695 X + 0,0045	1,0000

4.8.2.- Límites de Detección y Cuantificación del análisis mediante ICPMS

La sensibilidad se corresponde con la medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. En este trabajo se ha evaluado la sensibilidad a través de los parámetros límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ), aunque habitualmente se mide como la pendiente de la curva de calibrado.

El LOD corresponde a la concentración mínima del analito que se puede detectar y el LOD se define como la menor concentración de analito que puede determinarse con cierta precisión y exactitud, bajo condiciones experimentales bien definidas. Ambos límites se obtienen de las ecuaciones 1 y 2:

$$LOD = \frac{(\bar{YB}+3SD)}{b} FD \quad (1)$$

$$LOQ = \frac{\bar{YB}+10SD}{b} FD \quad (2)$$



Donde: “ Y_B ” es el valor promedio de la medición de 11 blancos; “ SD ” es la desviación estándar; “ b ” es la pendiente de la curva de calibrado y FD es el factor de dilución correspondiente (en nuestro caso $FD = 4$).

En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos de LOD y LOQ de cada elemento para el método de análisis.

Tabla 5. Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del método de análisis ICP-MS

Elemento	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
Ag	0,05	1,20
Cd	0,06	0,17
Co	0,30	0,77
Cr	0,18	0,51
Cu	0,50	1,18
Fe	1,77	3,56
Hg	0,60	1,42
Mn	0,47	1,33
Ni	0,33	0,80
Pb	0,06	0,12
Sb	0,19	0,50
Sn	0,97	2,17

4.8.3.- Precisión y Exactitud del análisis mediante ICP-MS

La precisión es un parámetro que nos da información del grado de concordancia entre los resultados alcanzados al analizar varias réplicas de una misma muestra, siguiendo el mismo procedimiento experimental. De las diferentes formas de evaluar la precisión del método (repetibilidad, reproducibilidad y ensayos interlaboratorio), en este estudio se hace en términos de repetibilidad y se toma como criterio de aceptación una desviación estándar relativa (RSD) menor o igual al 15 %. Para ello se realiza el análisis ($n = 5$) de disoluciones patrón a dos niveles de concentración, bajo (1^{er} patrón del calibrado) y alto (6^o patrón del calibrado), y de una muestra de extracto ácido, y se calcula la correspondiente RSD para cada disolución mediante la ecuación 3.



$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos. Para las disoluciones patrón se alcanzaron RSD inferiores al 10,7 % y para las muestras ligeramente superiores, < 11,6 %, por lo que en todos los casos la precisión es satisfactoria.

La exactitud indica la proximidad entre un valor medio del conjunto de resultados y un valor de referencia aceptado. De ser posible, el análisis de materiales de referencia certificados es la aproximación más adecuada pero en el presente trabajo no es posible al no disponer de ellos para este tipo de matrices y condiciones experimentales. Por lo que se calculan los porcentajes de recuperación analítica, considerando el rango de referencia de 80-120 %.

En la Tabla 6 se presentan las recuperaciones obtenidas al sobrecargar una disolución de extracto ácido con los diferentes analitos de estudio, a un nivel de concentración correspondiente al segundo patrón del calibrado. Los valores obtenidos van del 84 % al 101 %, todos ellos satisfactorios.

Tabla 6. Precisión (repetibilidad) y exactitud (recuperación analítica) para el método de análisis mediante ICP-MS

Elemento	Precisión (RSD, %)			
	Nivel bajo	Nivel alto	Extracto	Recuperación analítica (%)
Ag	0,4	0,6	8,6	94
Cd	4,3	5,0	5,2	84
Co	6,6	7,1	8,0	98
Cr	3,7	2,7	1,9	101
Cu	9,3	4,6	6,5	93
Fe	10,7	6,1	11,6	99
Hg	2,3	2,2	9,0	93
Mn	8,4	4,1	5,5	100
Ni	4,2	2,2	2,0	95
Pb	1,1	2,2	4,2	99
Sb	1,9	2,3	3,8	85
Sn	4,6	6,6	10,6	101



4.8.4.- Linealidad e intervalo de trabajo mediante DMA

Para la cuantificación del Hg mediante la técnica de análisis directo DMA se deben realizar dos curvas de calibrado de acuerdo a la configuración del equipo. Una para la celda 0 que abarca hasta 4 ng del metal, y otra para la celda 1 hasta 10 ng. En la Figura 10 se presentan ambas curvas, en las que se realiza un ajuste cuadrático y se alcanza valores de R^2 satisfactorios, $> 0,999$.

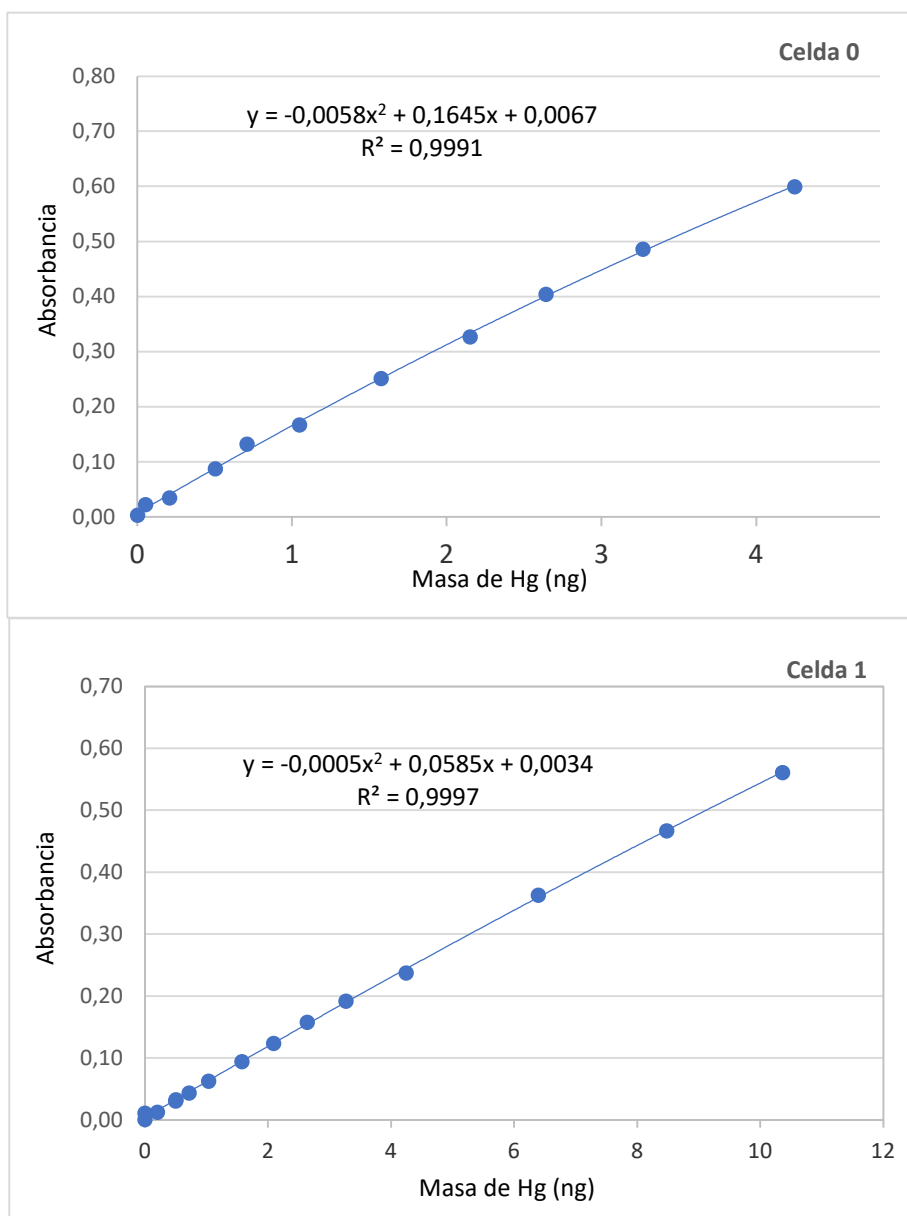


Figura 10. Curvas de calibración para la determinación directa de Hg



4.8.5.- Precisión y Exactitud del análisis DMA

En el análisis directo de Hg se cuantifica el contenido total que presenta la muestra, por lo que se puede evaluar la exactitud mediante el análisis de un material de referencia certificado (CRM). En este trabajo se analizó ($n = 5$) el CRM ERM[®] EC680, pellets de polietileno de baja densidad, que tiene un contenido certificado de Hg de 2,56 $\mu\text{g/g}$ ($\pm 0,16 \mu\text{g/g}$).

Se obtuvo una concentración de 2,54 $\mu\text{g/g}$ ($\pm 0,07 \mu\text{g/g}$, SD), resultados muy satisfactorios que conducen a una recuperación del 99 % y una precisión del 3,0 %, como RSD.



5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos al evaluar la adsorción de metales presentes en agua de mar en microplásticos de PET prístino y reciclado. Este estudio se aborda mediante el análisis de los extractos ácidos obtenidos en el proceso de desorción de los metales, previamente sometidos a un proceso de adsorción, para la determinación de 12 metales (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn) y mediante el análisis directo de dichos microplásticos para la determinación de Hg. Los ensayos de adsorción se realizaron manteniendo en contacto los MPs de PET con agua de mar sobrecargada con los metales de interés a cinco niveles de concentración: 50, 100, 200, 300, 400 y 500 µg/L.

5.1.- Estudio de adsorción-desorción

Blancos de desorción

En el estudio de adsorción de metales en MPs en el medio marino, evaluando la fracción desorbida en determinadas condiciones, es fundamental tener en cuenta la posible contribución a dicha fracción de los metales presentes en los MPs incorporados en el proceso de su fabricación (aditivos).

En la Tabla 7 se muestran las concentraciones de metales obtenidas para los blancos del proceso de desorción, es decir, MPs de PET virgen y r-PET sometidos al proceso de desorción ácida pero que no se sometieron al proceso previo de adsorción simulado en medio marino.

Tabla 7. Concentraciones obtenidas para los blancos de desorción (entre paréntesis SD)

Elemento	PET	r-PET
	Concentración (µg/L)	
Ag	<LOQ	<LOQ
Cd	<LOQ	<LOQ
Co	<LOQ	<LOQ
Cr	<LOQ	10,44 (0,61)
Cu	5,29 (0,72)	14,20 (1,53)
Fe	16,48 (1,15)	134,3 (1,8)
Hg	<LOQ	<LOQ
Mn	<LOQ	<LOQ
Ni	<LOQ	<LOQ
Pb	2,24 (0,91)	16,72 (0,53)
Sb	86,83 (2,96)	3,83 (0,08)



Elemento	PET	r-PET
Concentración (µg/L)		
Sn	6,01 (0,37)	<LOQ

Para el PET virgen se obtienen niveles cuantificables para el Cu, Fe, Pb y Sn, que oscilan entre 2,24 µg/L y 16,48 µg/L, y para el Sb que alcanza un valor muy superior (86,83 µg/L). Todos ellos están presentes en compuestos habituales en la fabricación del plástico como pigmentos: CuCr_2O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$, retardantes de llama: ZnSnO_3 , etc.; destacando el Sb que se emplea de manera específica como catalizador en la síntesis del PET, en forma de Sb_2O_3 (Ranta-Korpi et al., 2014).

En el caso de los extractos obtenidos para el r-PET, están presentes Cr, Cu, Pb y Sn en concentraciones de 3,83 µg/L a 16,72 µg/L, y también Fe, con un contenido mayor, 134,3 µg/L.

De estos resultados, se puede considerar que hay metales intrínsecos del PET que en la etapa de reciclado (en la cual se somete el plástico a procesos de lavado) o a lo largo de su vida útil se van liberando al medio disminuyendo su contenido, como es el caso del Sb y Sn. Sin embargo, otros metales se lixivian en mayor medida en el plástico reciclado y también se presenta otro metal, el Cr. Esto puede deberse que sean incorporados al r-PET a lo largo del proceso de reciclado, en etapas como la trituración, mezclado, etc. del material plástico. No se pueden comparar estos resultados con datos bibliográficos al no encontrar estudios similares relacionados con plásticos reciclados.

Adsorción-desorción de metales en PET virgen

Los resultados obtenidos del análisis de los extractos ácidos del procedimiento de desorción del PET virgen se muestran en la Tabla 8. En su cálculo se han tenido en cuenta los blancos de procedimiento.

La fracción metálica desorbida en medio ácido procede del contenido metálico previamente adsorbido por el MP, por lo que se evalúa la capacidad de adsorción del material polimérico de manera indirecta a través de esta relación adsorción-desorción.

Se comprueba que todos los metales estudiados se han adsorbido de los microplásticos de PET virgen, aunque en niveles variables dependiendo del elemento y de la concentración ensayada. Uno de los factores que tiene gran influencia en la adsorción es el tamaño de partícula, siendo las partículas de menor tamaño las de mayor superficie específica con un mayor número de sitios activos o polares en los que se produce la adsorción (Q. Wang et al.,



2020). Este es el caso del microplástico utilizado, que son partículas de PET de tamaño inferior a 500 µm y que posee en su molécula grupos carboxilos que le confieren cierta polaridad.

Otros estudios recogidos en la bibliografía confirman la adsorción de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en MPs de diferentes tipos de polímeros y en diversos medios acuáticos (ríos, aguas salinas y residuales) (Godoy et al., 2019; Holmes et al., 2014).

En el estudio de Purwiyanto et al. (2020), la concentración de Cu y Pb adsorbida en muestras de PP y PE, en aguas superficiales, es similar a las de este proyecto (0,091 µg/g y 0,04 – 0,09 µg/g, respectivamente) y menores que los datos obtenidos para Sb, Sn, Ni, Cr, Cu, Fe (0,2-0,6 µg/g). Esta diferencia de resultados podría justificarse con el medio salino en el que hemos realizado el proceso de adsorción. Según los ensayos realizados por Wang et al. (2019), que concluyó la adsorción y desorción para el Cd ocurre muy rápido al principio del proceso y luego disminuye debido a que los iones Na⁺ y Cl⁻ compiten con el Cd por los sitios activos de la superficie del plástico y además, se podrían formar otros compuestos como CdCl₂, CdCl₃ y CdOHCl, que también influirían en la disminución de la capacidad de adsorción.

Tabla 8. Concentración obtenida para los extractos del PET virgen analizados a cada nivel de concentración ensayado (entre paréntesis SD)

Elemento	Concentración (µg/L)					
	50 µg/L	100 µg/L	200 µg/L	300 µg/L	400 µg/L	500 µg/L
Ag	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,15 (1,36)	2,36(1,14)
Cd	<LOQ	1,60(0,05)	3,45(1,37)	4,83	5,41(1,99)	5,75(1,20)
Co	<LOQ	<LOQ	3,80(1,13)	5,53	5,76(2,31)	3,85(1,39)
Cr	3,68(1,64)	4,10(0,92)	6,54(1,03)	5,88(1,61)	4,68(1,59)	6,90(2,38)
Cu	3,40	8,33(3,79)	3,75(3,46)	3,64(3,78)	15,79(8,02)	32,30(19,40)
Fe	17,29	16,68(9,68)	63,03(11,14)	15,79(0,28)	16,10(6,13)	21,36(9,83)
Hg	1,42	2,14(0,68)	1,01(0,29)	1,33(0,65)	2,82(0,41)	3,49(0,57)
Mn	<LOQ	<LOQ	7,82(1,27)	8,83(4,06)	10,05(1,52)	8,66(1,09)
Ni	8,80	6,90(0,29)	8,01(2,32)	8,38(2,89)	8,61(1,42)	13,35(5,52)
Pb	3,12	6,97(3,78)	1,26(0,32)	6,46(4,81)	7,11(2,10)	7,50(3,58)
Sb	4,14	5,13(1,95)	15,46(2,84)	11,56(0,91)	4,53(1,75)	1,23(0,66)
Sn	16,99	18,25(7,88)	48,66(9,75)	22,42(1,11)	21,98(4,36)	12,87(0,33)



En las Figuras 11 y 12 se representa el porcentaje de adsorción calculado como la concentración obtenida de metal en el plástico con respecto a la máxima concentración que se podría adsorber en el plástico. La menor adsorción la registró la Ag, tan solo un 0,10 % a los niveles más altos ensayados en el agua de mar (400 $\mu\text{g/L}$ y 500 $\mu\text{g/L}$). El Co y Mn solo se adsorben a partir de concentraciones de 200 $\mu\text{g/L}$, con un 0,20 % de adsorción que disminuye al aumentar la concentración del metal hasta el 0,1 % para el Co, y del 0,37 % al 1,8 % para el Mn. Un comportamiento similar lo muestra el Cd, que no se adsorbe al nivel más bajo y luego presenta valores que van del 0,15 % al 0,1%.

El resto de los metales (Hg, Pb, Cr, Ni, Sb y Sn) siguen una tendencia opuesta al mostrar una mayor adsorción a niveles bajos de concentración del metal en el agua de mar.

La mayor adsorción la presentaron el Fe y Sn con un 3 % al nivel más bajo ensayado, disminuyendo significativamente a partir del nivel de 300 $\mu\text{g/L}$. Con la misma tendencia está el Ni, pero con un 1,5 % de adsorción. El Pb, Cr y Sb muestran una adsorción del 0,6%, que cae al aumentar la concentración del metal en el medio. El Cu mostró una adsorción similar pero vuelve a incrementarse a los niveles más altos ensayados.

Es difícil establecer similitudes con trabajos previos ya que no existe un protocolo armonizado para ello, empleándose diferentes condiciones para llevar a cabo la desorción. Wang et al. (2019) comprobaron una alta desorción de Cd de MPs de HDPE al tratarlos con HNO_3 0,1 M, con agitación ultrasónica, la cual se incrementaba al aumentar el pH (máximo de adsorción a $\text{pH} = 10$). Los mismos autores (Wang et al., 2020) emplean agua regia diluida para la desorción de Zn y Cu de MPs de PET, comprobando el aumento de adsorción con el incremento de pH y de tiempo de contacto. Concentraciones mayores de ácido (HNO_3 10 %) han sido utilizadas para la desorción de Zn, Cu, Cd y Pb en diversos tipos de plásticos, evaluando la influencia del tamaño y color del MP. Solo encontraron relación directa para el Cd (Munier & Bendell, 2018).

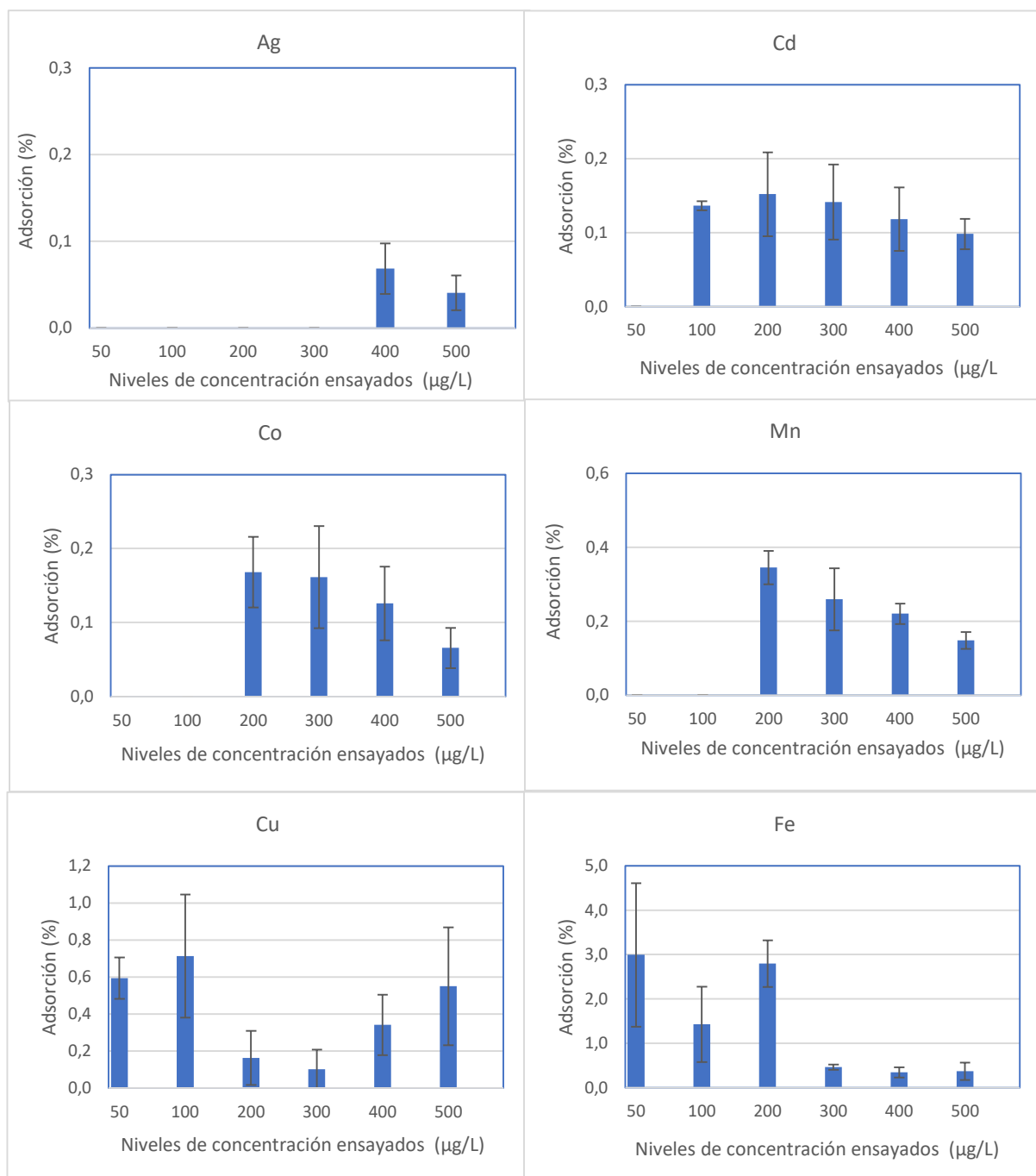


Figura 11. Porcentaje de adsorción de Ag, Cd, Co, Mn, Cu, y Fe en PET virgen a 5 niveles de concentración ensayados

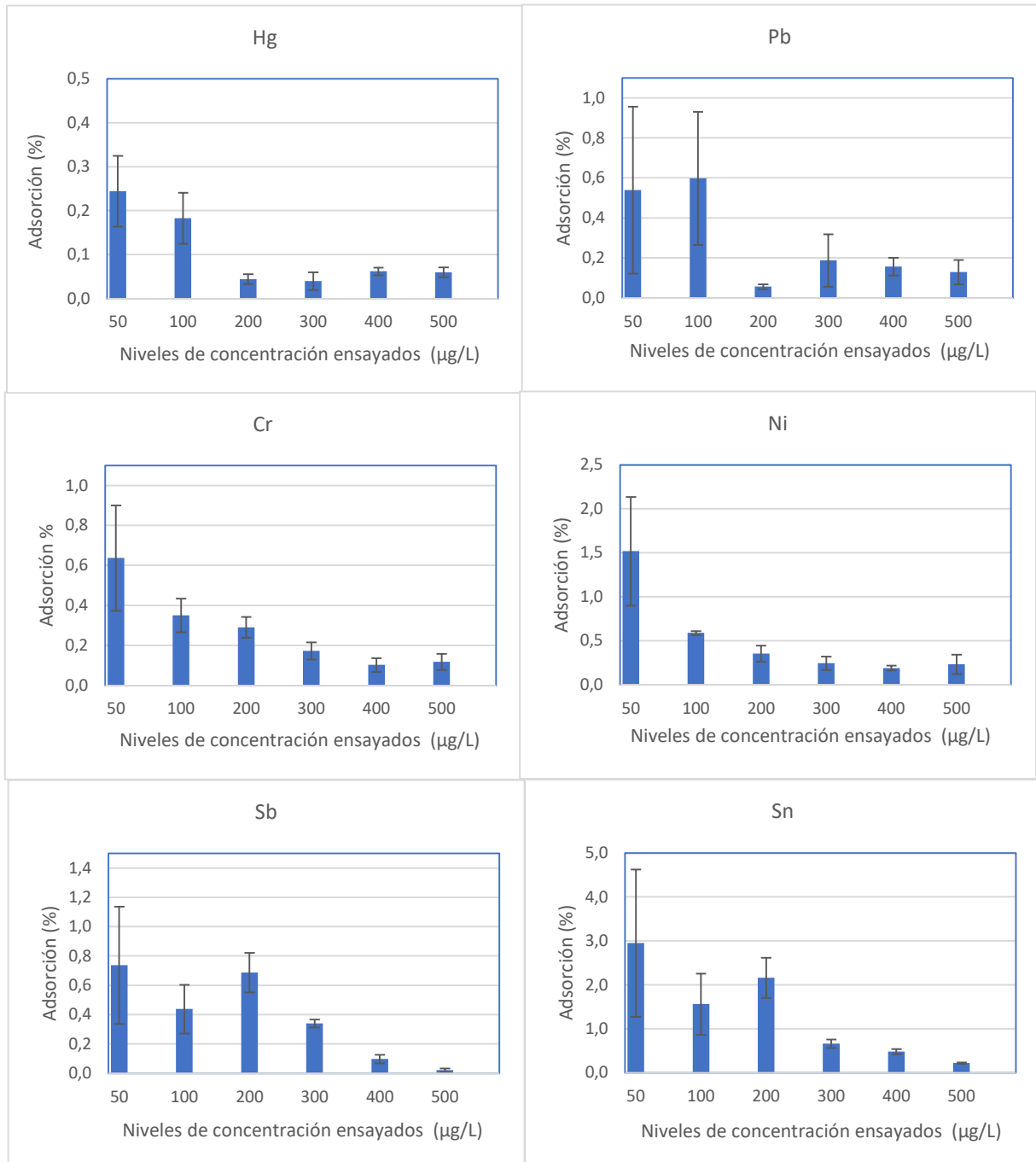


Figura 12. Porcentaje de adsorción de Hg, Pb, Cr, Ni, Sb y Sn en PET virgen a 5 niveles de concentración ensayados



Estudios de adsorción y desorción del PET reciclado (r-PET)

Los resultados obtenidos del análisis de los extractos ácidos del procedimiento de desorción del r-PET se muestran en la Tabla 9. En general, los niveles de concentración metálica que se han lixiviado son superiores para la mayoría de los metales, con respecto a los obtenidos para el material virgen. Según el estudio de Godoy et al., (2019), la capacidad de adsorción se ve influenciada por las propias características físico-químicas, como la morfología y una superficie más variable estructuralmente que en nuestro caso presentará el plástico reciclado. También podría compararse con el comportamiento de los plásticos envejecidos en los cuales también la estructura polimérica cambia debido a la exposición rayos UV, condiciones climatológicas y erosión, potenciando su papel como vectores de contaminación al presentar una mayor capacidad de adsorción metálica (Ahechti et al, 2020; Fu et al., 2020).

Tabla 9. Concentración obtenida para los extractos del r-PET analizados a cada nivel de concentración ensayado (entre paréntesis SD)

Elemento	Concentración (µg/L)					
	50 µg/L	100 µg/L	200 µg/L	300 µg/L	400 µg/L	500 µg/L
Ag	<LOQ	<LOQ	2,00(0,80)	2,10(0,10)	5,10(1,10)	7,80(0,80)
Cd	<LOQ	1,80(0,20)	2,90(0,10)	4,00(0,20)	6,10(0,70)	7,20(0,90)
Co	1,30(0,30)	2,00(0,10)	3,00(0,10)	4,00(0,30)	6,10(0,80)	6,30(0,60)
Cr	163,5(16,0)	218,7(17,4)	225,9(26,2)	<LOQ	1,30(0,20)	4,00(0,60)
Cu	58,50(7,20)	152,90(11,30)	161,50(25,00)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fe	170,30(12,30)	259,70(150,00)	234,90(17,00)	103,60(18,00)	<LOQ	<LOQ
Hg	8,30(0,30)	10,00(0,10)	9,20(0,90)	7,40(0,30)	8,20(0,30)	9,30(1,10)
Mn	<LOQ	4,30(0,60)	4,20(1,10)	<LOQ	2,80(0,50)	4,00(1,10)
Ni	3,50(0,80)	2,80(1,20)	3,40(0,60)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pb	89,30(5,80)	153,20(13,20)	152,60(14,70)	1,20(0,10)	1,60(0,20)	3,60(0,70)
Sb	8,50(0,90)	22,00(1,70)	23,10(1,10)	93,80(8,90)	28,20(2,60)	13,90(0,80)
Sn	35,20(1,90)	72,20(4,80)	98,80(10,70)	285,80(25,40)	169,20(8,90)	48,50(2,00)



En las Figuras 13 y 14 se representa el porcentaje de adsorción calculado como la concentración obtenida de metal en el r-PET con respecto a la máxima concentración que se podría adsorber en el plástico.

Para la mayoría de los metales, se registra una mayor adsorción a bajos niveles de concentración metálica en el medio.

La menor adsorción se registró para Ag y Cd, con valores entre 0,10 – 0,15 %, a los niveles más altos de concentración en agua de mar (300 a 500 µg/L), seguidos del Co y Mn con valores entre el 0,2 % y el 0,3 %. El Cd y Co presentan un perfil muy similar, con una adsorción prácticamente constante a todos los niveles ensayados.

El Ni y el Mn muestran una adsorción similar en torno al 0,5 %, con un comportamiento irregular en función de los niveles ensayados, aunque superior a niveles bajos. También es mayor la adsorción del Hg y Sb a bajos niveles, pero con valores algo superiores, 1,5 % y 2,5 %, respectivamente.

Para el Pb, Cu y Sn se obtuvo un 10-15 % de adsorción, con perfiles similares que reflejan una mayor adsorción a bajos niveles del metal en el agua de mar. La capacidad de adsorción del r-PET fue máxima para metales como el Cr y el Fe, llegando al 25 % y con una tendencia idéntica en ambos casos. La adsorción disminuye al incrementarse la concentración metálica del medio, siendo prácticamente nula a los mayores niveles (400-500 µg/L).

No se dispone de datos bibliográficos para comparar los resultados alcanzados para el r-PET.

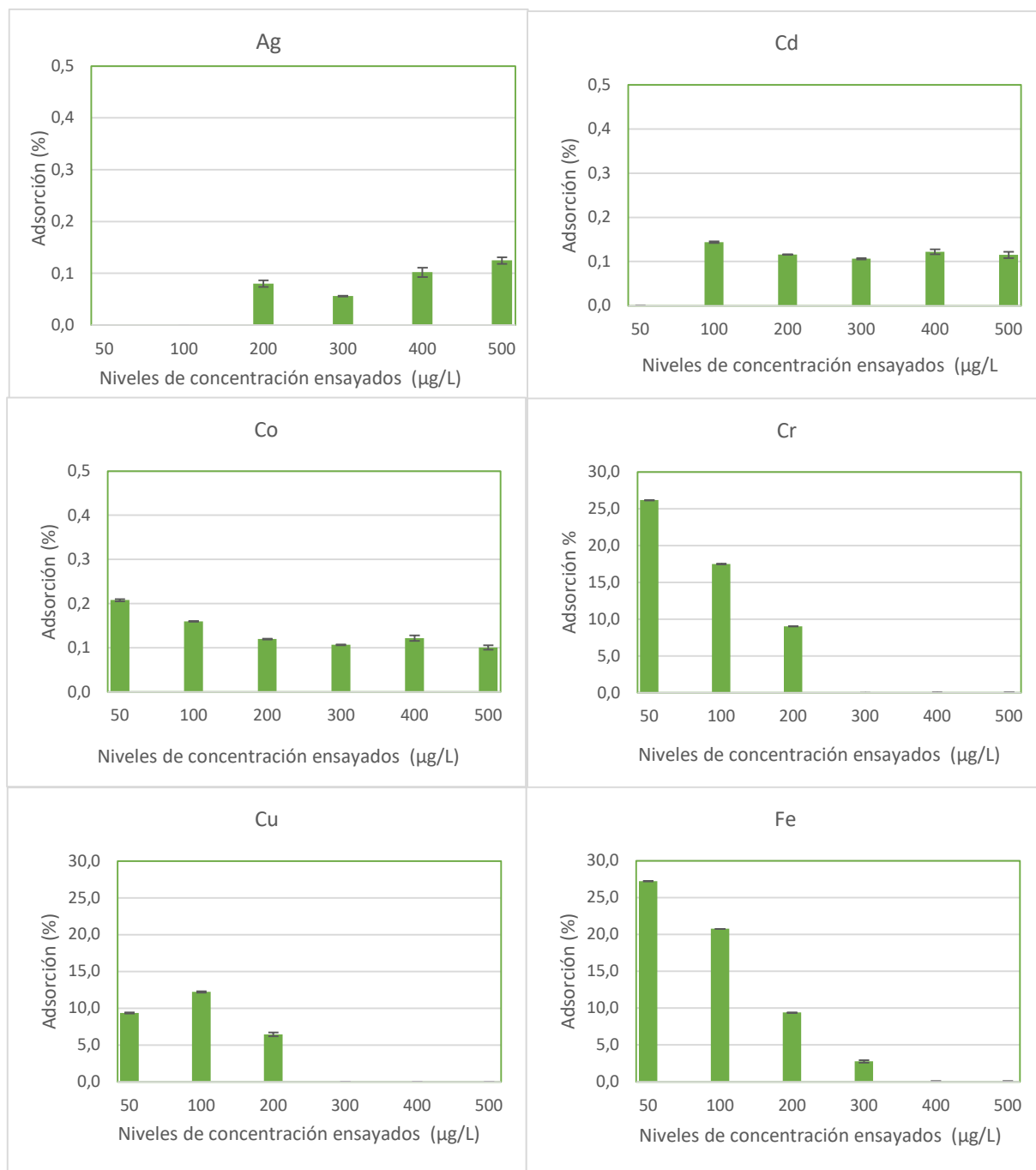


Figura 13. Porcentaje de adsorción de Ag, Cd, Co, Cr, Cu y Fe en r-PET a 5 niveles de concentración ensayados

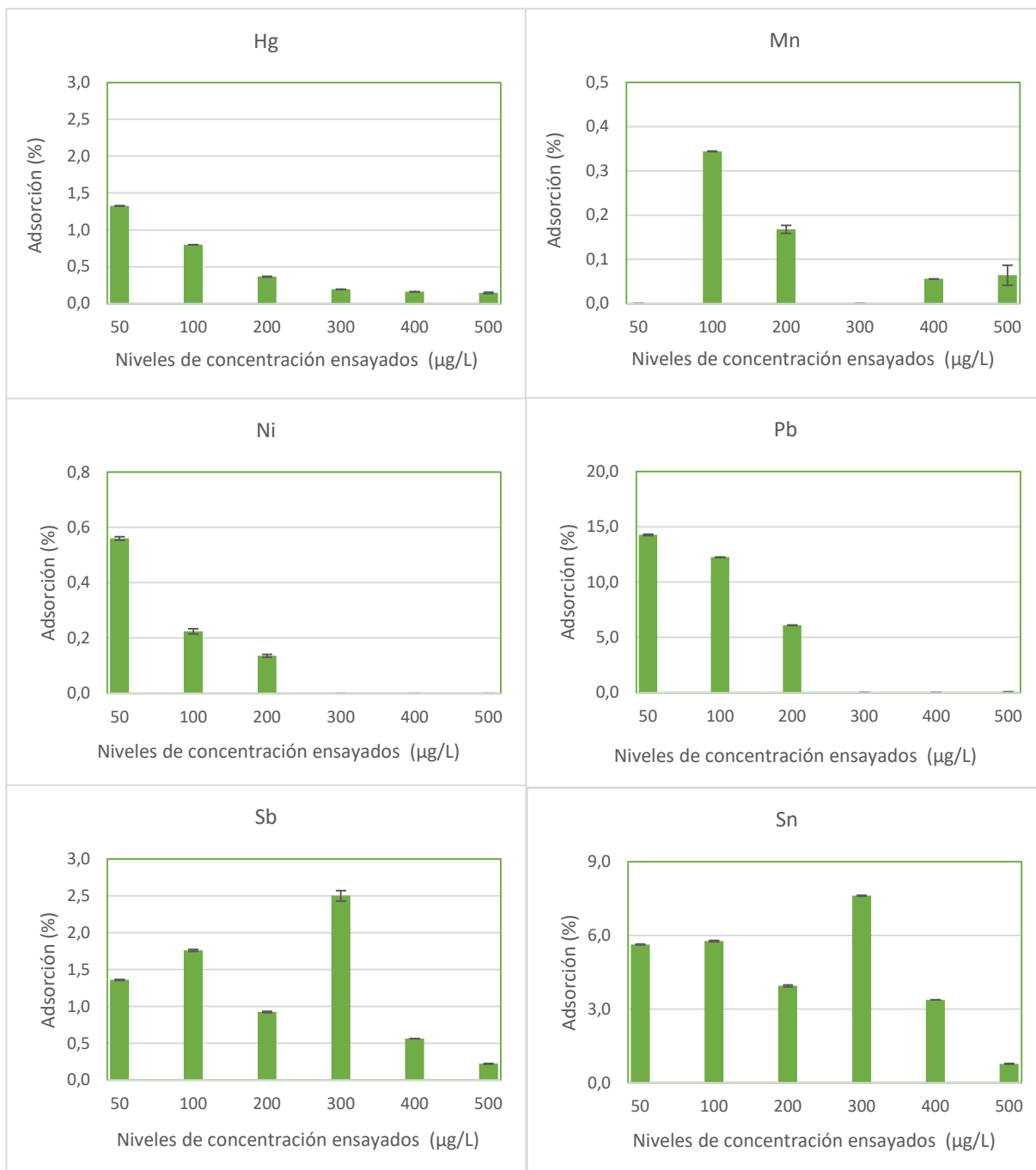


Figura 14. Porcentaje de adsorción de Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn en r-PET a 5 niveles de concentración ensayados



PET virgen y reciclado

Al comparar los resultados obtenidos en los estudios de adsorción-desorción metálica en MPs de PET virgen y de r-PET se comprueba un diferente comportamiento de ambos materiales. El r-PET exhibe una capacidad de adsorción superior para todos los metales estudiados, excepto para el Cd, Co, Ni y Mn para los cuales es similar. En el caso del Cr su capacidad de adsorción es un 40 % superior, del 25 % para el Pb, del 15 % para el Cu y entre el 6 % y el 8 % para el Hg y Fe. Para los metales Ag, Sb y Sn la capacidad de adsorción del r-PET fue del doble. No se han encontrado en la bibliografía estudios para poder comparar estos resultados, pero tal como se ha comentado en la introducción de esta memoria el reciclado consecutivo ocasiona la rotura de las cadenas poliméricas debido al contacto del material con agentes degradantes como la temperatura, oxígeno, luz, agua (Mancini, et al., 1999) lo cual genera un mayor número de sitios activos responsables de la mayor capacidad de adsorción de este material con respecto al material virgen, tal como se ha comprobado con los resultados obtenidos. La capacidad de estos materiales como vectores de contaminación metálica puede ser superior a la encontrada para los MPs envejecidos, para los cuales se ha comprobado una mayor capacidad con respecto a los prístinos (Fu et al., 2020).

Por lo que son necesarios más estudios que evalúen la interacción con el medio natural de los nuevos materiales poliméricos que se están incorporando masivamente como son los plásticos reciclados, muy en especial el r-PET, para garantizar su uso de una manera sostenible ambientalmente y para la salud humana.

Resultados del análisis de Hg mediante DMA

El contenido de Hg se determinó de forma directa mediante el Analizador Directo de Mercurio en los microplásticos sometidos al proceso de adsorción, una vez secos. No encontrando en la bibliografía estudios previos que aplicasen esta estrategia para evaluar la adsorción de este metal en MPs.

En la figura 15 se representan los resultados alcanzados para el PET virgen (gráfica A) y para el r-PET (gráfica B). Para ello se tienen en cuenta los correspondientes blancos de procedimiento.

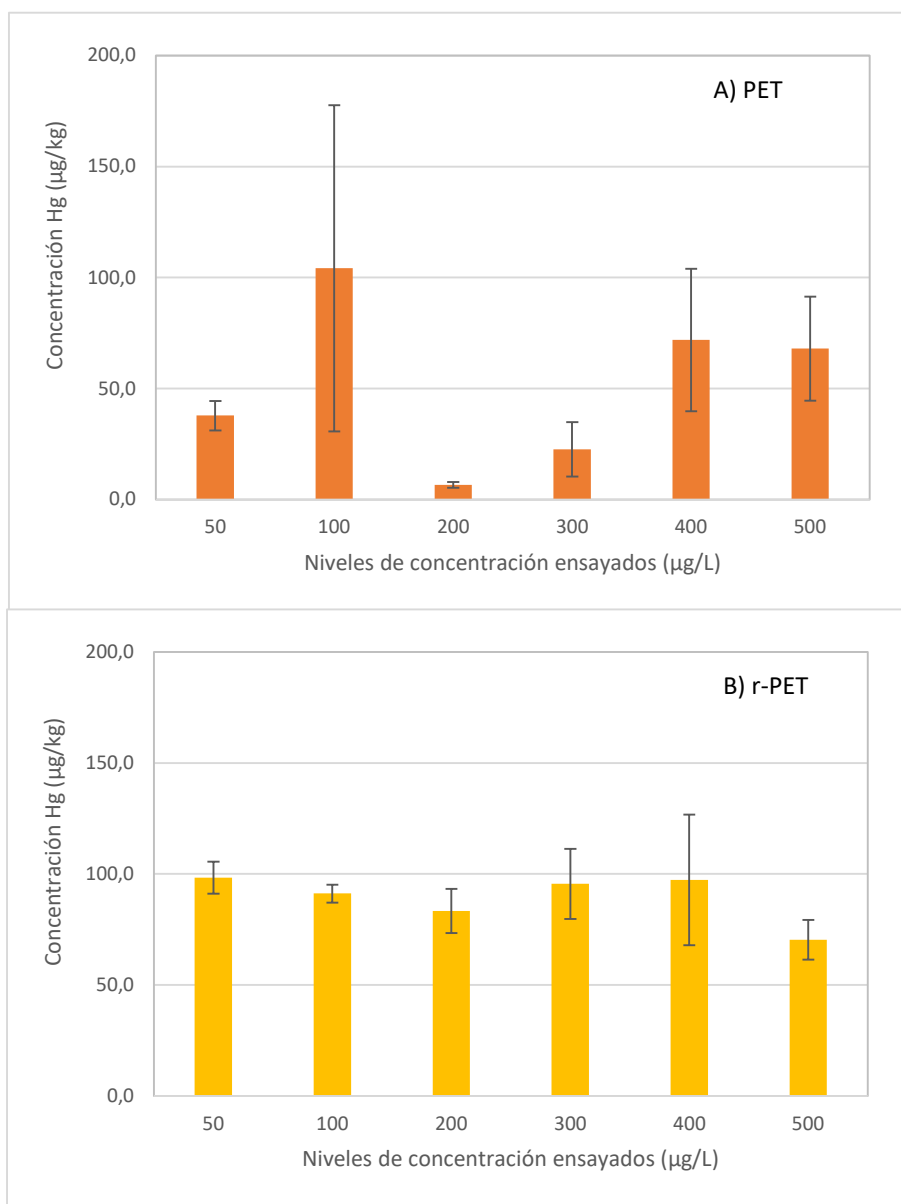


Figura 15. Concentraciones obtenidas de Hg en PET y r-PET a 5 niveles de concentración ensayados

Se observa que para el material prístino la concentración de Hg no presenta una relación directa con los diferentes niveles de metal presentes en el agua de mar en el proceso de adsorción. Los contenidos oscilan en un amplio rango, desde 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ hasta 100 $\mu\text{g}/\text{g}$. Sin embargo, para el r-PET se obtiene prácticamente el mismo contenido de Hg a todos los niveles ensayados, que coincide con el máximo alcanzado en el material virgen, 100 $\mu\text{g}/\text{g}$.

Esto podría justificarse por la presencia en el material reciclado de un mayor número de sitios activos que atraen a los iones metálicos que se forman como consecuencia de la rotura de las cadenas poliméricas en el proceso de reciclado, como ya se ha comentado (Mancini et



al., 1999). Una vez saturados estos sitios con los iones metálicos, no se ve incrementado la adsorción de más iones, independientemente de la concentración metálica que esté presente en el medio marino.

Este comportamiento no se observó en el estudio de adsorción para el Hg, al desorberlo en medio ácido diluido (HCl 0,1 M), ya que en ese caso se apreciaba una mayor adsorción del metal a bajos niveles del metal en el medio.

Es destacable el alto grado de adsorción encontrado para el Hg sobre el material reciclado, como también ha sido referenciado por Graca et al. (2014) para desechos de espuma de poliestireno.

Por todo lo expuesto, se considera necesario continuar y ampliar este estudio para ambas aproximaciones ensayadas y poder profundizar en el conocimiento del comportamiento de los MPs vírgenes y reciclados como fuente de contaminación tanto de sus metales intrínsecos (aditivos) como de los adsorbidos en contacto con el medio marino. Así como también extenderlo a otros materiales plásticos alternativos como son los biopolímeros.



6.- CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha realizado una aproximación al estudio de los microplásticos como vectores de contaminación metálica en el medio marino, pudiendo establecer las siguientes conclusiones:

- El análisis de los blancos de los ensayos de desorción pone de manifiesto que metales empleados en la fabricación del PET virgen, como son el Sb y Sn, se lixivian en medio ácido diluido en concentraciones apreciables (86,83 $\mu\text{g/L}$ y 6,01 $\mu\text{g/L}$, respectivamente). Por otro lado, en la etapa de reciclado (en la cual se somete el plástico a procesos de lavado) o a lo largo de la vida útil de este tipo de plásticos estos metales se van liberando al medio disminuyendo su contenido en el r-PET (3,83 $\mu\text{g/L}$ y <LOQ, respectivamente). Sin embargo, otros metales se lixivian en mayor medida en el plástico reciclado (Fe, Cr, Cu, Pb) probablemente porque han sido incorporados al r-PET a lo largo del proceso de reciclado.

- Los ensayos de adsorción-desorción corroboran que todos los metales estudiados (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb y Sn) se han adsorbido en los microplásticos de PET virgen y PET reciclado, independientemente del nivel de concentración presente en el agua de mar en la que estaban suspendidos (se ensayaron niveles desde 50 $\mu\text{g/L}$ hasta 500 $\mu\text{g/L}$).

- En los MPs de PET virgen se observó una mayor adsorción a niveles bajos de concentración metálica en el medio, obteniendo los valores más altos de adsorción para el Sn y Fe (3 %), y para el Ni (1,5 %). El resto de los metales se adsorben menos del 0,6 %.

- Para los MPs de r-PET el porcentaje de adsorción se incrementa notablemente para la mayoría de los metales. Este incremento llega a ser del 40 % para el Cr, 25 % para el Pb, 15 % para el Cu, 6-8 % para el Hg y Fe.

- El análisis directo de Hg en los MPs (procedentes de los ensayos de en agua de mar) muestra que este metal se adsorbe en mayor grado y de manera uniforme en el r-PET con respecto al PET virgen, probablemente debido a la formación de sitios activos para la interacción metálica en el proceso de reciclado del plástico.

Por todo ello se puede concluir que los microplásticos actúan como vectores de contaminantes metálicos, presentes en el propio material polimérico o incorporados durante su permanencia en los ecosistemas, por ejemplo, en el medio marino, y que pueden ser



incorporados a la cadena trófica. Además, los materiales plásticos reciclados pueden potenciar este comportamiento de los MPs, siendo necesario profundizar en su conocimiento, al igual que es deseable extender estos estudios a nuevos materiales plásticos como son los biopolímeros.



6.- CONCLUSIONS

In the present study, an approach to the study of microplastics as vectors of metallic contamination in the marine environment has been carried out, being able to establish the following conclusions:

- The analysis of the blanks shows that metals used in the manufacture of virgin PET, such as Sb and Sn, are leached in dilute acid medium in appreciable concentrations (86.83 $\mu\text{g} / \text{L}$ and 6.01 $\mu\text{g} / \text{L}$, respectively) and in the recycling stage (in which the plastic is subjected to washing processes) or throughout its useful life, these metals are released into the environment, reducing their content in the r-PET (3.83 $\mu\text{g} / \text{L}$ and <LOQ, respectively). However, other metals are leached to a greater extent in the recycled plastic (Fe, Cr, Cu, Pb) probably incorporated into the r-PET throughout the recycling process.

- The adsorption-desorption assays corroborate that all the studied metals (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb and Sn) have been adsorbed on the virgin PET and recycled PET microplastics, regardless of the concentration level present in the seawater in which they were suspended (levels from 50 $\mu\text{g} / \text{L}$ to 500 $\mu\text{g} / \text{L}$ performed).

- In the MPs of virgin PET, a higher adsorption was observed at low levels of metallic concentration in the medium, the highest adsorption values were for Sn and Fe (3%), and for Ni (1.5%). The rest of the metals are adsorbed less than 0.6%.

- For MPs of r-PET, the adsorption percentage increases notably for most metals. This increase is 40% for Cr, 25% for Pb, 15% for Cu, 6-8% for Hg and Fe.

- The direct analysis of the MPs (previous adsorption of the metal present in seawater) for the determination of Hg shows that this metal is adsorbed to a greater degree and uniformly in the r-PET with respect to the virgin PET, probably due to the formation of active sites for metallic interaction in the plastic recycling process.

Therefore, it can be concluded that microplastics act as vectors of metallic pollutants, present in the polymeric material itself or incorporated during its permanence in ecosystems, for example, in the marine environment, and that they can be incorporated into the trophic chain. And also, that recycled plastic materials can increase this role of MPs, making it necessary to deepen their knowledge, just as it is desirable to extend these studies to new plastic materials such as biopolymers.



7.- BIBLIOGRAFÍA

- CONAMA. (2017). *Optimización del método para la determinación de metales pesados*. 2011(420). <http://www.conama11.vsf.es/conama10/download/files/conama2018/CT2018/1222224785.pdf>
- Dobaradaran, S., Schmidt, T. C., Nabipour, I., Khajeahmadi, N., Tajbakhsh, S., Saeedi, R., Javad Mohammadi, M., Keshtkar, M., Khorsand, M., & Faraji Ghasemi, F. (2018). Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf. *Waste Management*, 78, 649–658. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.037>
- Eurolab España, P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org.
- Fernández-González, V., Andrade-Garda, J.M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. (2021). Impact of weathering on the chemical identification of microplastics from usual packaging polymers in the marine environment. *Analytica Chimica Acta*, 1142, pp. 179–188
- Fu, Q., Tan, X., Ye, S., Ma, L., Gu, Y., Zhang, P., Chen, Q., Yang, Y., & Tang, Y. (2020). Mechanism analysis of heavy metal lead captured by natural-aged microplastics. *Chemosphere*, xxxx, 128624. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128624>
- Gallo, F., Fossi, C., Weber, R., Santillo, D., Sousa, J., Ingram, I., Nadal, A., & Romano, D. (2018). Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures. *Environmental Sciences Europe*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0139-z>
- Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., Quesada, L., & Martín-Lara, M. A. (2019). The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>
- Graca, B., Bełdowska, M., Wrzesień, P., & Zgrundo, A. (2014). Styrofoam debris as a potential carrier of mercury within ecosystems. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 2263–2271. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2153-4>
- Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Meibom, A., & Baun, A. (2017). Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and*



- Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>
- Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2014). Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry*, 167, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.001>
- Hong, S. H., Shim, W. J., & Hong, L. (2017). Methods of analysing chemicals associated with microplastics: A review. *Analytical Methods*, 9(9), 1361–1368. <https://doi.org/10.1039/c6ay02971j>
- Mancini, S.D., Zanin, M. (1999). Recyclability of Pet from Virgin Resin. *Materials Research*, Vol. 2, No. 1, 33-38.
- Maršić-Lučić, J., Lušić, J., Tutman, P., Bojanić Varezić, D., Šiljić, J., & Pribudić, J. (2018). Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 137(October), 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.027>
- Milestone. (2009). DMA-80, Direct Mercury Analyzer. *Dma-80/00/2009*, 1–8. <https://ats-scientific.com/uploads/products/docs/Milestone-Direct-Mercury-Analyzer-DMA-80.pdf>
- Munier, B. & Bendell, L.. (2018). Macro and micro plastics sorb and desorb metals and act as a point source of trace metals to coastal ecosystems. *PLOS ONE*. 13. e0191759. [10.1371/journal.pone.0191759](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191759).
- Nisi, S., Copia, L., Dafinei, I., & Di Vacri, M. L. (2017). ICP-MS measurement of natural radioactivity at LNGS. *International Journal of Modern Physics A*, 32(30). <https://doi.org/10.1142/S0217751X17430035>
- Plastics Europe, 2019. *Plastics — the facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data.* <https://www.plasticseurope.org>. (2019). *Plásticos – Situación en 2019. Plastic Europe.* <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>
- Prunier, J., Maurice, L., Perez, E., Gigault, J., Pierson Wickmann, A. C., Davranche, M., & Halle, A. ter. (2019). Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environmental Pollution*, 245, 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.043>
- Purwiyanto, A. I. S., Suteja, Y., Trisno, Ningrum, P. S., Putri, W. A. E., Rozirwan, Agustriani, F., Fauziyah, Cordova, M. R., & Koropitan, A. F. (2020). Concentration and adsorption of Pb and Cu in microplastics: Case study in aquatic environment. *Marine*



- Pollution Bulletin*, 158(June). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111380>
- Ranta-Korpi, M., Vainikka, P., Konttinen, J., Saarimaa, A., & Rodriguez, M. (2014). Ash forming elements in plastics and rubbers. In *The VTT publication series*.
<http://www.vtt.fi>
- Rodrigues, C., Alves, C., Santos-neto, A. J., Fernandes, C., & Lan, F. M. (2007). Analysis of tricyclic antidepressant drugs in plasma by means of solid-phase microextraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 1342–1347.
<https://doi.org/10.1002/jms>
- Serranti, S., Palmieri, R., Bonifazi, G., & Cózar, A. (2018). Characterization of microplastic litter from oceans by an innovative approach based on hyperspectral imaging. *Waste Management*, 76(2018), 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.003>
- Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la-Torre, G. E. (2021). Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. *Science of the Total Environment*, 757.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143875>
- Wang, F., Yang, W., Cheng, P., Zhang, S., Zhang, S., Jiao, W., & Sun, Y. (2019). Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions. *Chemosphere*, 235, 1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.196>
- Wang, J., Tan, Z., Peng, J., Qiu, Q., & Li, M. (2016). The behaviors of microplastics in the marine environment. *Marine Environmental Research*, 113, 7–17.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.10.014>
- Wang, Q., Zhang, Y., Wangjin, X., Wang, Y., Meng, G., & Chen, Y. (2020). The adsorption behavior of metals in aqueous solution by microplastics effected by UV radiation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 87, 272–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.07.006>
- Windmüller, C. C., Silva, N. C., Morais Andrade, P. H., Mendes, L. A., & Magalhães Do Valle, C. (2017). Use of a direct mercury analyzer® for mercury speciation in different matrices without sample preparation. *Analytical Methods*, 9(14), 2159–2167.
<https://doi.org/10.1039/c6ay03041f>