

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencia e Ingeniería  
Ambientales

**Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes  
marinos**

I.Q. Nayely Mendoza Muñoz

Asesora:

Dra. Alethia Vázquez Morillas

Coasesora:

M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio

Ciudad de México

Noviembre, 2018

## Resumen

Los plásticos son materiales de gran importancia en la sociedad moderna, sin embargo, el aumento en su uso y las prácticas deficientes de gestión de residuos han llevado a su acumulación en el ambiente. El consumo de productos plásticos y su utilización en artículos de vida útil corta han ocasionado su acumulación como residuos, pues constituyen el 25% del volumen total de los RSU generados en México. Debido a que no hay una adecuada gestión, una parte de éstos terminan en el océano provocando una problemática mayor. La presencia de sedimentos contaminados en ambientes acuáticos es un hecho constatado a nivel mundial, sobre todo a partir de la segunda mitad del siglo XX. Existe un interés mundial en estudiar, prevenir y controlar las presencias de plásticos y microplásticos (con un tamaño de 1 a 5 mm) en océanos y playas.

Por otro lado, los metales pesados son subproductos de procesos industriales, que llegan al medio marino a través de efluentes y descargas de desechos. El combustóleo es un contaminante frecuentemente encontrado en aguas marinas de México debido a las actividades petroleras que se realizan en el país.

En este proyecto se evaluó la adsorción de cadmio, plomo y combustóleo en microplásticos (MP) en condiciones simuladas de ambiente marino y se determinó la cinética de adsorción. Se experimentó con 6 tipos de plásticos (polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, tereftalato de polietileno, polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad), los cuales se pusieron en contacto con los contaminantes para evaluar la adsorción. Además, se realizó una evaluación de la presencia de MP en la playa de Tuxpan Veracruz, se clasificaron por color, morfología y tipo de plástico y en éstos se determinó la concentración de combustóleo adsorbido en ellos.

Se obtuvieron concentraciones máximas de contaminantes adsorbidos de 1 076.66 mg Pb/kg MP y 785.13 mg Cd/kg MP para PS y 2 914.39 mg combustóleo/kg MP para PEBD. Para evaluar la cinética se trabajó con tres tipos de plástico (PEBD, PP, y PS) que fueron los que presentaron mayor adsorción y con los dos contaminantes (Cd y combustóleo) más adsorbidos, los resultados fueron comparados con tres modelos cinéticos (primer orden, segundo orden y Langmuir). El mejor ajuste para Cd se obtuvo con el modelo de primer orden y para combustóleo con el modelo de segundo orden ( $R^2=0.89$  y  $0.99$  respectivamente).

En la playa de Tuxpan, Veracruz, se obtuvieron concentraciones de MP en arena muestreada con valores máximos de 23 pzs/kg de arena seca. Se realizó un análisis para cuantificar la presencia de hidrocarburos en las muestras reales, del cual se obtuvieron valores desde 1 014 hasta 5 453 mg/kg MP, lo que indica que los plásticos en ambientes marinos representan una problemática por el tamaño y por servir como medios para el transporte de contaminantes.

## Abstract

Plastics are materials of great importance in modern society, however, the increase in their use and bad waste management practices have led to their accumulation in the environment. Due to the consumption of plastic products and their use in articles of short useful life their presence in solid waste has increased; they account for the 25% of the total volume of the urban solid waste generated in Mexico. Part of the plastic waste ends up in the ocean. The presence of contaminated sediments in aquatic environments is a confirmed fact worldwide, especially since the second half of the 20th century. There is a global interest in studying, preventing and controlling the presence of plastics and microplastics (with a size of 1 to 5 mm) in oceans and beaches.

On the other hand, heavy metals are byproducts of industrial processes that reach the marine environment through effluents and waste discharges. The fuel oil is a pollutant found in marine waters of Mexico due to the oil extraction activities that are carried out in the country.

In this project the adsorption of cadmium, lead and fuel oil in microplastics (MP) in simulated conditions of marine environment was evaluated, and the kinetics of adsorption was studied. Six types of plastics (polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, high density polyethylene and low density polyethylene), were put in contact with solutions of the contaminants, to evaluate its adsorption capacity. In addition, an evaluation of the presence of MP was carried out at the Tuxpan Veracruz beach. The microplastics were classified by color, morphology and type of plastic and the concentration of fuel oil adsorbed on them was measured.

Maximum concentrations of adsorbed contaminants were 1 076.66 mg Pb/kg MP and 785.13 mg Cd/kg MP for PS and 2 914.39 mg fuel oil/kg MP for LDPE. The kinetics were assessed in three types of plastic (LDPE, PP, and PS), which were those that presented mayor adsorption, with the two contaminants (Cd and fuel oil). The results were compared with three kinetic models (first order, second order and Langmuir). The best fit for Cd was obtained with the first order model and for fuel oil with the second order model ( $R^2 = 0.89$  and  $0.99$  respectively).

In the beach of Tuxpan, Veracruz, the MP results obtained showed maximum values of 23 pcs/kg of dry sand. An analysis was carried out to quantify the presence of hydrocarbons in those samples, which ranged from 1 014 to 5 453 mg/kg MP. This clearly indicates that the microplastics at marine environments represent a problematic as vectors for contaminants.

## Agradecimientos

- A la Universidad Autónoma Metropolitana que me ha permitido crecer en lo personal y profesional.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, con número 291137.
- A la Dra. Alethia Vázquez Morillas y la M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio por haberme aceptado como su asesora, por su gran ayuda para la realización de este proyecto, por todo su tiempo y la amistad brindada.
- A la Dra. Perla Morales Gil, al M. en C. Juan Carlos Álvarez Zeferino y a la Dra. Maribel Velasco Pérez por el apoyo de revisión de este trabajo.
- Al Área y Laboratorio de Tecnologías Sustentables.
- A la Escuela Militar de Ingenieros, por el préstamo de sus equipos para la realización de este proyecto.
- A la Dra. Perla Morales Gil y al Instituto Mexicano del Petróleo por permitirnos realizar análisis con sus equipos.
- Al Dr. Jorge L. Flores Moreno por su apoyo y asesorías.
- A mis compañeros y profesores del posgrado por acompañarme en este proceso.

## Dedicatoria

Agradezco a mis padres por siempre estar a mí lado, por hacerme compañía, por su gran apoyo y su confianza. Los quiero.

A mis hermanas y sobrinos que han estado conmigo a lo largo de este proceso.

A ti Juan Manuel, por todo el apoyo que me has brindado, gracias por estar en mi vida.

A mi tío Alberto y familia por darme todo su apoyo y cariño.

Gracias a toda mi familia, amigos y compañeros por ser parte en una etapa más de mi vida.

“La dicha de la vida consiste en: tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar”

*Thomas Chalmer*

## Contenido

Resumen.....	ii
Abstract .....	iii
Agradecimientos .....	iv
Dedicatoria .....	v
Contenido .....	vi
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras .....	xi
<b>1</b> Introducción .....	<b>1</b>
<b>1.1</b> Antecedentes .....	<b>2</b>
<b>1.2</b> Justificación .....	<b>4</b>
<b>2</b> Objetivos .....	<b>5</b>
<b>2.1</b> Objetivo general.....	<b>5</b>
<b>2.2</b> Objetivos específicos.....	<b>5</b>
<b>2.3</b> Hipótesis.....	<b>5</b>
<b>3</b> Marco teórico .....	<b>6</b>
<b>3.1</b> Residuos en México.....	<b>6</b>
3.1.1 Residuos sólidos urbanos .....	6
3.1.2 Residuos plásticos .....	7
<b>3.2</b> Polímeros.....	<b>8</b>
3.2.1 Clasificación de polímeros .....	8
<b>3.3</b> Plásticos.....	<b>9</b>
3.3.1 Plásticos commodities .....	9
<b>3.4</b> Ecosistemas marinos.....	<b>12</b>
3.4.1 Ecosistemas marinos en México .....	13
3.4.2 Zona costera de Veracruz.....	14
<b>3.5</b> Contaminación marina .....	<b>14</b>
3.5.1 Contaminación marina por descarga de aguas residuales .....	15
3.5.2 Contaminación por hidrocarburos .....	15
3.5.3 Contaminación por metales pesados .....	16
3.5.4 Contaminación por plásticos .....	17

<b>3.6</b>	<b>Microplásticos .....</b>	<b>18</b>
3.6.1	Microplásticos primarios.....	18
3.6.2	Microplásticos secundarios .....	19
3.6.3	Adsorción de contaminantes en microplásticos .....	19
<b>3.7</b>	<b>Legislación relacionada con microplásticos .....</b>	<b>21</b>
3.7.1	Nivel nacional .....	21
3.7.2	Nivel internacional .....	21
<b>4</b>	<b>Metodología .....</b>	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Eta 1. Adsorción de contaminantes en microplásticos .....</b>	<b>24</b>
4.1.1	Preparación de microplásticos.....	24
4.1.2	Evaluación de la adsorción de metales e hidrocarburos en microplásticos.....	24
<b>4.2</b>	<b>Eta 2. Determinación de la cinética de adsorción de los microplásticos .....</b>	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Eta 3. Obtención de muestras reales de microplásticos .....</b>	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Técnicas analíticas .....</b>	<b>35</b>
4.4.1	Cuantificación de metales en agua .....	35
4.4.2	Identificación de metales en microplásticos.....	35
4.4.3	Cuantificación de combustóleo en agua.....	36
4.4.4	Cuantificación de combustóleo en microplásticos .....	36
4.4.5	Clasificación de microplásticos.....	36
<b>4.5</b>	<b>Análisis estadístico .....</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Adsorción de contaminantes en microplásticos .....</b>	<b>37</b>
5.1.1	Adsorción de cadmio.....	37
5.1.2	Adsorción de plomo .....	39
5.1.3	Adsorción de combustóleo .....	42
<b>5.2</b>	<b>Análisis estadístico .....</b>	<b>45</b>
<b>5.3</b>	<b>Determinación de la cinética de adsorción en microplásticos.....</b>	<b>46</b>
5.3.1	Cinética de adsorción de cadmio.....	46
5.3.2	Cinética de adsorción de combustóleo .....	48
<b>5.4</b>	<b>Obtención de muestras reales de microplásticos .....</b>	<b>50</b>
5.4.1	Evaluación de combustóleo en muestras reales.....	53
<b>6</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>54</b>

7	Referencias.....	56
8	Anexo A. Resultados de adsorción de Cd, Pb y combustóleo.....	63
9	Anexo B. Resultados de XPS de Cd y P .....	66

## Lista de tablas

Tabla 1.1 Artículos relacionados con la adsorción de contaminantes en microplásticos.....	3
Tabla 3.1. Clasificación de los plásticos por tamaño .....	18
Tabla 4.1. Composición de agua marina sintética.....	25
Tabla 4.2. Diseño de experimentos. ....	28
Tabla 4.3 Modelos usados para modelar la cinética de adsorción .....	29
Tabla 4.4. Densidad de plásticos.....	33
Tabla 4.5 Técnicas utilizadas por fase .....	35
Tabla 5.1. Concentración de Cd adsorbida.....	37
Tabla 5.2. Concentraciones de Pb adsorbida.....	40
Tabla 5.3 Concentración de combustóleo en agua .....	43
Tabla 5.4. Concentración de combustóleo adsorbida.....	43
Tabla 5.5 Porcentaje de recuperación de combustóleo .....	44
Tabla 5.6 ANOVA para concentración, contaminante y tipo de plástico .....	45
Tabla 5.7 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por concentración .....	45
Tabla 5.8 Pruebas de Múltiple Rangos para Adsorción por Contaminante.....	46
Tabla 5.9 Parámetros calculados para los diferentes modelos cinéticos (Cd).....	47
Tabla 5.10 Parámetros calculados para los diferentes modelos cinéticos (combustóleo).....	50
Tabla 5.11. Resultados de concentración de MP en arena (primer muestreo) .....	52
Tabla 5.12. Resultados de concentración de MP en arena (segundo muestreo).....	52
Tabla 5.13 Concentración de combustóleo en muestras reales .....	53
Tabla 8.1 Concentración de Cd en solución.....	64
Tabla 8.2 Concentración de Pb en solución .....	64
Tabla 8.3 Concentración de combustóleo en solución .....	65
Tabla 8.4 Concentración de combustóleo en MP de laboratorio.....	65
Tabla 8.5 Concentración de combustóleo en muestras reales .....	65
Tabla 9.1. Energía de enlace de la señal de XPS de Pb y Cd. ....	68
Tabla 10.1 ANOVA para tipo de contaminante y tipo de plástico.....	71
Tabla 10.2 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por metales.....	71
Tabla 10.3 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por combustóleo .....	71

Tabla 10.4 prueba de múltiples rangos para los tipos de plásticos..... 72

## Lista de figuras

Figura 3.1 Composición de los RSU en México .....	7
Figura 3.2 Código de identificación de los plásticos.....	9
Figura 3.3 Monómero de polietileno tereftalato.....	10
Figura 3.4 Monómero de polietileno de alta densidad .....	10
Figura 3.5 Monómero de policloruro de vinilo .....	10
Figura 3.6 Monómero de polietileno de baja densidad .....	11
Figura 3.7 Monómero de polipropileno .....	11
Figura 3.8 Monómero de poliestireno .....	11
Figura 3.9 Ecosistemas marinos.....	12
Figura 4.1. Diagrama de desarrollo experimental .....	23
Figura 4.2. Tipos de microplásticos utilizados.....	24
Figura 4.3. Montaje de la experimentación (etapa 1).....	26
Figura 4.4. Equipo de absorción atómica.....	26
Figura 4.5. Equipos utilizados para la determinación de hidrocarburos. ....	27
Figura 4.6 Ubicación geográfica de la playa de Tuxpan, Veracruz .....	30
Figura 4.7. Delimitación del área de muestreo.....	30
Figura 4.8. Muestra la toma de la muestra. ....	31
Figura 4.9. Muestra la obtención de MP .....	32
Figura 4.10. Muestras de MP obtenidas por la técnica de flotación.....	33
Figura 4.11. Equipo de Espectrometría Infrarroja.....	33
Figura 4.12. Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X y Soxhlet .....	34
Figura 5.1. XPS survey de MP contaminado con Cd.....	38
Figura 5.2 Espectro de MP de laboratorio con presencia de Cd por XPS.....	39
Figura 5.3. XPS survey de MP contaminado con Pb .....	41
Figura 5.4 Espectro de MP de laboratorio con presencia de Pb por XPS .....	42
Figura 5.5 MP contaminados con combustóleo. ....	44
Figura 5.6 Modelos cinéticos para Cd.....	47
Figura 5.7 modelos cinéticos para combustóleo. ....	49
Figura 5.8. Clasificación de MP por color .....	51
Figura 5.9. Clasificación de MP por su morfología .....	51

Figura 5.10. Clasificación de MP por tipo de plástico .....	52
Figura 9.1. XPS survey de MP contaminado con Cd.....	67
Figura 9.2. XPS survey de MP contaminado con Pb.....	67
Figura 9.3 XPS de Cd en a) PEBD, b) PEAD.....	68
Figura 9.4 XPS de MP, identificando señales de N <sub>2</sub> .....	69

## 1 Introducción

Los plásticos son materiales de suma importancia y han alcanzado un rol primordial en diferentes aplicaciones, tales como industriales, comerciales, medicinales automotrices y tecnológicas. La producción anual de plásticos a nivel mundial aumentó dramáticamente de 1.5 millones de toneladas en la década de 1950 a aproximadamente 311 millones de toneladas en 2014 (Plastics Europe, 2015). En 2013, la Asociación Empresarial Europea Plastics Europe reportó una producción de 299 millones de toneladas, representando un crecimiento del 6.8 % con respecto al 2011 (Plastics Europe, 2014). El consumo de productos plásticos y su utilización en artículos de vida útil corta han ocasionado su acumulación como residuos. Los plásticos constituyen un 25% del volumen total de los RSU generados en México, de los cuales hasta un 15% no son tratados y terminan en cuerpos de agua (SEMARNAT, 2013). En 2014, se produjeron 5.5 millones de toneladas de productos plásticos en México (Cantera, 2015).

La liberación accidental de residuos plásticos ha originado su acumulación en el ambiente, donde se someten al transporte por viento y agua debido a su naturaleza ligera y duradera; uno de sus destinos son las costas. Los desechos plásticos hoy en día provocan efectos perjudiciales significativos en la biota marina (Moore, 2008), pues representan una amenaza para la vida silvestre cuando son ingeridos (Thompson *et al.*, 2004).

Los polímeros encontrados con más frecuencia en cuerpos de agua son: polipropileno (PP), polietileno de baja y de alta densidad (PE) y policloruro de vinilo (PVC). Alrededor del 18% de los desechos plásticos marinos encontrados en el ambiente oceánico se atribuye a la industria pesquera (Andrady, 2011).

La mayoría de los plásticos muestran una alta resistencia al envejecimiento y una degradación biológica mínima. Sin embargo, cuando se exponen estos polímeros a la radiación UVB de la luz solar, las propiedades oxidativas de la atmósfera y las propiedades hidrolíticas del agua de mar, se fragilizan y se fragmentan en pedazos cada vez más pequeños (Moore, 2008). Cuando esos gránulos o productos se degradan, se fragmentan y se dispersan, las piezas pueden convertirse en concentradores y transportadores de productos químicos tóxicos en el medio marino (Moore, 2003).

Dentro de la problemática generada por los residuos plásticos en entornos marinos y costeros, es de especial interés la relacionada con los microplásticos (MP), estos incluyen todos los fragmentos <5 mm y comprenden una mezcla heterogénea de piezas que varían en tamaño, forma, color, densidad específica y composición química (Andrady, 2011, Gutow *et al.*, 2013) y son un problema antropogénico en los océanos ya que por medio de las corrientes marinas se transportan de un lugar a otro; algunos son depositados en las playas y otros llegan

a tocar el fondo marino debido a que su densidad se ve alterada por la formación de biopelícula.

Los MP en el ambiente marino son capaces de adsorber contaminantes del agua de mar, ofreciendo un medio por el cual pueden ser ingeridos por invertebrados, peces, aves y tortugas, y entrar en la cadena alimentaria. Holmes, 2014, ha reportado la adsorción de compuestos orgánicos hidrófobos a la superficie del plástico, tales como bifenilos policlorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), además de una clase de productos químicos orgánicos hidrófobos (HOC por sus siglas en inglés) que se encuentran en todo el mundo en el agua de mar (Fries y Zarfl, 2012); también se ha encontrado adsorción de metales traza en plásticos suspendidos en agua de mar (Holmes *et al.*, 2014).

### **Hidrocarburos y metales en ambientes marinos y costeros**

Entre los contaminantes adsorbidos en microplásticos se encuentran los hidrocarburos y metales pesados. Los metales de mayor preocupación son cadmio, cromo, cobalto, plomo y níquel, ya que son cancerígenos (ATSDR, 2011). La adsorción de estos contaminantes en partículas es eficaz en concentraciones muy bajas (Bhattacharyya y Gupta, 2008), por lo cual puede haber una acumulación significativa en la superficie de microplásticos. Los complejos formados por metales traza y ligandos orgánicos estabilizan a los metales y permiten su conducción a través de la columna de agua (Holmes *et al.*, 2012), lo que favorece su contacto con los microplásticos. Sin embargo, cuando se adsorben sobre gránulos flotantes, el ciclo de estos elementos traza se altera, quedando atrapados en la superficie del material de adsorción.

Por su parte, los HAP e hidrocarburos totales del petróleo (HTP) pueden incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o adsorción dérmica. Como consecuencia de su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en sustancias de naturaleza lipídica, se acumulan en los organismos y en la materia orgánica de partículas y sedimentos, pudiendo permanecer así largos periodos, garantizando su biodisponibilidad (García, 2005). Estos contaminantes también son acumulados en la superficie de los microplásticos; Ríos en 2007, reportó una concentración de hasta 640 ng HAP/g de microplástico en Isla Guadalupe en México. Estos compuestos son difíciles de degradar provocando su acumulación en plantas, peces e invertebrados acuáticos y terrestres, incorporándose a la cadena alimenticia (Ríos *et al.*, 2007).

#### **1.1 Antecedentes**

El grupo de trabajo de Laboratorio de Tecnologías Sustentables de la UAM-A ha realizado estudios sobre la separación y caracterización de microplásticos en playas (Sánchez *et al.*, 2016), implementando algunas técnicas que se utilizaron en este proyecto. A continuación

(Tabla 1.1) se presentan investigaciones relacionadas con la adsorción de contaminantes en microplásticos presentes en ambientes marinos.

Tabla 1.1 Artículos relacionados con la adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos

Lugar	Estudio	Condiciones de trabajo	Resultados	Referencia
Pacífico Norte	Quantification of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch"	Se colectaron 9 muestras de macroplásticos (mayor de 5 mm) y 8 de microplástico (menos de 5 mm). Se realizaron análisis de IR y la técnica soxhlet	Las muestras de PE contenían hasta 2058 ng/g muestra de PBC y 399 ng/g muestra de HAP	(Rios <i>et al.</i> , 2010)
Inglaterra	Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment	Se realizaron soluciones con metales (Cu, Zn, Cd y Pb) a 5 mg/L, y se impregnaron pellets vírgenes para comparar concentraciones con muestras reales	La concentración en los pellets de muestras reales fue de 7.73, 288, 10.3 y 493 µg/g de Cu, Zn, Pb y Cd respectivamente.	(Holmes <i>et al.</i> , 2012)
Estados Unidos de América	Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments	Impregnación de PEBD por BPC (bifenilos policlorados) y HAP, con una concentración inicial de 150µg/L de fenantreno y 16µg/ de BPC	Se extrajo 5 y 2 ng/kg de pireno y 10 ng/kg de fenantreno en el polietileno, para el agua de mar se obtuvieron 7 y 8 ng/L de pireno, 8 y 10 ng/L para fenantreno	(Adams <i>et al.</i> , 2007)
Estados Unidos de América	Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment	Se identificaron muestras de microplásticos por IR, las muestras contenían BPC y HAP	Los contaminantes orgánicos persistentes (POP por sus siglas en inglés) fueron extraídos por Soxhlet, los BPC se analizaron por gases-masas. Las concentraciones obtenidas fueron, para BPC 0.02–0.15, y HAP 0.05–0.8 y ng/g muestra.	(Rios <i>et al.</i> , 2007)

En este proyecto se evaluó la adsorción de contaminantes en microplásticos a nivel laboratorio y con muestras reales obtenidas en una playa del Golfo de México, con la finalidad de generar información sobre la contaminación marina debida a los microplásticos que se tiene en México.

## 1.2 Justificación

Debido al aumento en la producción de materiales plásticos en el mundo se ha tenido un aumento en los residuos a lo largo del proceso de producción, transportación y disposición; la inadecuada forma de disponer de ellos, así como la actividad portuaria y turística, han hecho que terminen en cuerpos de agua (mares y océanos). Aunque la degradación de los plásticos en el ambiente es muy baja, en las condiciones a las que se encuentran en el agua de mar presentan alteraciones en su composición y llegan a ser fotodegradados: los plásticos comienzan a ser fragmentados, hasta llegar a clasificarse como microplásticos (Moore, 2008).

México es un país petrolero, por tanto, es común que se presenten derrames en mares y océanos. Así los microplásticos pueden presentar contaminantes como HTP y metales provenientes de actividades realizadas en cuerpos de aguas (relacionadas con la pesca, buques, y barcos de carga). La posible adsorción de estos contaminantes en los microplásticos aumenta su peligrosidad. Por ello, es importante evaluar la adsorción de estos contaminantes que se encuentran en las aguas marinas ya que los animales acuáticos y circundantes pueden ingerir microplásticos contaminados, y con ello los contaminantes se integran a la cadena trófica.

Este proyecto generó información acerca de la adsorción que se presenta en los plásticos por encontrarse expuestos a contaminantes en ambientes marinos.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Evaluar la adsorción de metales pesados e hidrocarburos en microplásticos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Evaluar la adsorción de plomo, cadmio y combustóleo en microplásticos a nivel laboratorio.
- Determinar la cinética de adsorción de plomo, cadmio y combustóleo en microplásticos.
- Evaluar la presencia de combustóleo en microplásticos de una playa del Golfo de México.

### 2.3 Hipótesis

Los microplásticos provenientes de la playa de estudio presentan contaminantes adsorbidos, tales como hidrocarburos y metales pesados

### 3 Marco teórico

En este capítulo se incluye información sobre la clasificación y composición de los residuos en México, como soporte de los datos que sustentan este proyecto. También se trata la temática de los residuos plásticos, su clasificación y su uso. Se abordan además las actividades que se realizan en el Golfo de México (petrolera, portuaria y turística); así como los tipos de adsorción y los contaminantes que se evalúan en este proyecto.

#### 3.1 Residuos en México

Como resultado de las diferentes actividades que desarrollan las sociedades, se generan desechos sólidos, líquidos o gaseosos que pueden tener efectos negativos sobre el ambiente y la salud humana. Entre ellos, los residuos sólidos son importantes porque pueden tener efectos tóxicos y frecuentemente se depositan en lugares donde la población puede estar expuesta: calles, orillas de caminos, barrancas y cuerpos de agua. Los residuos sólidos se clasifican según su fuente de generación y sus características, en tres grupos que se describen a continuación (LGPGIR, 2015).

**Residuos sólidos urbanos (RSU)** son los que se generan en las casas habitación como resultado de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas o los que provienen también de cualquier otra actividad que se desarrolla dentro de los establecimientos o en la vía pública.

**Residuos peligrosos (RP)** son aquellos que poseen alguna de las características CRETIB (corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad o agentes biológico-infecciosos) que les confieran peligrosidad, así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados al ser transferidos a otro sitio.

**Residuos de manejo especial (RME)** son aquellos generados en los procesos productivos que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos o como residuos sólidos urbanos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos.

##### 3.1.1 Residuos sólidos urbanos

El desarrollo económico y la industrialización han llevado al aumento del consumo, esto ha impactado significativamente el volumen y la composición de los residuos producidos por las sociedades. La generación de RSU se establece con respecto al nivel geográfico, en el caso de México para el 2011 se tuvo una generación aproximada de 41 millones de toneladas, entre los principales residuos reportados estuvieron: residuos de comida, papel-cartón y plástico como se muestra en la Figura 3.1.

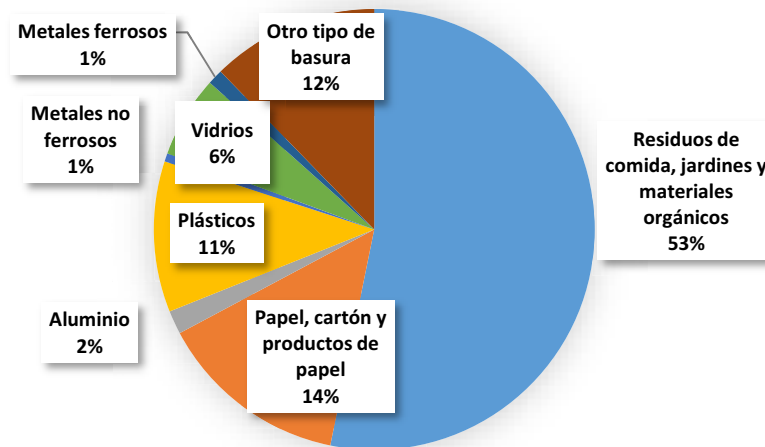


Figura 3.1 Composición de los RSU en México. Modificada de SEMARNAT, 2012

Las consecuencias ambientales de la inadecuada disposición de los residuos pueden ser negativas para la salud de las personas y de los ecosistemas. Estos residuos con el paso del tiempo se van fragmentando y llegan a ser ingeridos por organismos acuáticos y aves.

### 3.1.2 Residuos plásticos

El estilo de vida que se tiene actualmente y la diversa funcionalidad han hecho que los plásticos sean utilizados con mayor frecuencia y en mayor cantidad, haciendo con esto que los plásticos representen un problema en el tema de residuos, ya que la vida útil de muchas de sus aplicaciones es corta.

Actualmente se cuenta con técnicas sofisticadas para reciclar y valorizar los plásticos, pero en América Latina su implementación es limitada debido a las etapas que se deben seguir para dar un tratamiento a los plásticos post-consumo, iniciando con la participación de los consumidores, la correcta separación, el acopio y los altos costos de inversión para llevar a cabo el reciclaje de los plásticos. Por otro lado, se han desarrollado tratamientos térmicos para la valorización de los residuos, tales como incineración, gasificación y pirolisis, que pretenden reducir el volumen de los residuos. La incineración es el tratamiento que ha tenido mayor implementación debido a que es un proceso con fines de reducción de volumen sin importar la recuperación energética, mientras los otros dos casos lo importante es la recuperación de energía a través de un proceso térmico y por ello su inversión es mayor (Sanderson, 2014).

Por lo anterior, lo más común en México es que la mayoría de los plásticos ocupen un lugar en los rellenos sanitarios o terminen en tiraderos no controlados, permitiendo que haya transporte de contaminantes que se adhieren a su superficie (Rios *et al.*, 2007).

## 3.2 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de varias moléculas unidas por enlaces covalentes. Las moléculas que se combinan para formar los polímeros se denominan monómeros y las reacciones a través de las cuales éstos se obtienen se conocen como reacciones de polimerización.

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten (monómero), mientras que los naturales o biopolímeros (como la celulosa, el ADN o las proteínas) presentan estructuras mucho más complejas (Beltrán y Marcilla, 2012).

### 3.2.1 Clasificación de polímeros

Existen diferentes criterios para clasificar a los polímeros, en este apartado se enlistan los principales.

- **Método de síntesis:** en la *polimerización por adición*, los polímeros se producen por una reacción en cadena que añade nuevas unidades monoméricas a la molécula a través de enlaces dobles o triples en el monómero. Por otro lado, en la *polimerización por condensación*, estos polímeros se producen por una reacción entre unidades monoméricas de la cadena en crecimiento liberando una molécula pequeña, a menudo agua (Padsalgikar, 2017).
- **Comportamiento térmico:** los *termoplásticos*, son polímeros lineales, reciclables, se fabrican y emplean en cantidades muy grandes, tienen un buen conjunto de propiedades mecánicas, son fáciles de procesar y bastante económicos; los más frecuentes son PE, PP, PS y PVC. Los *termoestables*, son polímeros reticulados con alta resistencia térmica que se caracterizan por tener alta resistencia química, rigidez, dureza superficial, el reciclaje de estos polímeros no puede ser por medios físicos debido a su forma de producción. Los *elastómeros*, son polímeros intermedios (lineales con enlaces cruzados), tienen la capacidad de deformarse elásticamente pero no permanentemente (cauchos) (Beltrán y Marcilla, 2012).
- **Origen:** los *naturales*, son polímeros que están presentes en la naturaleza, como las proteínas y la celulosa. Los *biobasados*, son obtenidos por la transformación química de los polímeros naturales, sin que se destruya su naturaleza macromolecular. Los *sintéticos*, son obtenidos a partir de combustibles fósiles y gas natural, los más comunes son el PE, PET y el PVC (Chang, 2002).

### 3.3 Plásticos

Los plásticos son compuestos orgánicos de alto peso molecular que contienen en su estructura polímeros y aditivos; son fáciles de moldear y toman forma sólida.

Hasta antes del siglo XIX la utilización de los plásticos naturales era conocida, pero fue a partir de la revolución industrial cuando la demanda del plástico creció de forma considerable, debido al rápido aumento de la población y al incremento del estándar de vida. El uso del plástico desplazó al metal, las fibras naturales, la madera, y se constituyó como un bien alternativo más económico (Góngora, 2014).

Los plásticos pueden clasificarse de acuerdo a su uso. Los *de ingeniería* se caracterizan por poseer unas propiedades mecánicas buenas y temperaturas de fusión superiores a los 200 °C, por la presencia de anillos bencénicos en su estructura, por lo general resultan más caros y más difíciles de procesar. Por otro lado, los *commodities* son plásticos de uso cotidiano, que se caracterizan por ser económicos y de consumo masivo. Son identificados con códigos numéricos del 1-6, como se muestra en la Figura 3.2 (Beltrán y Marcilla, 2012).



Figura 3.2 Código de identificación de los plásticos (Aristegui, 2016).

#### 3.3.1 Plásticos commodities

Estos plásticos se caracterizan por ser los más utilizados. Sus principales características se describen a continuación.

**PET- Polietileno Tereftalato:** es transparente, presenta alta resistencia al impacto y al ataque químico. Se utiliza en botellas ya que es impermeable a los gases, también es utilizado en textiles como poliéster (ver Figura 3.3). Su código numérico de identificación es 1 (Freinkel, 2012).

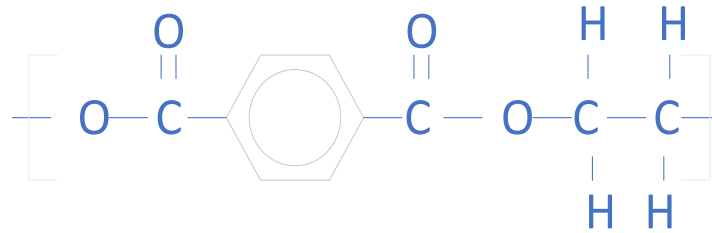


Figura 3.3 Monómero de polietileno tereftalato

**PEAD-Polietileno de Alta Densidad:** presenta buena resistencia mecánica, es rígido. Este plástico es utilizado para fabricar botellas de detergentes, lácteos, persianas, entre otras aplicaciones. Le corresponde el número 2 en el código de identificación y su monómero se muestra en la figura 3.4 (Freinkel, 2012).

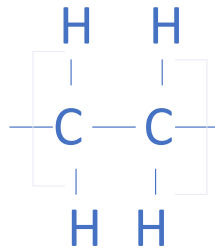


Figura 3.4 Monómero de polietileno de alta densidad

**PVC-Policloruro de Vinilo:** es muy resistente y duro, aunque puede volverse flexible mediante la adición de plastificantes, presenta resistencia térmica. Tiene usos muy variados como impermeables, salvavidas, recubrimiento para cables, tubería para agua y mangueras, entre otros. El PVC se identifica con el número 3 y su monómero es el cloruro de vinilo (Figura 3.5) (Freinkel, 2012).

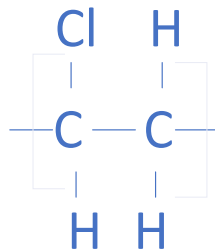


Figura 3.5 Monómero de policloruro de vinilo

**PEBD-Polietileno de Baja Densidad:** es resistente, flexible, muy ligero. Se usa en las bolsas de supermercado y las películas plásticas que se utilizan en la fabricación de Tetrapak®. Este

plástico se identifica en el código con el número 4 y su monómero se muestra en la Figura 3.6 (Freinkel, 2012).

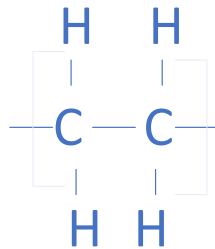


Figura 3.6 Monómero de polietileno de baja densidad

**PP-Polipropileno:** es resistente térmicamente, puede ser manipulado con más facilidad que los otros, su alto punto de fusión lo hace más versátil. Se usa en algunas bolsas, tapas de botella, recipientes para comida e industria automotriz, entre otras. En la Figura 3.7 se muestra el monómero de este plástico, que se identifica con el número 5 (Freinkel, 2012).

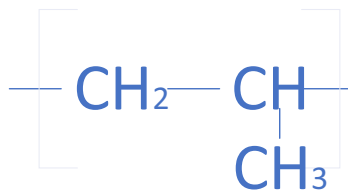


Figura 3.7 Monómero de polipropileno

**PS-Poliestireno:** este plástico presenta diferentes propiedades dependiendo la forma en la que se produzca, puede ser expandido (unicel), cristal o de alto impacto. Tiene en su estructura anillos bencénicos como se muestra en la Figura 3.8. Al igual que otros plásticos su uso es muy variado, se usa como aislante, fabricación de ganchos para ropa, en aparatos electrónicos. Este plástico se identifica con el número 6 (Freinkel, 2012).

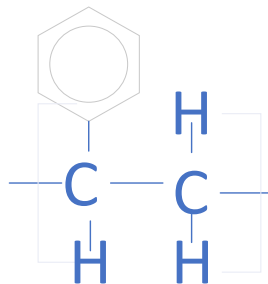


Figura 3.8 Monómero de poliestireno

### 3.4 Ecosistemas marinos

La mayor parte de la superficie del planeta Tierra está cubierta por océanos y mares (70.8 %). El mar posee una enorme diversidad de regiones, ecosistemas, plantas, animales, microorganismos, genes y moléculas orgánicas. Los ecosistemas marinos se clasifican relacionándolos con las zonas de vida: pelágicos (asociados a las masas de agua), bentónicos (asociados a los fondos marinos) y los biotopos (de fondos y litorales arenosos o rocosos) (Lara *et al.*, 2008) (Figura 3.9). Por otro lado, hay cuatro elementos primordiales que conforman el océano: fondo marino, sedimentos, agua, biota y playa.

- Fondo marino: también conocido como plataforma continental, se ha definido como el área que se extiende de la línea baja de la marea al inicio del talud que cae rápidamente a casi 200 m de profundidad.
- Sedimentos: grandes trozos de roca, piedras, gravas, arenas gruesas, polvos, precoloides y coloides que son llevados mar adentro y se caracterizan por su acumulación.
- Agua: está formada en un 96.5 por ciento de agua y 3.5 por ciento de sales disueltas, también están disueltos los gases que se encuentran en la atmósfera (Cifuentes *et al.*, 1997).
- Biota: es muy heterogénea, ya que se pueden encontrar: esponjas, algas, macroalgas, peces, celenterados, equinodermos, quimiosintéticos, entre otros (Lara *et al.*, 2008).
- Playa: sedimentos de erosión acumulados en un área determinada (fundamentalmente arena).

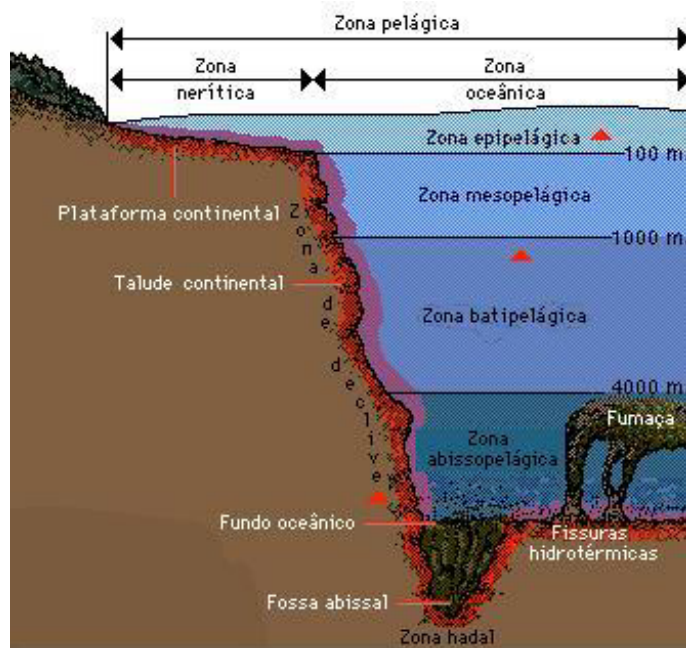


Figura 3.9 Ecosistemas marinos (Quinta, 2013)

La costa es un ámbito geológico, ecológico, biológico y socioeconómico único, de gran importancia para numerosas formas de vida incluido al hombre, hoy en día es una zona de gran importancia económica por sus recursos pesqueros, energéticos, potenciales turísticos, industriales y urbanos (INECOL, n.d.). La zona costera ha cambiado durante la evolución del océano. Esto se explica porque los continentes se han elevado haciendo que la costa emerja y que la línea de costa se desplace hacia el mar. Este desplazamiento puede ser provocado por la actividad tectónica o por la acumulación de los materiales sedimentarios que son acarreados por el mar hacia la costa.

El agua de los océanos ha sido, por la dinámica de sus movimientos (olas, corrientes y mareas) y en menor escala por su acción química, la principal responsable del modelado de las costas. El viento es otro de los factores que ha hecho cambiar más la fisonomía de las costas. Así, al soplar desde mar adentro hacia tierra, y a la inversa, provoca alteraciones en el nivel del agua. El viento se fortalece en épocas de ciclones y tifones. Los cambios en el perfil de las costas ocurren como consecuencia del golpe directo de las olas, que ejercen una fuerza muy grande, especialmente durante los fuertes temporales. A esta fuerza se suma la presión generada por el aire comprimido que va por delante de la ola (Cifuentes *et al.*, 1997).

#### 3.4.1 Ecosistemas marinos en México

La ubicación geográfica de México explica su diversidad biológica y ecosistémica. La amplia gama de recursos y ecosistemas marinos con los que cuenta, en términos de litorales y superficie marina (Lara *et al.*, 2008). México tiene una mayor extensión oceánica (65%) que terrestre (35%); el área oceánica está distribuida en la región del Pacífico mexicano, los golfos de California y Tehuantepec, y en el Atlántico con el Golfo de México y el Mar Caribe.

En México se pueden encontrar ecosistemas como: humedales costeros, lagunas costeras, zonas rocosas, manglares, arrecifes, praderas y bosques de algas, praderas de pastos marinos, montañas submarinas, cañones submarinos y ventilas hidrotermales. En todos ellos se llevan a cabo importantes procesos ecológicos vitales para muchas especies de plantas y animales: funcionan como zonas de alimentación, reproducción, refugio y crianza (CONABIO, n.d.).

En México, en la mayoría de estos ecosistemas marinos habitan un gran número de organismos. Se pueden encontrar más de 300 especies de medusas, corales y anémonas; más de 4 mil especies de moluscos como pulpos, caracoles y almejas; más de 5 mil especies de crustáceos como los camarones, cangrejos, jaibas y langostas. Alrededor de 2 500 especies de peces, tiburones y rayas; alrededor de 50 especies de mamíferos marinos y un total de 11 especies de tortugas y cocodrilos. Los ecosistemas marinos son una de las principales fuentes de alimentación para el ser humano (CONABIO, n.d.).

### 3.4.2 Zona costera de Veracruz

El Golfo de México es una frontera internacional de México, Estados Unidos y Cuba, cinco estados mexicanos bordean el Golfo, Tamaulipas, Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán, lo que representa cerca de 3 200 km de costa, en esta área se produce más del 80% del petróleo y más de 95% del gas natural mexicano (Lara *et al.*, 2008). En el Golfo existen 228 especies de aves, de las cuales 51 (22.3%) son marinas, 114 (50%) acuáticas y 63 (27.7%) terrestres. En el Golfo se ha registrado la presencia de 29 especies de mamíferos marinos: 28 de cetáceos (ballenas y delfines) y una especie de sirenio (manatí). México se distingue por compartir el hábitat de 10 de las 11 especies de tortugas marinas que existen en la actualidad.

Veracruz es el estado con la mayor costa en el Golfo de México, cubriendo aproximadamente el 72.2% del estado. Se encuentra en la costa suroeste del golfo, el cual cuenta con patrones de temperatura, salinidad y velocidad de las corrientes a lo largo de toda la costa (Ortiz *et al.*, 2010).

Los ecosistemas de zona costera han representado un papel histórico y cultural primordial en el desarrollo y sostén de las sociedades del mundo, y Veracruz es un estado rico en el número y extensión de ellos. Entre tales ecosistemas se incluye a los denominados humedales, bosques de manglar, las praderas de pastos marinos y los arrecifes de coral, distribuidos en las costas frente a Tuxpan, la ciudad de Veracruz y Antón Lizardo. Estos ecosistemas, que son muy cambiantes, con gran biodiversidad y altamente productivos, brindan importantes servicios ambientales al ser humano, ya que ayudan a mitigar inundaciones, controlan la erosión, retienen sedimentos, sustancias tóxicas y nutrientes, almacenan carbono y proveen servicios de transporte y recreación (Ortiz *et al.*, 2010).

El hecho de que el estado de Veracruz posea un amplio litoral costero posibilita que los asentamientos humanos que se encuentran en esta zona realicen actividades relacionadas con el aprovechamiento de los recursos costeros y marinos, como la pesca, turismo y la explotación de recursos energéticos. En la parte norte del estado se encuentra el puerto de Tuxpan, uno de los más importantes en las costas del Golfo de México, ya que es uno de los sitios donde pueden realizarse diversas actividades costeras como, la actividad pesquera, la transportación marítima y la actividad turística del lugar, así como hoteles, casas de verano y restaurantes.

### 3.5 Contaminación marina

La contaminación marina altera los ecosistemas, ocasionando la muerte de muchos organismos marinos y provocando la pérdida de biodiversidad.

Todo contaminante, ya sea en el aire o en la tierra tiende a terminar en el océano. Los contaminantes, generalmente se derivan de asentamientos humanos, usos e intervenciones de recursos, construcción, actividades agrícolas, desarrollos industriales, urbanización y turismo (Williams y Davis, 1995). Los contaminantes que entran a las aguas marinas pueden permanecer suspendidos en la columna de agua, ser incorporados a la biota acuática o depositados sobre el fondo e incorporarse en los sedimentos marinos (Beg *et al.*, 2001). La presencia de sedimentos contaminados en ambientes acuáticos es un hecho constatado a nivel mundial, sobre todo a partir de la segunda mitad del siglo XX (González, 2006).

### 3.5.1 Contaminación marina por descarga de aguas residuales

Se definen como aguas residuales aquellas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas (NOM-001-SEMARNAT, 1998). Estas corrientes se caracterizan por tener una alta carga de materia orgánica que contribuye al crecimiento de bacterias y virus patógenos que causan enfermedades.

La contaminación del mar por aguas residuales se debe a los vertidos incontrolados por industrias y submarinos que vierten aguas residuales domésticas, y se mezclan con aguas residuales municipales, aumentando la carga contaminante y el nivel de toxicidad (González *et al.*, 2006).

Además de la presencia de metales, las aguas residuales presentan generalmente una alta carga orgánica y pueden contener patógenos. El Golfo de México presenta contaminación bacteriológica ya que existe descarga de aguas residuales urbanas sin tratamiento, estas provienen de las ciudades costeras de Tamaulipas, Veracruz y Campeche (Beltrán *et al.*, 2005).

### 3.5.2 Contaminación por hidrocarburos

Las refinerías de petróleo en las costas son otro riesgo de contaminación continua, millones de galones de petróleo crudo y sus fracciones se procesan y almacenan ahí para producir una variedad de combustibles, lubricantes y solventes. La contaminación por petróleo puede darse en la extracción, refinación, derrame, descargas y/o transporte del mismo (Beltrán *et al.*, 2005). Esto puede ocurrir a través de fugas, derrames, roturas, entre otras. El agua se utiliza durante el proceso e inevitablemente se contamina con aceite y derivados (Shahidul y Tanaka, 2004).

Hay evidencias de que la contaminación por petróleo presenta serios efectos sobre el ecosistema acuático y los organismos, alterando su metabolismo y provocando su muerte después de pocas horas de contacto con este contaminante (Yamamoto *et al.*, 2003).

El petróleo crudo es utilizado en la fabricación de productos que eventualmente se convierten en contaminantes del ambiente. Debido a la gran cantidad de compuestos presentes tanto en el petróleo crudo como en diversos productos derivados de él, no resulta práctico medir cada uno por separado. Medir el total de hidrocarburos totales del petróleo (HTP) resulta más útil y conveniente. Los HTP son una mezcla de químicos, pero principalmente de químicos que contienen hidrógeno y carbono en su estructura, los cuales son llamados hidrocarburos (ATSDR, 2011).

Algunos compuestos de los HTP pueden perjudicar al sistema nervioso, produciendo dolores de cabeza y mareo, estas sustancias pueden entrar al ambiente a raíz de accidentes, de liberaciones industriales, o como subproductos de uso comercial o privado. Ciertas fracciones de los HTP flotarán en el agua y formarán una capa superficial, otras fracciones de los HTP se depositarán en los sedimentos del fondo (US EPA, 2016).

En un estudio realizado en isla Robinson Crusoe, Chile, se analizó agua de mar para verificar la presencia de HAP en la superficie del mar, y obtuvieron valores desde 0.1 µg/L hasta 2.77 µg/L (Bonert *et al.*, 2006). Por otro lado, en Costa Rica también realizaron estudios en agua de mar detectando concentraciones desde 0.08 µg/L hasta 5.91 µg /L (Acuña *et al.*, 2004).

### 3.5.3 Contaminación por metales pesados

Los metales pesados son subproductos de muchos procesos industriales, se incorporan al ambiente marino por efluentes y descarga de residuos. La contaminación por metales es común en los puertos, una de las mayores fuentes de metales traza son las pinturas antiincrustantes con bases metálicas, que se incorporan al ambiente marino a través del deterioro y consiguiente difusión (Almeida *et al.*, 2007). Las pinturas antiincrustantes más modernas contienen un pigmento biocida y se aplican a los cascos de las embarcaciones y otras estructuras fijadas a ellos para evitar y ralentizar el proceso de bioincrustación (Claisse y Alzieu, 1993).

Los metales pesados son elementos no degradables que pueden ser peligrosos para los organismos vivos, pues tienen la capacidad para unirse a cadenas de carbono, por ello se bioacumulan en organismos marinos (Goldberg, 1995).

Las partículas presentes en aguas residuales provocan un enriquecimiento de metales en la carga de sólidos suspendidos, los principales metales encontrados son, cromo con 240 mg/L,

cobre 700 mg/L, plomo 400 mg/L y cadmio 10 mg/L, esto sólo en aguas de desecho doméstico en la región del gran caribe (Beltrán *et al.*, 2005).

Se sabe que los metales pesados causan un aumento en la permeabilidad de la membrana celular en el fitoplancton y otras algas marinas, lo cual contribuye a la pérdida de constituyentes intracelulares. Kayser (1976) informó el cambio en la célula de fitoplancton como resultado de metales pesados, el cobre y mercurio modifican el tamaño de las células, con ello se concluyó que los metales inhiben la división celular en el fitoplancton y algunas especies de peces (Rochman *et al.*, 2013).

El cadmio, el plomo y el mercurio son inmunosupresores, estos metales, tienden a acumularse en el hígado de los mamíferos, las concentraciones presentes van de 100 a 400 µg/L, por lo anterior estos metales son una amenaza para los mamíferos marinos (Shahidul y Tanaka, 2004). Por otro lado, en la frontera México-Guatemala se realizó un estudio en la cuenca del río Grijalva donde se evaluó la presencia de algunos metales en agua y los resultados fueron los siguientes (µg /L): < 0.4 de Cd, <10-< 200 de Cr, <0.05-3.26 de Hg y <5-<190 de Pb (Laino *et al.*, 2015). En Chile también se han realizado estudios relacionados con la presencia de metales pesados en agua, en este estudio tomaron muestras a una profundidad de 5 m y los resultados fueron los siguientes (µg /L): 0.57 de Cd, 0.07 de Co, 28.07 de Cu y 2.19 de Pb (Ahumada *et al.*, 2011).

#### 3.5.4 Contaminación por plásticos

Del plástico producido anualmente, el 33% es diseñado para no ser reutilizado, esto produce un problema de residuos por lo que muchos países optan por depositarlos en rellenos sanitarios o en tiraderos a cielo abierto, esto provoca la contaminación hacia el océano (Crawford y Quinn, 2017).

Los plásticos contribuyen con la parte más significativa de los depósitos de basura y desechos sólidos que se encuentran en cuerpos de agua, pues se vierten en grandes volúmenes en playas, lagos, canales de navegación. En el Mediterráneo noroccidental, los plásticos constituían la mayor parte de los desechos, con un promedio de 77% (Goldberg, 1995), haciendo una comparación con el año 2012 se tiene como dato que la proporción de los plásticos en los océanos es del 90% del total de los residuos (Jambeck *et al.*, 2015).

El destino final de los materiales plásticos generalmente involucra el entierro en sedimentos, son prácticamente indestructibles y acumulan revestimientos y se hunden en el fondo donde actúan como una partición que inhibe la transferencia de nutrientes y gases entre el agua y los sedimentos (González *et al.*, 2006).

Ocean Conservancy ha realizado diversos trabajos de limpieza en algunos países del mundo, con ello cuantifica y clasifica los residuos encontrados con mayor frecuencia, entre ellos están: colillas de cigarro, botellas y tapas de plástico, envolturas de comida, bolsas plásticas, popote, botellas de vidrio, contenedores de espuma. En un estudio que se realizó en 2017 se tiene reporte que en México se colectaron 619,817 residuos plásticos, esto en 205 km (Ocean Conservancy, 2017).

Varios autores han realizado estudios para calcular la cantidad de residuos en algunas playas mexicanas, por ejemplo: Rosado, 2017, reporta hasta un 83% en masa de plásticos en un muestreo realizado en Tuxpan, Veracruz. Otro estudio realizado por Ocean Conservancy reporta hasta un 87% de residuos plásticos en la misma zona (Ocean Conservancy, 2017)

### 3.6 Microplásticos

Distintos autores han clasificado a los plásticos por su tamaño. En la Tabla 3.1 se muestra la clasificación utilizada por Blair y Quinn (Blair y Quinn, 2017).

Tabla 3.1. Clasificación de los plásticos por tamaño (Blair y Quinn, 2017)

Nombre	Tamaño
Macroplásticos	$\geq 25$ mm
Mesoplásticos	5-25 mm
Microplásticos	1-5 mm
Mini-microplásticos	1 $\mu$ m- 1 mm
Nanoplásticos	< 1 $\mu$ m

Los MP, que son fragmentos en el intervalo de 1 a 5 mm, han sido identificados como componentes ubicuos de los desechos marinos con una concentración de hasta 100 000 partículas/m<sup>3</sup> (Wright *et al.*, 2013). Esto es una amenaza para los organismos acuáticos por el tamaño similar a los sedimentos. Los MP también se consideran peligrosos por la adsorción de contaminantes orgánicos y metales que presentan (Rochman *et al.*, 2013). Estas partículas se introducen en los océanos por dos formas diferentes, una es la fabricación de plásticos en tamaño micro (primarios) y otra es la degradación de los plásticos (secundarios).

#### 3.6.1 Microplásticos primarios

Estos plásticos son fabricados en tamaño micro y son típicamente usados en limpiadores faciales, cosméticos, como medios de granallado, en medicina, limpiadores exfoliantes de

manos y faciales, estos tipos de microplásticos se conocen como *microbeads*, estos materiales han reemplazado a los ingredientes naturales usados tradicionalmente, incluyendo almendras molidas, avena y piedra pómez (Derraik, 2002).

Los microplásticos primarios también se han producido para su uso en procesos de abrasión (sandblast). Este proceso implica voladura de microplástico de acrílico, melamina o poliéster como depuradores en maquinaria, motores y cascos de barcos para eliminar el óxido y pintura, estos depuradores se usan repetidamente hasta que disminuyen de tamaño y su poder de corte se pierde, a menudo se contaminan con metales pesados como cadmio, cromo y plomo (Derraik, 2002).

Bajo las definiciones de tamaño, la producción de plástico virgen (en pellets) también entra en esta categoría. Generalmente los microplásticos primarios presentan formas definidas o fibrosas, mientras que los microplásticos secundarios suelen presentar formas aleatorias.

### 3.6.2 Microplásticos secundarios

Los microplásticos secundarios describen diminutos fragmentos de plástico derivados a partir de la descomposición de residuos plásticos más grandes, tanto en el mar como en tierra (Thompson *et al.*, 2004). Con el tiempo, una culminación de procesos físicos, biológicos y químicos pueden reducir la integridad estructural de los desechos de plástico, lo que resulta en la fragmentación; debido al ambiente al que están sometidos, lo cual conlleva a una degradación de los plásticos y tiene como resultado la formación de microplásticos, estos son piezas irregulares que comúnmente provienen de bolsas, botellas, redes, juguetes, y otros productos (Ivar do Sul y Costa, 2013).

Cuando los plásticos se encuentran en el mar están expuestos a la luz solar y esta puede provocar fotodegradación y con ello causa la oxidación de la matriz del polímero (Andrady, 2011). El desarrollo de plásticos biodegradables se ve a menudo como reemplazo viable para plásticos tradicionales. Sin embargo, ellos también puede ser una fuente de microplásticos (Thompson *et al.*, 2004). Los plásticos biodegradables son típicamente compuestos de polímeros sintéticos y almidón, aceites vegetales o productos químicos especializados diseñados para acelerar los tiempos de degradación, si se eliminan adecuadamente, se descompondrán en plantas de compostaje bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y aireación (Moore, 2008).

### 3.6.3 Adsorción de contaminantes en microplásticos

Los mecanismos de adsorción en los plásticos pueden ser muy variados y actualmente no han sido muy estudiados, en este apartado se abordan los tipos de sorción que se puede presentar en los plásticos.

## Mecanismos de sorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases. Puede ocurrir en cualquier tipo de interfase; líquido-sólido, sólido-gas, o líquido-gas (Moreno *et al.*, 2011).

- **Adsorción física (fisisorción):** se presenta cuando un adsorbato está unido al adsorbente por fuerzas de Van der Waals (fuerzas débiles), la energía que se libera es aproximadamente de 20 kJ/mol, también se pueden adsorber muchas capas de adsorbato, al aumentar la concentración aumenta la cantidad adsorbida y el adsorbato conserva su identidad química.
- **Adsorción química (quimisorción):** es la unión entre el adsorbato y el adsorbente que está dada por la formación de enlaces covalentes. Por lo que la energía liberada es mucho mayor que en la fisisorción, que es alrededor de 200 kJ/mol. En este caso solamente se puede adsorber una capa, así que cuando ya se han formado todos los enlaces covalentes posibles la superficie del adsorbente se satura, aquí el adsorbato puede perder su identidad.

Los mecanismos de adsorción en los plásticos pueden ser muy variados y complejos, y siguen siendo relativamente inexplorados. El proceso de intemperismo parece ser más importante en el proceso de adsorción que el tipo de plástico (Holmes *et al.*, 2014).

El contacto de metales con los contenedores plásticos es un problema reportado comúnmente durante el almacenamiento de muestras o en experimentos que involucran estándares metálicos (Giusti *et al.*, 1994). El análisis de muestras compuestas de pellets de resina recolectados en una variedad de playas en el suroeste de Inglaterra, reveló concentraciones medibles de metales traza y, en algunos casos el enriquecimiento de metales con relación a las arenas locales (Ashton *et al.*, 2010).

No es claro el mecanismo por el cual los metales se asocian a los pellets, pero probablemente involucra la adsorción de iones al polímero y la adherencia de pequeñas partículas metálicas a la superficie del pellet. Además, la flotabilidad de los pellets asegura su exposición a concentraciones relativamente altas de metales y otros contaminantes en la microcapa superficial del mar (Wurl y Obbard, 2004). Los metales traza asociados con pellets plásticos en el ambiente marino son propensos a ser transportados a grandes distancias y están disponibles para su potencial ingesta por animales y aves que los confunden con alimento (Robards *et al.*, 1997).

Por otro lado, los HTP pueden ser liberados directamente al agua por escapes o derrames; ciertas fracciones de los HTP flotarán en el agua y formarán una capa superficial, de esta

forma estarán en contacto con los plásticos que se encuentran en la misma área. Otras fracciones de los HTP se depositarán en los sedimentos del fondo. Estos pueden representar un riesgo grave para la salud humana debido a su toxicidad, carcinogenicidad y mutagenicidad. Por lo tanto, los MP juegan un papel en la ecotoxicología acuática como vectores para estas sustancias tóxicas, aunque la biodisponibilidad de estos contaminantes por MP no se ha estudiado en detalle (Tang *et al.*, 2018).

### 3.7 Legislación relacionada con microplásticos

En México se cuenta con poca normatividad relacionada con los microplásticos, en este apartado se abordarán los acuerdos y normas con las que se cuenta tanto a nivel nacional e internacional.

#### 3.7.1 Nivel nacional

En México se tiene una Política Nacional de Mares y Costas en donde se promueven líneas de acción para tener un buen funcionamiento de la infraestructura sanitaria, tratamiento de aguas y la disposición de los residuos sólidos para garantizar la sustentabilidad de estas regiones (CIMARES, 2015).

Se cuenta con la norma mexicana NMX-AA-120-SCFI-2006. Que establece los requisitos y especificaciones de sustentabilidad de calidad de playas, en el Apéndice Normativo III se describe la técnica para evaluar los residuos sólidos marinos costeros aplicable al muestreo de microplásticos en playa para registrar y cuantificarlos (NMX-AA-120-SCFI, 2006).

#### 3.7.2 Nivel internacional

La Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA) desarrolló la estrategia de Honolulu y las 4 R's (reducir, reutilizar, reciclar y recuperar). Se trata de un marco global cuyo objetivo es reducir el impacto ambiental provocado por los desechos marinos de origen terrestre o marino (como desechos sólidos, cargas perdidas, objetos de pesca y barcos abandonados). También se promueve la aplicación de las 4 R's: reducir, reciclar, reutilizar y recuperar como acciones importantes para la gestión de los residuos (PNUMA, 2015). Con esto se pretende aumentar la conciencia pública respecto a la basura marina y particularmente en los microplásticos y aumentar las alianzas público-privadas para el manejo de basura marina, plásticos y microplásticos como parte de un tema de manejo integrado de residuos sólidos.

El Programa del Ambiente de las Naciones Unidas (UNEP por sus siglas en inglés), a través de la *Resolución 1/6: Marine plastic debris and microplastics*, emprendió un estudio sobre residuos plásticos marinos y MP, centrados en la identificación de las principales fuentes de desechos plásticos marinos y MP. En el informe se identificaron posibles medidas y mejores

técnicas disponibles y ambientales prácticas para prevenir la acumulación y minimizar el nivel de microplásticos en el medio marino. Se propone el desarrollo de planes de acción, cursos en línea de educación y sensibilización sobre basura marina; uno de los objetivos de este estudio es generar conciencia y dar educación acerca de la contaminación por plásticos y marina (UNEP, 2016)

Se tienen otros acuerdos internacionales como el Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques o el Anexo V de la Organización Marítima Internacional en 1973 (MARPOL), que prohíbe la descarga de basura de los buques. También el Protocolo de Londres en 1972 sobre la prevención de la contaminación marina el vertido de desechos y otros materiales al mar.

## 4 Metodología

Este proyecto se desarrolló en el Laboratorio de Tecnologías Sustentables (edificio W planta baja) de la UAM-Azcapotzalco, en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y el apoyo de la Escuela Militar de Ingenieros (EMI). El trabajo de campo se realizó en la playa de Tuxpan, Veracruz. La investigación constó de 3 etapas; en la primera se evaluó la concentración máxima de contaminante que es posible adsorber en cada tipo de microplástico, en pruebas de laboratorio. En la segunda se determinó la cinética de adsorción de los contaminantes en los microplásticos. Por último, se analizó la presencia y las concentraciones de contaminantes presentes en muestras reales de microplásticos. La Figura 4.1 muestra el diagrama de las etapas que se desarrollaron en el proyecto.

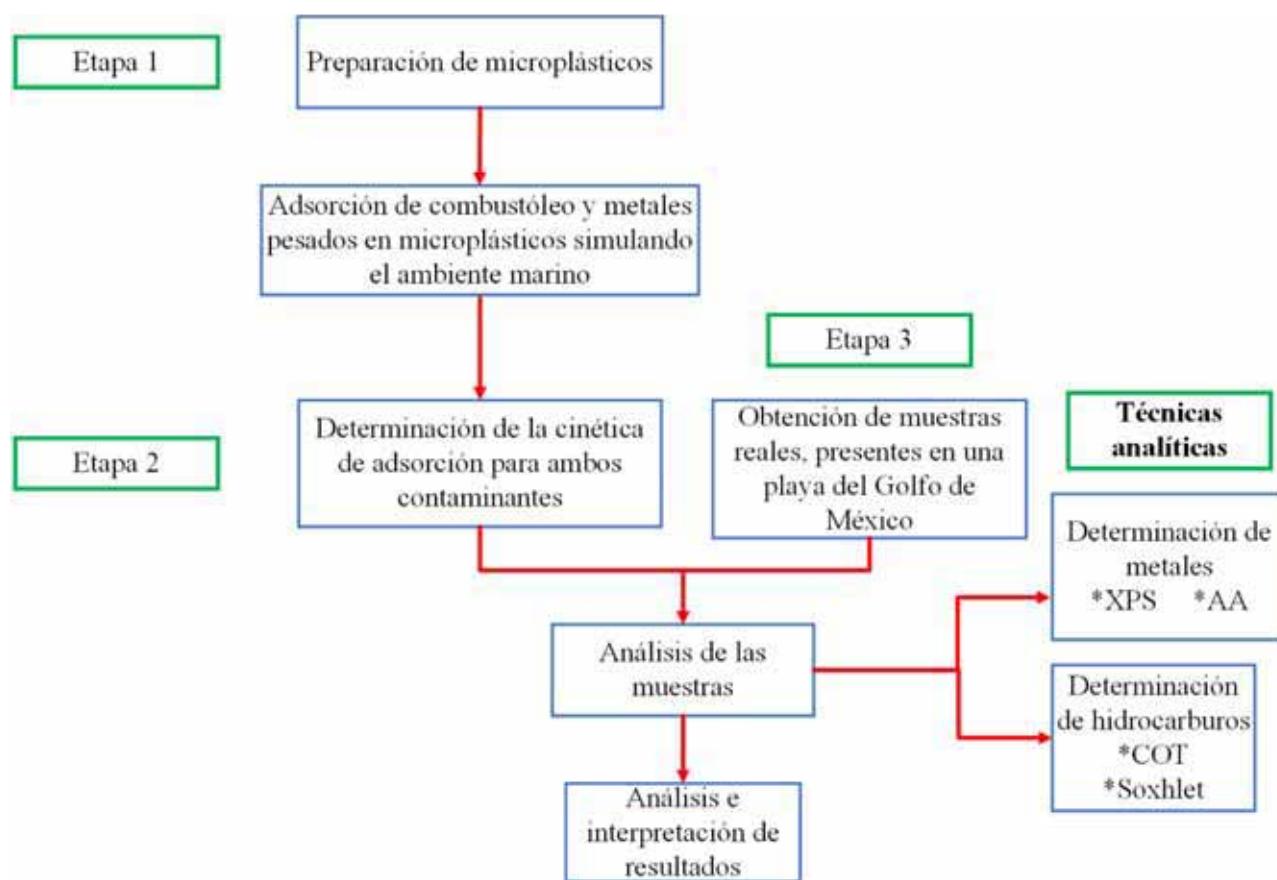


Figura 4.1. Diagrama de desarrollo experimental

## 4.1 Etapa 1. Adsorción de contaminantes en microplásticos

En esta etapa se evaluó la concentración de contaminantes (Pb, Cd y combustóleo) que es posible adsorber en diferentes tipos de microplásticos, en un tiempo de 7 días.

### 4.1.1 Preparación de microplásticos

Las muestras tratadas fueron: polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), polietileno de alta densidad (PEAD), y polietileno de baja densidad (PEBD), como se muestra en la Figura 4.2. Estos plásticos se obtuvieron de materiales nuevos: bolsa verde de grupo Wal-Mart, esferas de unice!, hule cristal, botellas de agua, envases de yogurt y bolsas transparentes, respectivamente. Los plásticos fueron cortados y se hicieron pasar por un tamiz del número 4 (menor a 4.75 mm), con lo que se garantiza que todas las muestras son microplásticos.

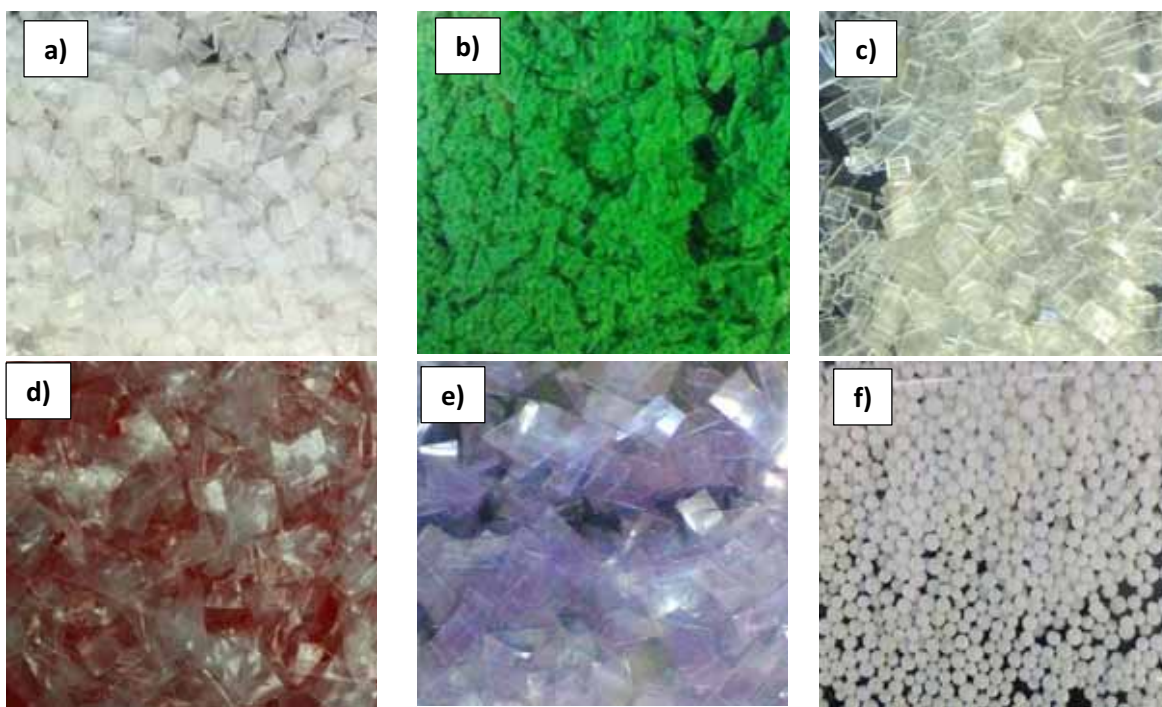


Figura 4.2. Tipos de microplásticos utilizados. a) PEAD, b) PP, c) PET, d) PEBD, e) PVC, f) PS

### 4.1.2 Evaluación de la adsorción de metales e hidrocarburos en microplásticos

Los microplásticos se pusieron en contacto, por separado, con agua de mar sintética, preparada siguiendo el método propuesto por Cifuentes (1997), las sales utilizadas se muestran en la Tabla 4.1 (la solución se afora a 1 L), para el caso de Pb la solución se realizó sólo con cloruro de sodio (NaCl). En el agua de mar sintética se agregaron sales que contienen los metales a analizar ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) o combustóleo según fuera el caso, con 5

diferentes niveles de concentración. Los plásticos se expusieron en la solución marina 24 h después de incorporar los contaminantes. La solución se analizó 7 días después de haber estado en contacto con los MP.

Tabla 4.1. Composición de agua marina sintética (Cifuentes *et al.*, 1997)

Compuesto	Masa (g)
Cloruro de sodio	24
Cloruro de magnesio	5
Sulfato neutro de sodio	4
Cloruro de calcio	1.1
Cloruro de potasio	0.7
Bicarbonato de sodio	0.2
Bromuro de sodio	0.096
Ácido bórico	0.026
Cloruro de estroncio	0.024
Fluoruro de sodio	0.003
Agua desionizada (L)	1

Las pruebas se realizaron en reactores de vidrio de 500 mL que contenían 150 mL de agua de mar sintética con el contaminante correspondiente y un 2% en masa de muestra de microplástico. Se llevó a cabo aireación a través de un tubo de vidrio (8 horas diarias de lunes a viernes) (Figura 4.3). Después de siete días se midió el volumen de la solución y en caso de presentar pérdidas se agregó agua de mar sintética para mantener el volumen constante, se separaron los plásticos y se evaluó la adsorción de cada contaminante en cada uno de los MP, mediante la determinación de la concentración remanente de ellos en el agua. Todas las pruebas se realizaron por triplicado. El diseño de experimentos se muestra en la Tabla 4.2

Tabla 4.2. Diseño de experimentos (etapa 1).

Contaminante	Concentración (mg/L)				
	150	50	5	0.5	0.05
Pb		✓	✓	✓	
Cd		✓	✓	✓	✓
Combustóleo	✓	✓	✓	✓	



Figura 4.3. Montaje de la experimentación (etapa 1)

La concentración remanente del metal en solución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, por el método de flama (Figura 4.4), y la masa adsorbida se determinó con un balance de materia con las concentraciones entre la solución inicial y la final determinada en cada muestreo (ecuación 1). El balance de masa se corroboró mediante el análisis de combustión en los plásticos.



Figura 4.4. Equipo de absorción atómica ubicado en el Laboratorio de Tecnologías Sustentables, UAM-A

En el experimento con hidrocarburos, la concentración en los plásticos se analizó por extracción soxhlet. Se trabajó con diclorometano como solvente (120 mL), el proceso se realizó por 4 h después del primer ciclo (Rios, 2010). La concentración en agua se midió a

través de un analizador de carbono orgánico total (COT) marca Tekmar Dohrmann-Apollo 9000 modelo DRB-200 (Figura 4.5). Para este contaminante se trabajó una concentración más alta (150 mg/L), a partir de una solución saturada de combustóleo, la cual se preparó con diferentes volúmenes (10, 20 y 30 mL) de combustóleo por separado en agua desionizada, se realizó agitación vigorosa (20 min por 3 días), después se analizó una alícuota de 25 mL por COT para conocer la concentración en solución. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Con base en los resultados obtenidos se decidió trabajar con 150 mg/L como la mayor concentración, ya que se asume es la máxima que puede disolverse en agua.

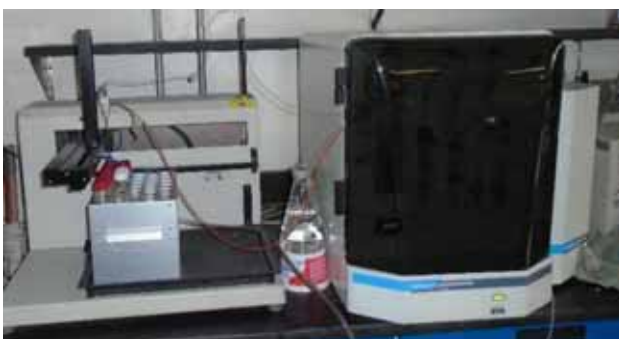


Figura 4.5. Equipos utilizados para la determinación de hidrocarburos. a) COT, b) soxhlet

Para obtener la concentración adsorbida de contaminante en los microplásticos se utilizó la ecuación 1.

$$q_e = \frac{V (C_o - C_e)}{M} \quad (1)$$

Donde:

$q_e$  = masa de contaminante adsorbida / masa de MP (mg/kg)

$V$  = volumen de solución (L)

$C_o$  = concentración inicial del contaminante en solución (mg/L)

$C_e$  = concentración del contaminante en el equilibrio en solución (mg/L)

$M$  = masa de MP (kg)

Para evaluar la confiabilidad de las técnicas utilizadas en el análisis de combustóleo se realizó un cálculo de recuperación del mismo con la ecuación 2. Este cálculo sólo se realizó para combustóleo ya que se utilizaron 2 técnicas; una para evaluar concentración en solución y otra para concentración en MP (COT y soxhlet respectivamente), mientras que para los metales sólo se analizó la concentración remanente en solución. Para los metales sólo se aplicó el balance de materia con resultados obtenidos del análisis de A.A, esto se realizó con los datos de concentración inicial y la remanente después de los 7 días del proceso de adsorción.

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{\text{masa}_{\text{remanente en solución}} + \text{masa}_{\text{adsorbida}}}{\text{masa}_{\text{inicial}}} * 100 \quad (2)$$

#### 4.2 Etapa 2. Determinación de la cinética de adsorción de los microplásticos

A partir de los resultados anteriores, se seleccionaron: 1) los 3 plásticos que presentaron la mayor adsorción, 2) la concentración que reportó valores más altos de adsorción y 3) el metal pesado que se adsorbió más, para tener 2 tipos de contaminantes, metal pesado y combustóleo.

Se prepararon soluciones salinas que contenían Cd y combustóleo por separado, en reactores de vidrio de 500 mL con 150 mL de agua marina sintética, se trabajó con una concentración de 5 mg/L y se utilizó PP, PS y PEBD, ya que con estas condiciones se obtuvieron valores mayores de adsorción en la etapa anterior. Después de tener listas las soluciones se tomaron 20 mL de muestra cada 3, 6, 12, 24, 48, 72, y 96 h para determinar la cinética de adsorción de metal pesado y combustóleo en los MP. Los resultados de adsorción de contaminantes se obtuvieron de forma similar que en la etapa anterior. Los experimentos se realizaron por triplicado. El diseño de experimentos se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Diseño de experimentos (etapa 2).

Contaminante	Tiempo de muestreo (h)						
	3	6	12	24	48	72	96
Metal	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Combustóleo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Los resultados se ajustaron a modelos de primer orden, segundo orden y a una isoterma de Langmuir, asumiendo la adsorción monocapa a una superficie homogénea. Las ecuaciones utilizadas se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Modelos usados para modelar la cinética de adsorción (Wang y Wang, 2018)

Modelo	Ecuación	Forma lineal	Gráfica
Primer orden	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t)$ $= \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3}t$	$\log(q_e - q_t)$ vs t
Segundo orden	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q}t$	$\frac{t}{q}$ vs t
Langmuir	$q_e = \frac{k_L C_e}{1 + \alpha_L C_e}$	$\frac{C_e}{q} = \frac{\alpha_L}{k_L} C_e + \frac{1}{k_L}$	$\frac{C_e}{q}$ vs $C_e$

Donde:

$k_1$  = constante cinética de primer orden (1/h)

$k_2$  = constante cinética de segundo orden (kg/mg·h)

$k_L$  = constante de Langmuir (L/kg)

t = tiempo (h)

$\alpha_L$  = constante de Langmuir (mg/L)

$C_e$  = concentración remanente (mg/L)

$q_e$  = concentración adsorbida en el equilibrio y al tiempo t (mg/ kg MP)

### 4.3 Etapa 3. Obtención de muestras reales de microplásticos

Los microplásticos reales se obtuvieron en dos muestreos realizados en Tuxpan, Veracruz (20°59'34.7"N 97°19'10.6"W), los días 2 y 3 de septiembre del 2017, a las 6:00 a.m (Figura 4.6).



Figura 4.6 Ubicación geográfica de la playa de Tuxpan, Veracruz

Se delimitaron 100 m de la playa siguiendo la NMX-AA-120-SCFI-2006 y tomando en cuenta los límites inferior y superior del mar (marea baja y línea de marea máxima respectivamente), en una zona con actividad media (comercio de ambulantes, turistas, circulación de vehículos). La longitud fue determinada con una cinta métrica e hilo. Para determinar la línea de muestreo, se consideró la línea de la pleamar (visualmente), como se observa en la Figura 4.7.



Figura 4.7. Delimitación del área de muestreo (línea de marea máxima).

Posteriormente se eligieron aleatoriamente cinco puntos de muestreo a lo largo de la línea de pleamar, los cuales fueron: 21, 42.5, 65, 49 y 92 m (para el día 2) y 50, 60, 73, 12 y 28 m (para el día 3). Una vez definidos los puntos a muestrear se procedió a recorrerlos para obtener las muestras, esto se realizó con un cilindro de PVC con 20 cm de diámetro y 5 cm

de profundidad. El cilindro fue enterrado en la arena, una vez lleno se cubrió con papel aluminio para evitar la contaminación y pérdida de muestra, se colocó una tabla en la parte inferior del cilindro y se obtuvo la muestra, ésta se colocó en bolsas resellables para su posterior análisis (Figura 4.8).



Figura 4.8. Muestra la toma de la muestra.

Las muestras de arena fueron pesadas y secadas a temperatura ambiente en el laboratorio. Posteriormente fueron tamizadas para obtener los microplásticos contenidos en la masa de arena, tamices de malla 4, 10 y 16 (Frias *et al.*, 2014), como se muestra en la Figura 4.9. Con ello, sólo se conservó lo que permaneció entre la malla 10 y 16, (muestras entre 1.18-4.75 mm).

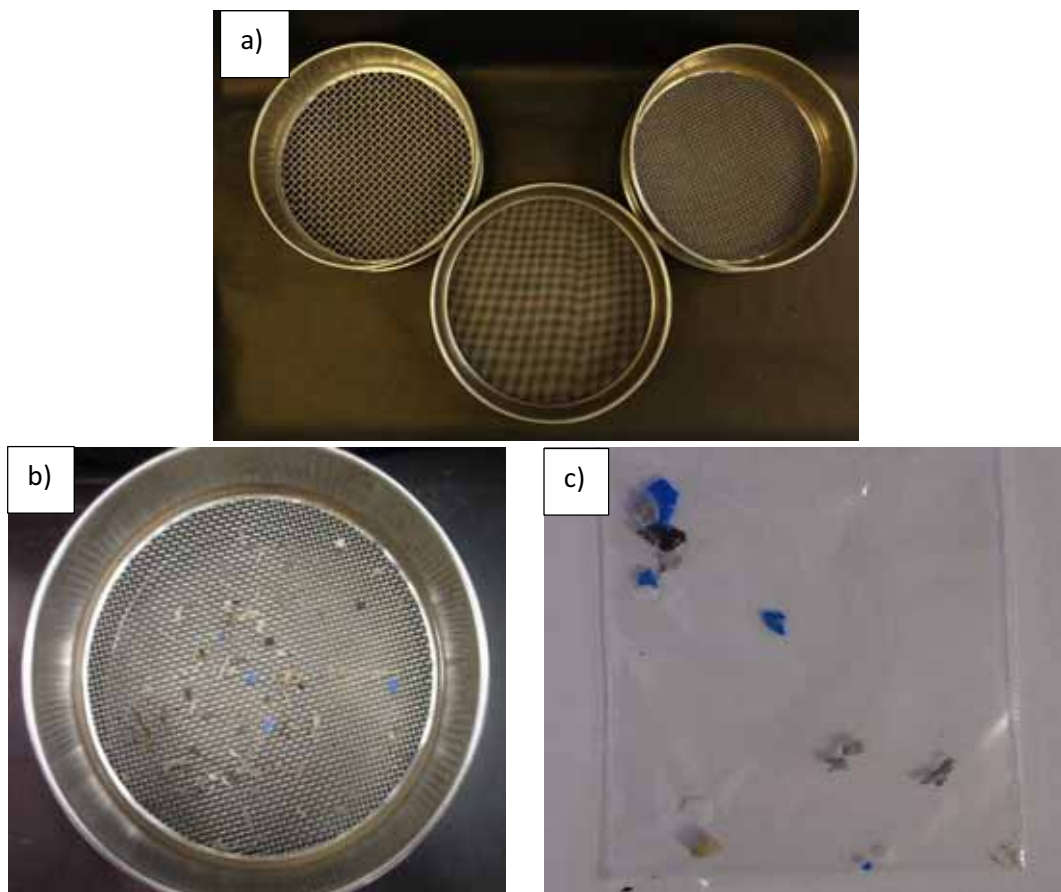


Figura 4.9. Muestra la obtención de MP, a) tamices utilizados para la separación, b) MP obtenidos, c) separación de MP

Una vez obtenidos los MP, se utilizó una solución de yoduro de sodio con densidad de 1.6 g/mL para separar la parte flotante de cualquier residuo marino mineral, las muestras de MP fueron puestas en la solución por separado (cada punto de muestreo), después se retiraron todos los MP y se secaron a temperatura ambiente; todos los MP encontrados fueron registrados y almacenados para su posterior análisis (Figura 4.10), con este análisis se garantizó que todas las muestras son plástico (Tabla 4.4).



Figura 4.10. Muestras de MP obtenidas por la técnica de flotación

Tabla 4.4. Densidad de plásticos (Andrady, 2017; Solís, 2005)

Tipo de plástico	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
PS expandido	0.019
PP	0.9
PEBD	0.91-0.925
PEAD	0.959-0.965
PVC	1.24-1.42
PET	1.29-1.4

Los microplásticos fueron clasificados en el laboratorio con base en su tamaño (1.18-4.75), forma (rígido, filamento, película, pellet y espumado), color y tipo de plástico con Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

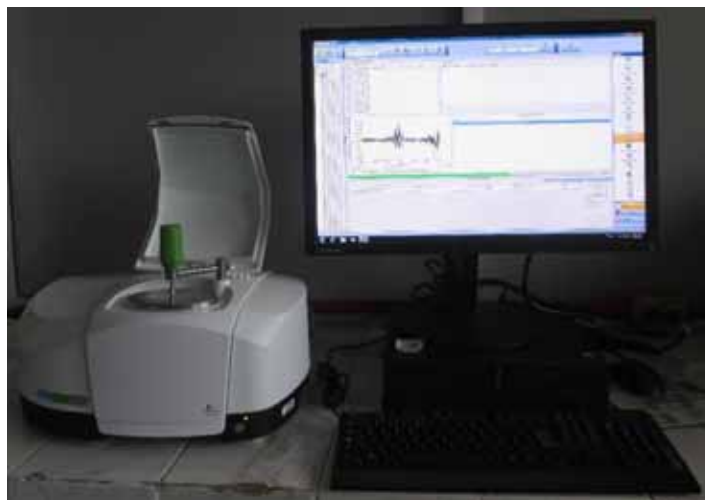


Figura 4.11. Equipo de Espectrometría Infrarroja, perteneciente al Escuela Militar de Ingenieros

Posteriormente se analizó la presencia de contaminantes metálicos presentes en la muestra de laboratorio por la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, (XPS) y la de hidrocarburos por extracción soxhlet en muestras de laboratorio y reales (Figura 4.12).

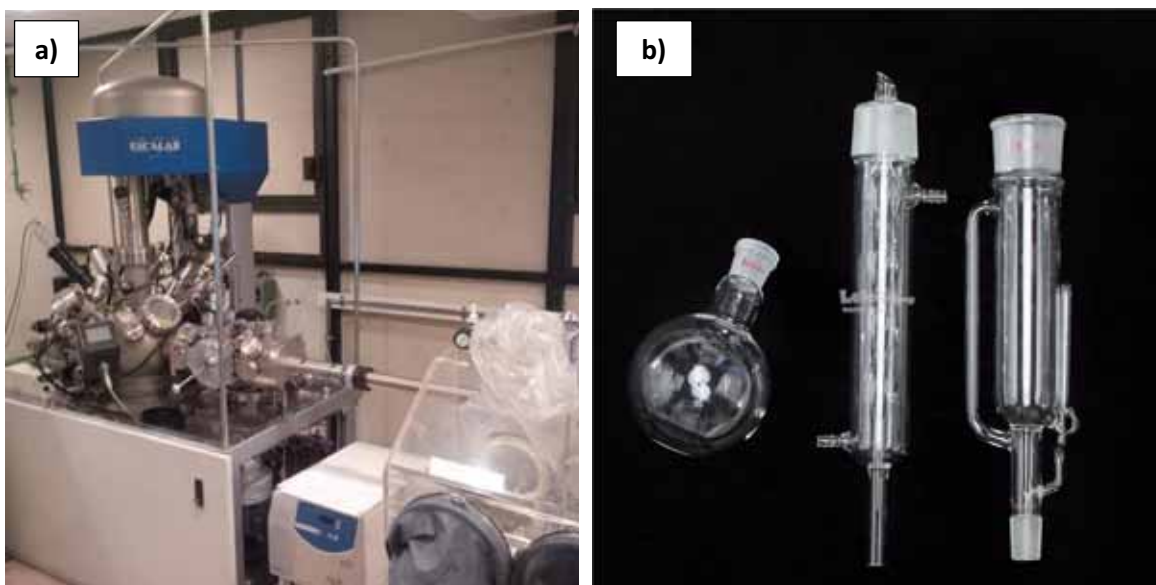


Figura 4.12. a) Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo-Sede. b) Soxhlet

Una vez obtenidos los MP, se realizaron cálculos para conocer la concentración de MP presentes en la masa seca de arena muestreada y el número de MP presentes por m<sup>3</sup>. Los cálculos se realizaron con las siguientes ecuaciones:

$$C_{MPss} = \frac{\# MP}{m_{SS}} \quad (4)$$

$$C_{MPv} = \frac{\# MP}{Volumen} \quad (5)$$

Donde:

$C_{MPss}$  = concentración de MP por masa de arena seca (# MP/kg)

$m_{SS}$  = masa de arena seca muestreada (kg)

$C_{MPv}$  = concentración de MP por volumen de arena muestreado (# MP/m<sup>3</sup>)

$Volumen = \pi r^2 h$  (m<sup>3</sup>) (r = 20 cm, h = 5 cm)

#### 4.4 Técnicas analíticas

Este proyecto se realizó con la implementación de diversas técnicas utilizadas a nivel laboratorio, las cuales se enlistan a continuación. En el presente estudio se utilizaron diversas técnicas de identificación y cuantificación de concentraciones de los contaminantes evaluados en la Tabla 8.4 se resumen las técnicas utilizadas para cada caso.

Tabla 4.5 Técnicas utilizadas por fase

Técnicas implementadas	Metales en solución	Combustóleo en solución	MP contaminados en laboratorio	MP reales
Absorción atómica (A.A)	✓			
Carbono orgánico total (COT)		✓		
Soxhlet			✓	✓
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)			✓	
Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)				✓

##### 4.4.1 Cuantificación de metales en agua

Para realizar los análisis de los metales se tomaron muestras de 30 mL de solución de cada reactor (para cada tipo de microplástico). Esta solución se analizó por AA utilizando el método de flama en el equipo Agilent Technologies. Modelo Agilent 50/55 ubicado en el Laboratorio de Tecnologías Sustentables, UAM-A.

Para el caso de Pb se presentaron algunos inconvenientes para realizar las mediciones de las concentraciones, esto se debe a que las sales presentes en el agua marina sintética provocaron interferencia en el análisis del metal mediante AA. De acuerdo con lo propuesto en el “cook book” del equipo de AA, para eliminar las interferencias se debe preparar una solución 0.1 N de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) con el volumen de la muestra, pero al utilizarla se obtuvo un resultado similar. Debido a lo anterior se decidió utilizar una solución que contenía sólo NaCl, ya que este método ya fue probado por Rosado en 2017 (Rosado *et al.*, 2017).

##### 4.4.2 Identificación de metales en microplásticos

Se tomaron 20 piezas de cada tipo de microplásticos (de la etapa 1 y 2), al azar. Después de ser pesados se realizaron análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, (XPS), en un equipo modelo Escalab 250, marca Thermo Fisher Scientific de Ultra alto vacío ( $2 \times 10^{-9}$  mbar), el equipo pertenece al Instituto Mexicano del Petróleo. Esta técnica es para estudiar la

adsorción de los metales de Cd y Pb a la concentración de 50 ppm en los 6 tipos de MP, ya que es una técnica superficial. Se realizaron los estudios a una concentración de 50 ppm, ya que es la mayor concentración en donde se probaron los dos metales Cd y Pb y además se quiso garantizar resultados de señales, debido a que ésta técnica no ha sido muy utilizada para este tipo de estudios.

#### 4.4.3 Cuantificación de combustóleo en agua

La concentración de hidrocarburos en agua se evaluó directamente tomando 25 mL de solución, a través de un analizador de carbono orgánico total (COT) marca Tekmar Dohrmann-Apollo 9000 modelo DRB-200 ubicado en el Laboratorio de Tecnologías Sustentables, UAM-A. Se montaron controles para evaluar la volatilidad analizando la concentración de combustóleo en reactores aireados y sin airear (por diferencia se obtuvo el valor de volatilidad) y, por otro lado, se cuantificó la fase libre del combustible en agua por destilación.

#### 4.4.4 Cuantificación de combustóleo en microplásticos

Se tomó 1 g de microplásticos para realizar una extracción soxhlet siguiendo el método utilizado por Ríos, 2010. Esta técnica fue utilizada para muestras reales y en su caso muestras de las etapas 1 y 2, si se encontraban diferencias significativas en los análisis realizados para muestras de agua.

#### 4.4.5 Clasificación de microplásticos

Se tomaron los MP de cada punto muestreado (de la etapa 3), y se realizaron análisis de Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), en un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum two, el equipo pertenece a la Escuela Militar de Ingenieros.

### 4.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion, versión XVI. Se realizó un análisis de varianza multifactorial (ANOVA), así como una prueba de múltiples intervalos tomando como variable de respuesta la adsorción de contaminante en los MP. El objetivo del análisis fue conocer las relaciones que existen entre los factores que interactúan en la adsorción de contaminantes en MP.

El análisis se realizó con los resultados de la etapa 1, los factores a analizar fueron: contaminante (Cd, Pb y combustóleo), concentración (150, 50, 5, 0.5, 0.05 mg/L) y el tipo de plástico (PS, PEAD, PET, PP, PEBD y PVC).

## 5 Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de los metales e hidrocarburos, en los microplásticos reales y trabajados en el laboratorio.

### 5.1 Adsorción de contaminantes en microplásticos

Se realizaron análisis con el equipo de absorción atómica (AA) para cuantificar la adsorción de contaminantes (metales) en solución y por balance de materia conocer la concentración del contaminante en los microplásticos, de los cuales se obtuvieron los resultados que se describen a continuación.

#### 5.1.1 Adsorción de cadmio

En la Tabla 5.1 se muestra la concentración adsorbida de Cd en los MP a las concentraciones de trabajo, estos resultados se obtuvieron al realizar el balance de materia.

Tabla 5.1. Concentración de Cd adsorbida

Tipo de plástico	50 mg/L		5 mg/L		0.5 mg/L		0.05 mg/L	
	mg Cd /kg MP	Desviación estándar	mg Cd /kg MP	Desviación estándar	mg Cd /kg MP	Desviación estándar	mg Cd /kg MP	Desviación estándar
PS	785.14	7.19	97.49	7.13	5.65	0.38	0.52	0.07
PEAD	350.31	1023.61	74.32	4.75	4.07	0.5	0.28	0.05
PET	270.61	22.58	79.52	5.52	5.18	0.42	0.38	0.05
PP	781.70	112.3	88.90	3.0	5.65	1.45	1.88	0.82
PEBD	766.07	95.03	60.57	11.2	5.80	2.33	0.93	0.02
PVC	674.25	144.07	77.00	12.22	5.18	0.7	0.67	0.03

Como se puede observar en los resultados, los plásticos que presentaron mayor adsorción son: PS, PP y PEBD para la mayoría de las concentraciones. Teniendo un intervalo muy amplio de concentraciones de trabajo, la mayor adsorción que se obtuvo fue de 785.14 mg/kg MP para el caso del PS, y la menor concentración se tuvo con PET con un valor de 270.61 mg/kg MP, para una concentración inicial de 50 mg/L de Cd, mientras que para la concentración de 0.05 mg/L el plástico con mayor y menor adsorción fue con PP y PEAD respectivamente (1.88 y 0.28 mg/kg).

La mayor adsorción de Cd se presentó a 50 mg/L. Se han realizado estudios en el río Beijiang, China donde han obteniendo valores en el intervalo de 2.1-17.6  $\mu\text{g/g}$  MP (mg/kg MP), cabe mencionar que las muestras analizadas fueron MP reales (Wang *et al.*, 2017). Mientras que en el sureste de Inglaterra, Massos y Turner, (2017) reportan una concentración de Cd con valores de 40-3000  $\mu\text{g/g}$  MP (mg/kg MP) (Massos y Turner, 2017). Los valores obtenidos en

el presente estudio son comparables con lo reportado por Massos, sin embargo, los intervalos presentados por Massos son mayores; esto puede deberse a que los plásticos analizados fueron pellets y fragmentos intemperizados, por lo que la superficie de los plásticos no es uniforme y con ello se puede favorecer la adsorción de contaminantes. La tendencia que presentan los plásticos es: a mayor concentración de contaminante en solución, mayor es la adsorción en los MP.

Se realizaron análisis de XPS para corroborar la presencia de Cd en los MP contaminados en laboratorio, la Figura 5.1, muestra el survey (espectro general) de XPS de una muestra impregnada con Cd. En el espectro se observa la presencia de C, O, Cl, N y Cd.

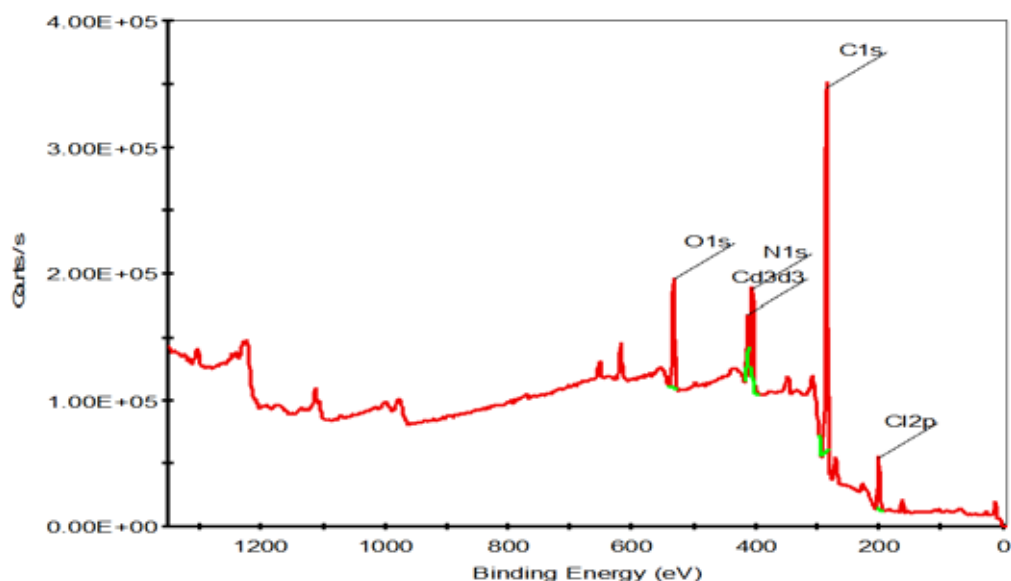


Figura 5.1. XPS espectro general de MP contaminado con Cd

Los enlaces de energía para cada uno de los elementos son (eV): C = 284.8, O = 532, N = 400.32, Cl = 199.81 y Cd = 404. El C proviene del polímero y del carbón adventicio, el Cl es el exceso de aniones de la solución, el N es contaminación de la atmósfera y Cd es el catión que se adsorbió en el polímero.

Por otra parte, se realizaron espectros de alta resolución y los resultados se muestran en la Figura 5.2. Como se puede observar sí hay presencia de Cd en los MP, los picos señalados en los espectros son las emisiones de Cd que se generan a una intensidad de 405 eV, este valor corresponde a la formación de cloruro de cadmio (Seals, 1973; Seyama y Soma, 1984). En el anexo B se encuentra la energía de enlace para cada tipo de MP analizado.

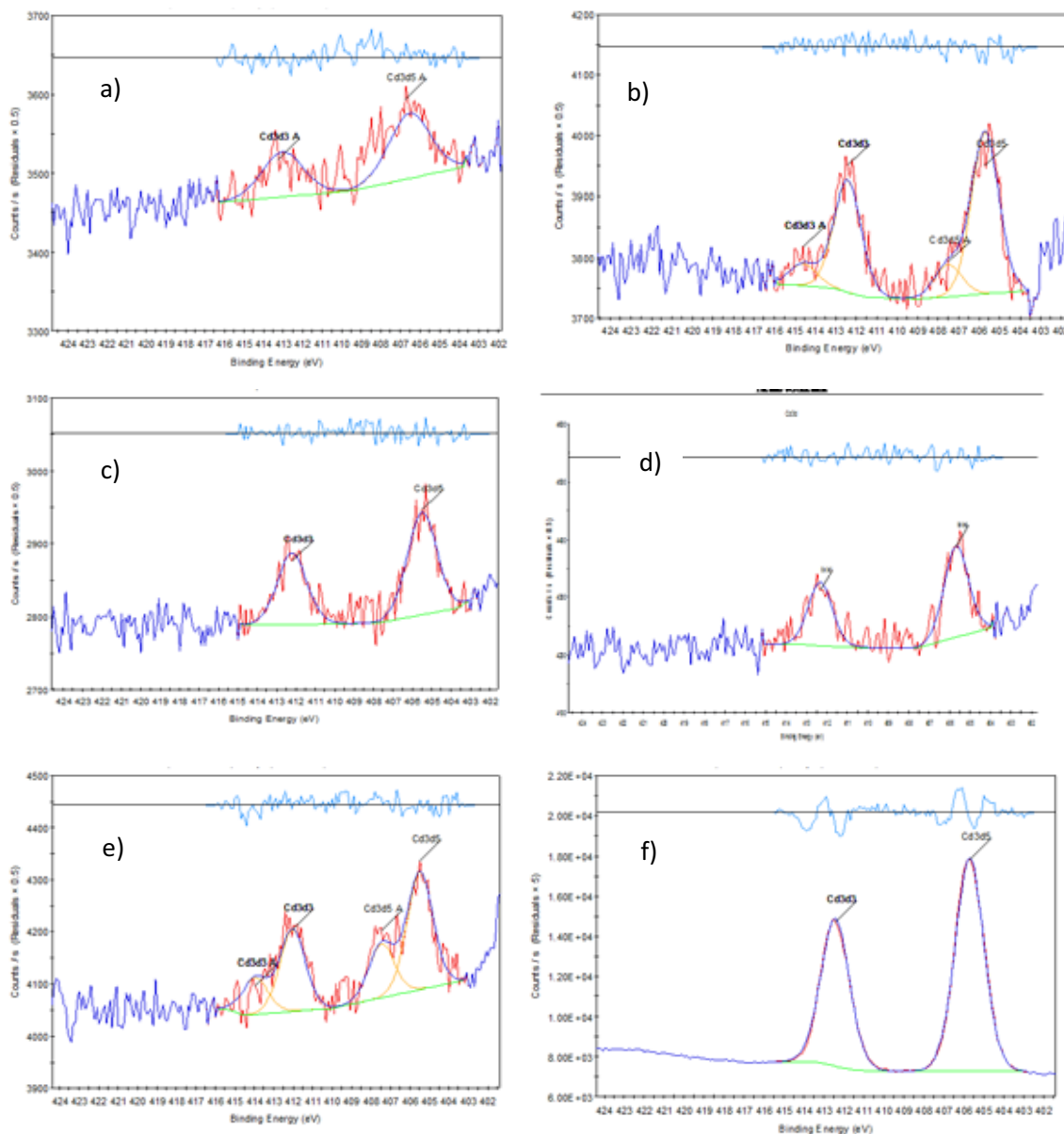


Figura 5.2 Espectro de MP de laboratorio con presencia de Cd por XPS a) PS, b) PEAD, c) PET, d) PP, e) PEBD, f) PVC

### 5.1.2 Adsorción de plomo

De forma similar que para el caso del Cd, se calculó el valor del Pb adsorbido, como se muestra en la Tabla 5.2.

Debido a los límites de detección del equipo para realizar los análisis con este metal (0.1 mg/L), no se realizó el experimento con la concentración de 0.05 mg/L, teniendo una concentración menos de las que se había establecido en un principio. Los resultados de adsorción se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Concentraciones de Pb adsorbida

Tipo de plástico	50 mg/L		5 mg/L		0.5 mg/L	
	mg Cd/kg MP	Desviación estándar	mg Cd/kg MP	Desviación estándar	mg Cd/kg MP	Desviación estándar
PS	1076.69	23.5	153.67	2.02	14.50	0.28
PEAD	206.83	95.85	76.50	5,0	13.00	0.28
PET	178.67	31.39	89.67	12.66	15.42	0.28
PP	714.25	120.9	234.69	2.3	15.42	0.76
PEBD	1046.66	107.46	105.33	2.75	14.25	0.76
PVC	226.17	99.34	54.83	15.18	13.42	0.76

Como se puede observar en la tabla anterior los plásticos que presentaron la mayor adsorción fueron: PS, PP y PEBD; el intervalo de trabajo fue desde 0.5-50 mg/L, de las cuales la mayor adsorción fue de 1076.69 mg/kg MP con PS mientras que la concentración menor fue con el PET con un valor de 178.67 mg/kg MP para una concentración inicial de 50 mg/L, de forma similar para una concentración de 0.5 mg/L el PEAD presentó la menor adsorción.

El Pb presenta tendencias similares a las reportadas para Cd, a mayor concentración mayor adsorción, la mayor adsorción también se presentó a 50 mg/L. Se han realizado estudios con MP reales donde obtuvieron valores desde 38.2-131.1  $\mu\text{g/g}$  MP (mg/kg MP) (Wang *et al.*, 2017), el intervalo obtenido por Wang se encuentra dentro de los resultados obtenidos en el presente estudio. Mientras que Massos ha encontrado valores de hasta 3000  $\mu\text{g/g}$  MP (mg/kg MP) (Massos y Turner, 2017). Los intervalos obtenidos en el presente estudio son comparables con los de los autores mencionados, sin embargo, los resultados reportados por Massos son mayores, esto se puede atribuir a que trabajaron fragmentos visualmente deteriorados, por lo cual la superficie no es homogénea y esto puede favorecer a la adsorción del metal.

De forma similar que para Cd se realizaron análisis de XPS para corroborar la presencia de Pb en MP contaminados en el laboratorio, la Figura 5.3 muestra el espectro general de XPS de una muestra impregnada con Pb, en el espectro se puede observar la presencia de C, O, Cl y N además Pb.

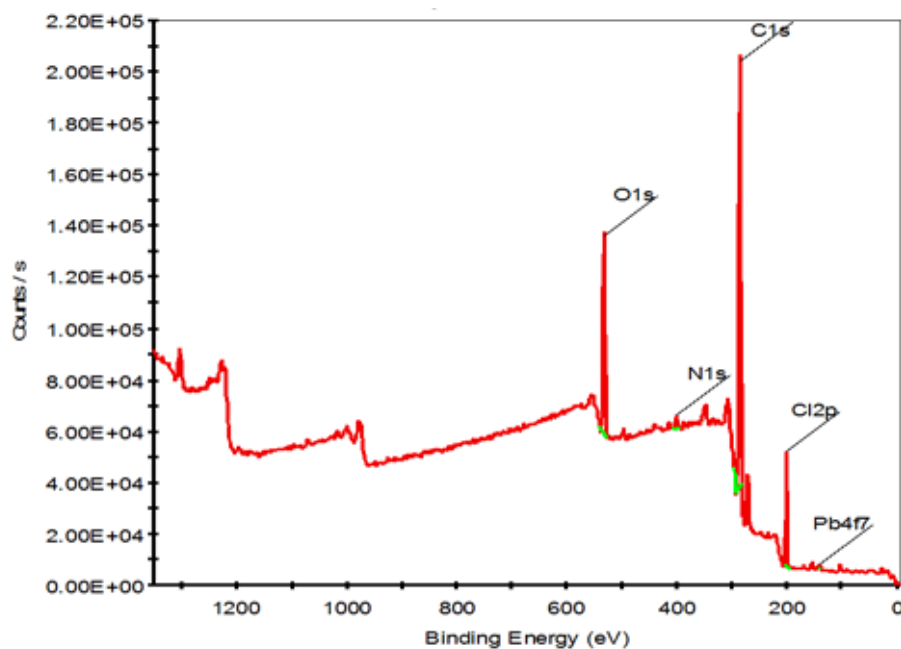


Figura 5.3. XPS survey de MP contaminado con Pb

Los enlaces de energía para cada uno de los elementos son (eV): C = 284.8, O = 532, N = 400.32, Cl = 199.81 y Pb = 139.7. Al igual que el caso de Cd, el C proviene del polímero y del carbón adventicio, el Cl es el exceso de aniones de la solución, el N es contaminación de la atmósfera y el Pb es el catión que se adsorbió en el polímero.

También se realizaron espectros de alta resolución para Pb y los resultados se muestran en la Figura 5.4. Como se puede observar si hay presencia de Pb en los MP, los picos señalados en los espectros son las emisiones de Pb que son generadas a 138 eV, lo cual se debe a la formación de cloruro de plomo, en el anexo B se encuentra la energía de enlace para cada tipo de MP analizado (Nefedov, 1979; Pederson, 1982) .

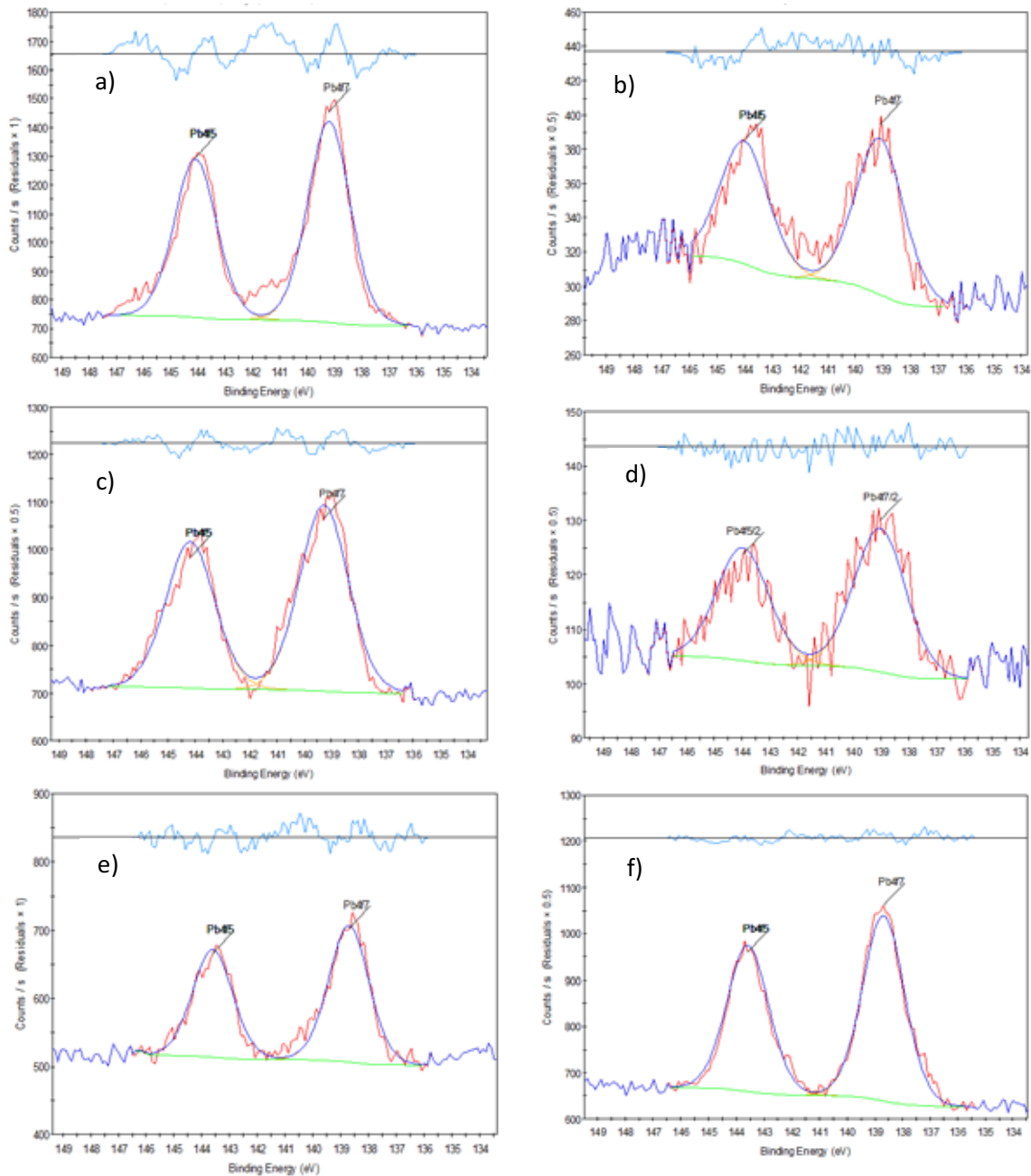


Figura 5.4 Espectro de MP de laboratorio con presencia de Pb por XPS a) PS, b) PEAD, c) PET, d) PP, e) PEBD, f) PVC

### 5.1.3 Adsorción de combustóleo

En esta sección se muestran los resultados de la adsorción de combustóleo en los 6 tipos de plástico con los que se trabajó a lo largo del proyecto. Se realizaron varias pruebas para definir la concentración de saturación de combustóleo en agua, después de realizar varias pruebas se obtuvieron los resultados de la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Concentración de combustóleo en agua

Prueba	Volumen de agua (mL)	Volumen de combustóleo (mL)	Concentración de combustóleo en solución (mg/L)
1	500	10	158.2
2	500	20	149.9
3	500	30	161.31

Con base en los resultados de la Tabla 5.3 se decidió trabajar con 150 mg/L como concentración máxima. Este contaminante se trabajó de forma similar que los metales y en la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5.4. Concentración de combustóleo adsorbida

Tipo de plástico	150 mg/L		50 mg/L		5 mg/L		0.5 mg/L	
	mg /kg MP	Desviación estándar	mg /kg MP	Desviación estándar	mg /kg MP	Desviación estándar	mg /kg MP	Desviación estándar
PS	2894.48	484.76	1935.44	2.28	224.55	3.9	62.80	0.08
PEAD	1744.11	1114.23	1970.01	13.15	207.90	25.43	59.08	1.97
PET	1844.93	502.15	1892.01	19.0	186.13	9.05	50.78	4.13
PP	2255.91	264.34	1964.56	17.55	239.52	21.74	63.38	1.23
PEBD	2914.39	359.49	2014.64	34.67	223.71	1.29	64.89	0.4
PVC	2543.01	422.39	1704.27	3.22	198.57	13.11	55.90	3.24

En la Tabla 5.4 se pueden observar los resultados de adsorción que presentaron los diferentes tipos de plástico con los que se trabajó, para este contaminante se tienen tendencias similares que las obtenidas para los metales. Los plásticos que presentaron la mayor adsorción fueron: PS, PP y PEBD en la mayoría de las concentraciones; la máxima concentración se obtuvo con PS con un valor de 2 914.39 mg/kg MP, mientras que el PEAD presentó la menor concentración con un valor de 1744.11 para una concentración inicial de 150 mg/kg, por otro lado, para la menor concentración de trabajo (0.5 mg/L) el PET presentó la menor adsorción con un valor de 50.78 mg/kg MP.

Como se puede ver en la Tabla 5.4 para este contaminante las concentraciones presentan semejanza entre sí, esto se puede atribuir a la forma en que está presente el contaminante en solución, ya que no es una solución completamente homogénea. En la Figura 5.5 se observa la contaminación de MP por combustóleo, al retirar los MP de la solución se aprecia un notable cambio de coloración en los mismos debido a la contaminación con combustóleo.

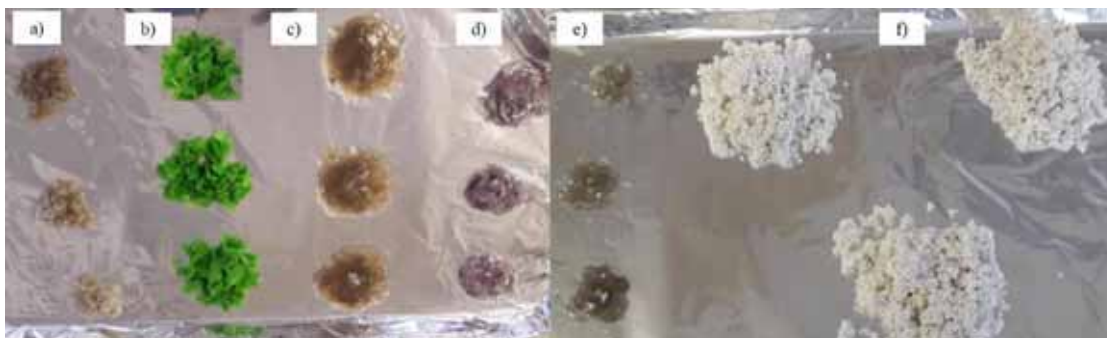


Figura 5.5 MP contaminados con combustóleo. a) PEAD, b) PP, c) PEBD, d) PVC, e) PET, f) PS

Se han realizado estudios de adsorción de hidrocarburos en MP en China donde tiene reporte de 6.9-77 mg HAP/kg MP (Mai *et al.*, 2017) y valores de 274.53-2 038.9 ng/g de MP (0.274-2.038 mg HAPs/kg MP ) (Tang *et al.*, 2018). Los valores reportados en literatura se encuentran dentro del intervalo obtenido en el presente estudio, sin embargo, los valores son menores, esto puede deberse a que la mayor presencia de MP analizados por Tang y Mai fueron pellets y los solventes utilizados en la técnica para la extracción de HAP fueron acetona-hexano y en el presente estudio se trabajó con diclorometano.

Al tener diferentes solventes para realizar la extracción de hidrocarburos en MP, en el presente estudio se realizaron cálculos de recuperación de combustóleo para comprobar la eficiencia de las técnicas utilizadas en el mismo, los resultados se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Porcentaje de recuperación de combustóleo

Tipo de plástico	150 mg/L	50 mg/L	5 mg/L	0.5 mg/L
	% recuperación	% recuperación	% recuperación	% recuperación
PS	99.49	98.66	99.61	96.09
PEAD	98.92	98.29	97.46	87.30
PET	99.41	98.40	96.95	89.58
PP	99.47	98.81	98.01	95.27
PEBD	99.49	98.81	99.88	93.16
PVC	99.04	98.57	98.31	91.74

Como se observa en la Tabla 5.5. las técnicas utilizadas para cuantificar combustóleo en solución y en MP son confiables, ya que se tienen resultados de 87-99% de recuperación, con ello se puede decir que el solvente utilizado es adecuado para realizar la extracción de combustóleo.

## 5.2 Análisis estadístico

A continuación, se presentan los resultados del análisis de varianza (ANOVA) de tres factores, concentración, contaminante y tipo de plástico. Por otra parte, se realizó un análisis estadístico para cada tipo de contaminante (metal e hidrocarburo) por separado, el cual no presenta diferencias entre el análisis presentado a continuación (Anexo C).

Como se observa en la Tabla 5.6, de los tres factores analizados sólo se tienen 2 estadísticamente significativos (concentración y contaminante), el análisis se realizó con un nivel de confianza del 95.0%. Con lo anterior se puede concluir que no hay un efecto estadísticamente significativo del tipo de MP analizado, lo cual indica que la adsorción depende del contaminante y la concentración a la que es sometida.

Tabla 5.6 ANOVA para concentración, contaminante y tipo de plástico

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración	1.04163E8	4	2.60407E7	138.35	0.0000
B:Contaminante	9.9275E6	2	4.96375E6	26.37	0.0000
C:Tipo de plástico	1.12855E6	5	225711.	1.20	0.3114
RESIDUOS	3.44458E7	183	188229.		
TOTAL (CORREGIDO)	1.83124E8	194			

En la Tabla 5.7 se muestran los resultados para pruebas de múltiples rangos, donde se comparan las 5 concentraciones con las que se trabajó, se puede observar que se tienen 4 grupos homogéneos lo cual indica que en estos grupos hay diferencias estadísticamente significativas (150, 50, 0.5 y 0.05), es decir, la concentración de 5 mg/L es la única que presenta comportamiento similar a la concentración de 0.5 y 0.05 mg/L, mientras que las otras concentraciones (150, 50, 0.5 y 0.05) tienen comportamientos totalmente independientes.

Tabla 5.7 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por concentración

Concentración (mg/L)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0.5	54	26.344	59.0399	X
5	54	137.381	59.0399	X X
0.05	18	304.019	113.479	X
50	51	1539.48	60.8502	X
150	18	2054.19	113.159	X

Por otro lado, en la Tabla 5.8 se muestran los resultados para pruebas de múltiples rangos, donde se comparan los contaminantes evaluados, teniendo 3 grupos homogéneos, lo cual indica que hay diferencias estadísticamente significativas entre grupos.

Tabla 5.8 Pruebas de Múltiple Rangos para Adsorción por Contaminante

Contaminante	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
Cd	69	509.041	57.8425	X
Pb	54	803.58	67.8957	X
HC	72	1124.23	56.7057	X

Con lo anterior se puede concluir que la adsorción depende de la concentración de trabajo y del contaminante evaluado y no con el tipo de plástico analizado. Por otro lado, la prueba de múltiples rangos indica que cada contaminante tiene un comportamiento particular, mientras que las concentraciones 0.05, 0.5 y 5 mg/L sí presentan comportamientos similares de adsorción.

### 5.3 Determinación de la cinética de adsorción en microplásticos

En esta sección se discutirán los resultados de la cinética de adsorción de dos contaminantes (Cd y combustóleo), ya que fueron los que presentaron mejores tendencias de adsorción en la etapa 1, ambas experimentaciones se trabajaron en las mismas condiciones.

#### 5.3.1 Cinética de adsorción de cadmio

La Figura 5.6 se muestra la cinética de adsorción que presenta en Cd en los tres tipos de plástico (PEBD, PP y PS), los datos experimentales se compararon con tres modelos cinéticos: primer orden, segundo orden y Langmuir.

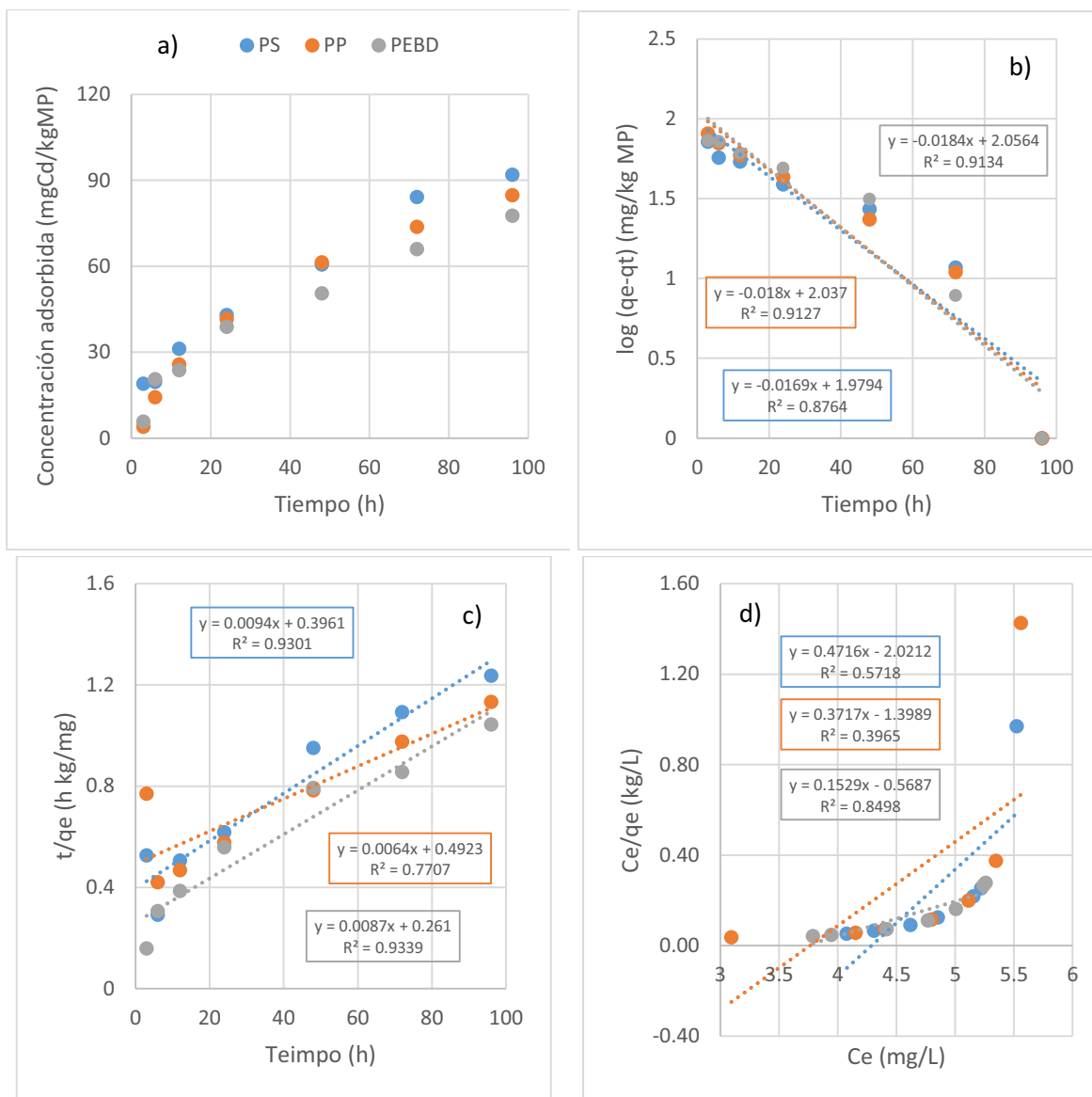


Figura 5.6 a) datos experimentales para Cd b) Modelo de primer orden c) Modelo de segundo orden d) Modelo de Langmuir

Tabla 5.9 Parámetros calculados para los diferentes modelos cinéticos (Cd)

Modelo	qe (mg/kg MP)	Primer orden		Segundo orden		Langmuir		
		k (1/h)	R <sup>2</sup>	k (kg/mg h)	R <sup>2</sup>	k (L/kg)	α (mg/L)	R <sup>2</sup>
Plástico								
PEBD	77.73	0.02	0.87	0.01	0.93	0.50	38.43	0.57
PP	84.75	0.02	0.91	0.01	0.77	0.72	60.97	0.39
PS	91.95	0.02	0.91	0.01	0.93	1.79	164.20	0.84

Como se observa en la Tabla 5.9 la tendencia de adsorción se presentó de la siguiente manera PS > PP > PEBD. El intervalo del coeficiente de correlación lineal (R<sup>2</sup>) fue de 0.39-93, con base en ello se puede concluir que el modelo de primer orden se ajusta mejor a la cinética de

adsorción de Cd en PEBD, PP y PS realizada en este estudio. Mientras que en un estudio realizado por Holmes, 2014 concluyen que el modelo que se ajusta mejor a la adsorción de Cd en pellets intemperizados y vírgenes fue el modelo de Langmuir (con valores de  $R^2=0.97$ ) (Holmes *et al.*, 2014).

La adsorción depende de muchos factores, como temperatura, concentración del sorbente y adsorbato, salinidad y pH de la solución, entre otros, por lo cual los resultados de cada estudio pueden variar. Por ejemplo, un estudio realizado por Holmes (2014), reporta mayor adsorción en soluciones alcalinas (pH 8-11) sin embargo, en el presente estudio no se consideró el pH. como una variante de adsorción.

### 5.3.2 Cinética de adsorción de combustóleo

La cinética de combustóleo se procesó de forma similar que la de Cd, haciendo una comparación con diferentes modelos de adsorción, como que se puede ver en la Figura 5.7.

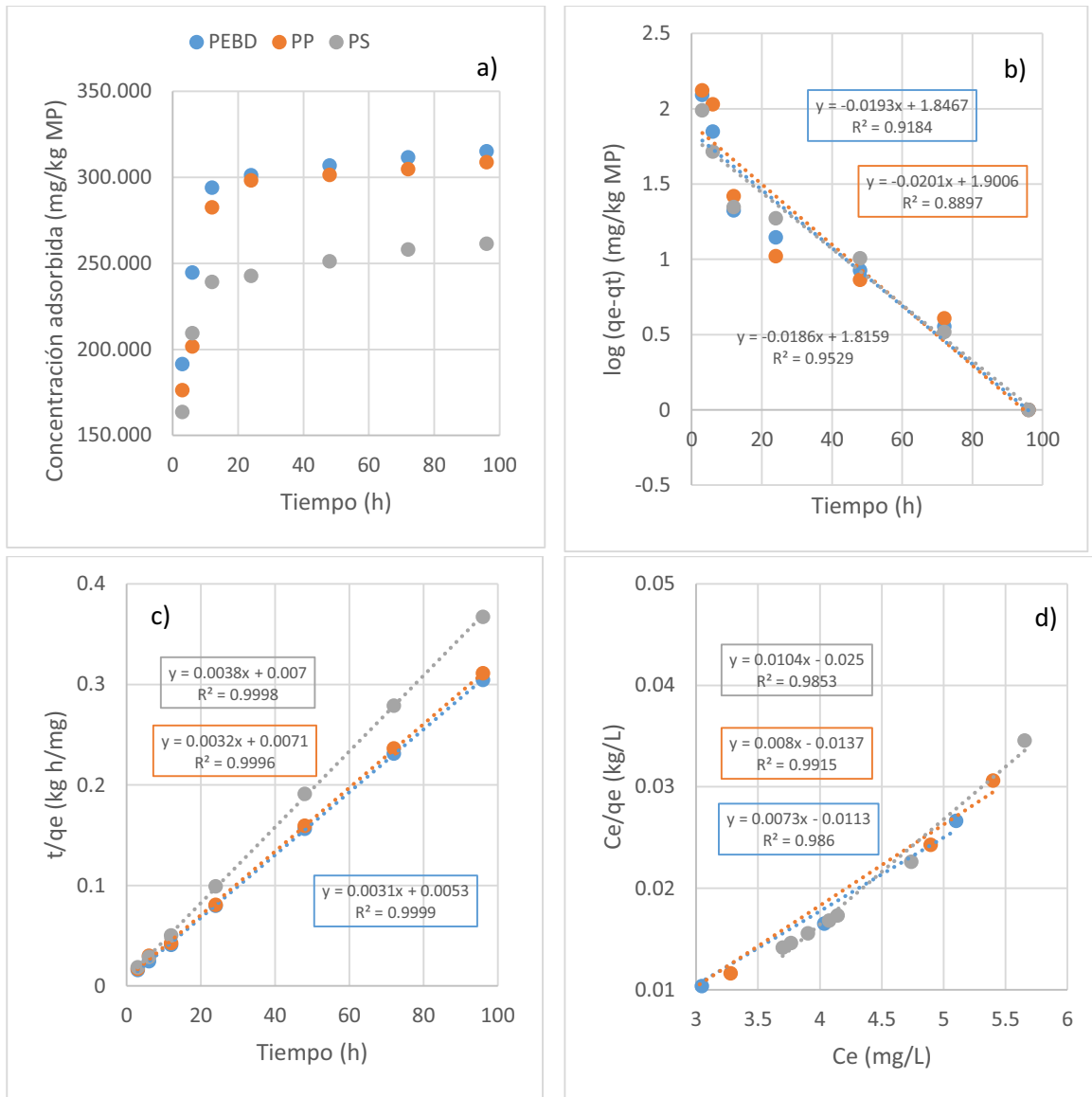


Figura 5.7 a) datos experimentales para combustóleo. b) modelo de primer orden. c) modelo de segundo orden. d) modelo de Langmuir

Como se observa en la Tabla 5.10 la tendencia de adsorción se presentó de la siguiente manera  $PEBD > PP > PS$ . El intervalo del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) fue de 0.88-.99, con base en ello se puede concluir que el modelo de segundo orden se ajusta mejor a la cinética de adsorción de combustóleo en PEBD, PP y PS realizada en este estudio, sin embargo, para este contaminante los resultados son más homogéneos entre modelos cinéticos comparados, respecto al caso de Cd. Un estudio realizado por Wang (2018) reporta resultados similares, para una cinética de adsorción de pireno en PE, PS y PVC, concluyendo que el modelo que mejor se ajusta para esa cinética es un modelo de pseudo-primer orden (Wang y Wang, 2018). Los resultados reportados por Wang presentan la siguiente tendencia  $PE > PS > PVC$ , los cuales se pueden comparar con los obtenidos en el presente estudio, ya que la

tendencia que se obtuvo fue  $PEBD > PP > PS$ , en ambos estudios el PE presenta mayor adsorción que otros plásticos.

Tabla 5.10 Parámetros calculados para los diferentes modelos cinéticos (combustóleo)

Modelo	qe (mg/kg MP)	Primer orden		Segundo orden		Langmuir		
		k (1/h)	R <sup>2</sup>	k (kg/mg h)	R <sup>2</sup>	k (L/kg)	α (mg/L)	R <sup>2</sup>
PEBD	315.52	0.02	0.91	0.0031	0.99	88.50	27895.84	0.98
PP	308.73	0.02	0.88	0.0032	0.99	72.99	22534.68	0.99
PS	261.42	0.02	0.95	0.0038	0.99	40.00	10456.97	0.98

El área superficial de los microplásticos es un factor importante que afecta las eficiencias de sorción para contaminantes orgánicos, los plásticos suelen tener regiones cristalinas y amorfas, entre las cuales las amorfas presentan mayor facilidad para adsorber productos químicos. El PE es un polímero semicristalino que contiene una proporción apreciable de región amorfa, mientras que PS y PVC son polímeros vidriosos con grandes regiones cristalinas (Wang y Wang, 2018). Lo anterior se puede confirmar con los resultados obtenidos en el presente estudio, ya que de los tres plásticos analizados (PEBD, PP y PS) el que presentó la mayor adsorción fue el PEBD (315.52 mg/kg MP), a diferencia del PS, que adsorbió la menor cantidad (261.42 mg/kg MP).

#### 5.4 Obtención de muestras reales de microplásticos

Se realizaron dos muestreos en campo, en los cuales se obtuvieron 111 piezas de MP en el primer muestreo (2 de septiembre) y 77 MP para el segundo (3 de septiembre). Todas las muestras fueron clasificadas por su color, forma y tipo de plástico.

Los resultados de color se muestran en la Figura 5.8., como se puede observar en ambos días los colores con más presencia fueron verde, blanco y transparente, un estudio realizado por Di, reporta resultados muy similares a los obtenidos en este estudio, ya que los colores con más presencia que encontraron fueron, transparente, blanco y azul (Di y Wang, 2018).

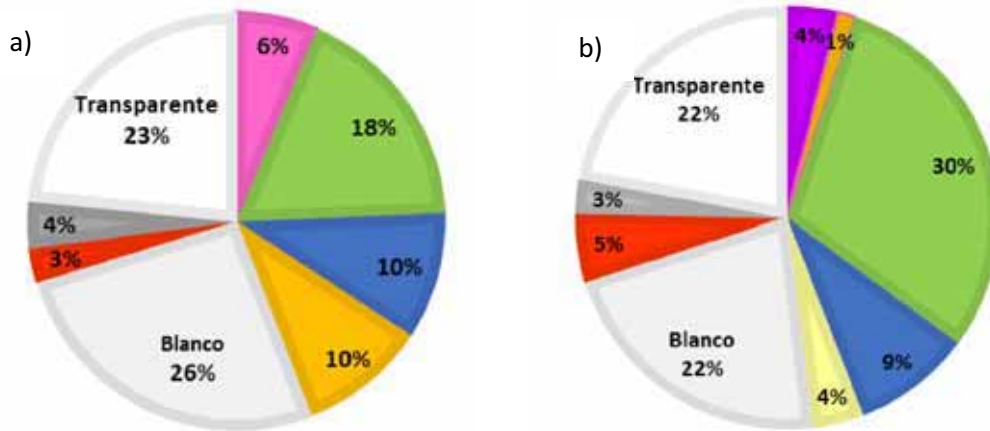


Figura 5.8. Clasificación de MP por color: a) primer muestreo, b) segundo muestreo

Por otra parte, en la Figura 5.9 se muestra la clasificación de acuerdo a la forma que presentaron los MP, con respecto a esta clasificación la morfología más común que se encontró en este estudio fue fragmento rígido, seguido por película, comparando con un estudio realizado por Zhou, los resultados son semejantes ya que ellos tienen mayor presencia de fragmentos y espumas (Zhou *et al.*, 2018).

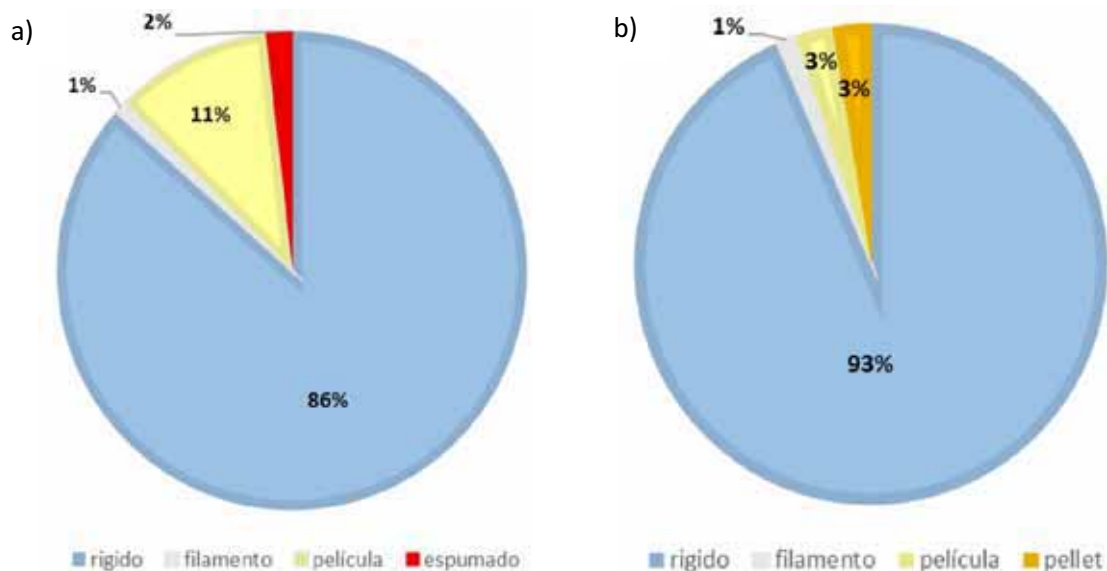


Figura 5.9. Clasificación de MP por su morfología: a) primer muestreo, b) segundo muestreo

Como ya se mencionó, también se realizó una clasificación de acuerdo al tipo de plástico presente en los muestreos, los resultados se muestran en la Figura 5.10.



Figura 5.10. Clasificación de MP por tipo de plástico: a) primer muestreo, b) segundo muestreo

Di ha reportado valores de 38.5% de PS, 29.4% de PP y 21% de PE (Di y Wang, 2018). En el presente estudio se tuvo más presencia de PE, seguido por el PP y finalmente PS.

Al obtener los MP de las muestras de arena recolectadas, se realizaron cálculos para obtener la concentración de MP por kg de arena seca ( $C_{MPSS}$ ) y el valor de MP por  $m^3$  ( $C_{MPV}$ ). Como se puede observar en los resultados (Tabla 5.11 y 5.12), se tiene una mayor concentración en el primer muestreo, esto puede atribuirse a que en el segundo muestreo se presentaron dos líneas de marea máxima, que están relacionadas a la lluvia que se presentó por la noche y con esto se pudo haber esparcido los MP a lo largo de ambas líneas.

Tabla 5.11. Resultados de concentración de MP en arena (primer muestreo)

	Puntos de muestreo (m)					Promedio
	21	42.5	65	9	92	
mss (kg)	2.10	1.91	2.05	1.95	2.33	
$C_{MPSS}$ (pzs/kgss)	14.29	3.14	5.37	22.60	8.59	14132.96

Tabla 5.12. Resultados de concentración de MP en arena (segundo muestreo)

	Puntos de muestreo (m)					Promedio
	50	60	73	12	28	
mss (kg)	1.83	1.68	1.56	1.51	1.78	
$C_{MPSS}$ (pzs/kgss)	10.93	7.13	13.46	12.60	2.81	9803.94

En el presente trabajo se obtuvieron valores desde 3 183 hasta 28 011 pzs/m<sup>3</sup>, se han reportado valores promedio desde 100 hasta 4100 pzs/m<sup>3</sup> en las costas de China (Zhao *et al*, 2015). También se reportan resultados relacionados con la masa de arena muestreada, de los cuales se obtuvieron valores de 3-22 pzs/kgss, mientras que estudios reportan valores desde 12 hasta 48 pzs/kg sedimento húmedo (Zobkov y Esiukova, 2017). Los valores son similares en el intervalo de MP encontrados, sin embargo, son variables ya que las técnicas de muestreo y la extracción de MP del sedimento dependen de los equipos y los materiales con los que cuenten los investigadores para su posterior análisis.

#### 5.4.1 Evaluación de combustóleo en muestras reales

La evaluación de combustóleo en muestra reales se realizó de forma similar que, para las muestras contaminadas en el laboratorio, los resultados se presentan en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Concentración de combustóleo en muestras reales

Día 1	Puntos (m)	21	42.5	65	9	92
	qe (mg/kg MP)	5 453.02	ND	1 124.86	1 499.25	2 044.99
Día 2	Puntos (m)	50	60	73	12	28
	qe (mg/kg MP)	3 448.28	1 014.20	3 340.76	3 703.70	ND

N.D =No detectable

En el presente estudio se obtuvieron valores de hasta 5 453 mg combustóleo/kg MP, se han reportado intervalos de adsorción de HAP de 3.4-119 mg/kg (Mai *et al.*, 2017). Sin embargo, los intervalos son amplios y mayores en el presente estudio, esto se puede atribuir a que en los análisis realizados por Mai, se implementó una purificación previa a los MP con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), lo cual pudo afectar los resultados de concentración de compuestos orgánicos presentes en la superficie de los MP.

## 6 Conclusiones

En este proyecto se estudió la adsorción de cadmio, plomo y combustóleo en 6 diferentes tipos de plásticos en ambientes marinos.

- Con respecto a los métodos utilizados para la determinación de la concentración adsorbida de metales en los MP se tienen concentraciones tan altas como 1 076.66 mg Pb / kg MP y 785.13 mg Cd / kg MP para PS y 2 914.39 mg combustóleo/ kg MP para PEBD con MP contaminados en laboratorio
- Ambos metales (Cd y Pb) presentan la misma tendencia de adsorción, PS > PP > PEBD > PVC > PEAD > PET, mientras que el combustóleo presentó un ligero cambio teniendo PEBD > PS > PP > PVC > PET > PEAD. Esto puede estar relacionado con la porosidad y el área superficial de los materiales; el PS es un plástico espumado, mientras que el PP utilizado en este experimento fue un tejido. Los plásticos rígidos, como el HDPE y el PET, mostraron la menor capacidad de adsorción.
- Se realizó un análisis estadístico con un 95% de confianza, el cual indica que existe una diferencia estadísticamente significativa para el tipo de contaminante y la concentración de trabajo, no de la misma manera para el tipo de plástico, por lo que se concluye que la adsorción depende de la concentración y del contaminante que se adsorbe, mientras que los tipos de plástico presentan tendencias similares entre sí.
- En relación a la cinética de adsorción se trabajó con tres tipos de plástico (PEBD, PP, y PS) y dos contaminantes (Cd y combustóleo), que fueron donde mayor adsorción se presentó. Los resultados fueron comparados con tres modelos cinéticos (primer orden, segundo orden y Langmuir). La mayor adsorción para Cd se presentó con PS obteniendo un valor de 91.95 mg/kg MP, mientras que para el combustóleo se presentó la mayor adsorción de 315.22 mg/kg MP con el PEBD. Por otro lado, al comparar los modelos cinéticos se obtuvo como resultado: para el caso de Cd el mejor ajuste se logró con el modelo de primer orden teniendo un coeficiente de correlación de  $R^2=0.89$  y para el combustóleo el mejor ajuste se logró con el modelo de segundo orden teniendo un coeficiente de correlación  $R^2=0.99$ .
- Por otro lado, se evaluó la presencia de MP en la playa de Tuxpan, Veracruz. Los MP se clasificaron por color, morfología y tipo de plástico, se obtuvieron concentraciones de MP en arena muestreada con valores máximos de 23 pzs/kg de arena seca. Se realizó un análisis para cuantificar la presencia de hidrocarburos en las muestras reales, ya que en algunos MP se apreció una coloración que se puede atribuir a la contaminación por hidrocarburos, del cual se tienen valores desde 1 014 hasta 5 453 mg/kg MP. Con estos resultados se puede concluir que los MP si adsorben contaminantes presentes en ambientes marinos.
- Al evaluar las técnicas utilizadas para cuantificar la concentración de combustóleo se tienen recuperaciones de hasta 99.65% con lo cual se puede concluir que las técnicas

son adecuadas para analizar la concentración de combustóleo. Con base en este resultado, se considera que la técnica de soxhlet aplicada puede ser útil para la cuantificación de este tipo de contaminantes en MP encontrados en ambientes naturales.

- La técnica de XPS fue adecuada para analizar el contaminante de Cd y Pb en la superficie del MP y saber si fue adsorbido. Los resultados mostraron que tanto el Cd como el Pb son adsorbidos en los 6 MP en estudio. Aparentemente el Pb fue más fácilmente detectable en la superficie de cada MP, indicando que es adsorbido preferentemente, contrario a los resultados de absorción atómica en donde indica que el Cd es quien presenta este comportamiento, sin embargo, al ser un análisis puntual no puede ser comparable con absorción atómica.
- Se puede concluir que la presencia de MP en ambientes marinos representa un problema y esto se hace más grave sabiendo que son capaces de adsorber contaminantes como hidrocarburos y metales pesados. Con el estilo de vida y la producción masiva de plásticos que se tiene hoy en día, la concentración de éstos en las aguas marinas también ha aumentado. Como se puede observar en el presente trabajo, la facilidad con la que el combustóleo y metales pesados se adhieren a la superficie plástica es muy alta, y por el tamaño que tienen este tipo de plásticos con facilidad son confundidos por la biota marina como alimentos y de esta forma pueden incorporarse a la cadena trófica.
- En el presente estudio se obtuvo como resultado que los plásticos que presentan mayor adsorción de contaminantes son: PE, PS y PP. Esto puede representar un grave problema ya que en las muestras reales analizadas estos plásticos son los que se tienen con mayor presencia, lo cual podría involucrar un riesgo ambiental mayor.

## 7 Referencias

- Acuña, G. J., Vargas, Z. J. A., Gómez, R. E., & García, C. J. (2004). Hidrocarburos de petróleo, disueltos y dispersos, en cuatro ambientes costeros de Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 52. Retrieved from [http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0034-77442004000600005](http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-77442004000600005)
- Adams, R. G., Lohmann, R., Fernandez, L. A., MacFarlane, J. K., & Gschwend, P. M. (2007). Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environmental Science and Technology*, 41(4), 1317–1323. <https://doi.org/10.1021/es0621593>
- Ahumada, R., Rudolph, A., Gonzalez, E., Fones, G., Saldias, G., & Ahumada-Rudolph, R. (2011). Dissolved trace metals in the water column of Reloncavi Fjord, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 39(3), 567–574. <https://doi.org/10.3856/vol39-issue3-fulltext-16>
- Almeida, E., Diamantino, T. C., & de Sousa, O. (2007). Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 2–20. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.017>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Andrady, L. A. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.01.082>
- Aristegui. (2016). Identificación de los plásticos. Retrieved from <https://www.aristegui.info/identificacion-de-los-plasticos-por-sus-codigos/>
- Ashton, K., Holmes, L., & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 2050–2055. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.014>
- ATSDR. (2011). Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Retrieved from <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=75>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>
- Beg, M. U., Al-Muzaini, S., Saeed, T., Jacob, P. G., Beg, K. R., Al-Bahloul, M., ... Kurian, A. (2001). Chemical contamination and toxicity of sediment from a coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 41(3), 289–297. <https://doi.org/10.1007/s002440010251>
- Beltrán, J., Villasol, A., Botello, A. V., & Palacios, F. (2005). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Capítulo 1- Condición actual del ambiente marino-costero de la región del Gran Caribe*. (U. A. de M. e I. N. de E. Universidad Autónoma de Campeche, Ed.), *Golfo de México*.

- Contaminación e Impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias* (2nd ed.). MÉXICO. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Beltrán, R. M., & Marcilla, G. A. (2012). *No Title Tecnología de Polímeros Procesado y Propiedades*. (U. de Alicante, Ed.).
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Bonert, C., Pinto, L., & Estrada, R. (2006). DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS EN MUESTRAS DE AGUA Y SEDIMENTOS ALREDEDOR DE LA ISLA ROBINSON CRUSOE. *Ciencia Y Tecnología Del Mar*, 29, 23–26.
- Cantera, S. (2015). No Title Sector del plástico se expandió 7.6% en 2014. *El Universal*. Retrieved from <http://archivo.eluniversal.com.mx/finanzas-cartera/2015/impreso/sector-del-plastico-se-expandio-76-en-2014-116930.html>
- Chang, R. (2002). *Principios Generales de Química General*. (McGRAWILL, Ed.), *Química* (11th ed.). Aravaca Madris.
- CIFUENTES, L. J. L., TORRES, G. M. D. P., & FRÍAS, M. M. (1997). *EL OCEANO Y SUS RECURSOS II. LAS CIENCIAS DEL MAR: OCEANOGRAFÍA GEOLÓGICA Y OCEANOGRAFÍA QUÍMICA* (2nd ed.). México. Retrieved from <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/oceano2.html>
- Cifuentes, L. J. L., Torres, G. M. del P., & Frías, M. M. (1997). *El océano y sus recursos* (2nd ed.). Retrieved from <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/oceano2.html>
- CIMARES. (2015). Comisión Intersecretarial para el Manejo Sustentable de Mares y Costas. Retrieved from <http://www.semarnat.gob.mx/temas/ordenamiento-ecologico/historico-cimares>
- Claisse, D., & Alzieu, C. (1993). Copper contamination as a result of antifouling paint regulations? *Marine Pollution Bulletin*, 26(7), 395–397. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90188-P](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90188-P)
- CONABIO. (n.d.). Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Nuestros mares mexicanos. Retrieved April 27, 2018, from <https://www.gob.mx/conabio/prensa/nuestros-mares-mexicanos?idiom=es>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The contemporary history of plastics. In *Microplastic Pollutants* (pp. 19–37). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00002-5>
- Crawford, C. B., Quinn, B., Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The emergence of plastics. In *Microplastic Pollutants* (pp. 1–17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00001-3>
- Derraik, J. G. . (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 842–852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5)
- Di, M., & Wang, J. (2018). Microplastics in surface waters and sediments of the Three

- Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*, 616-617, 1620–1627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.150>
- Freinkel, S. (2012). Plásticos. Un idilio tóxico. Retrieved from <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/icbi/n1/r1.html>
- Frias, J. P. G. L., Otero, V., & Sobral, P. (2014). Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters. *Marine Environmental Research*, 95, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.01.001>
- Fries, E., & Zarfl, C. (2012). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4), 1296–1304. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0655-5>
- García Martínez, M. J. (2005). Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Asociados a Combustibles Fósiles . Caracterización , Análisis Y Remediación, 627.
- Giusti, L., Hamilton, T. J., Davison, W., & Hewitt, C. N. (1994). Artefacts in sorption experiments with trace metals. *Science of the Total Environment*, The, 152(3), 227–238. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90314-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90314-X)
- Goldberg, E. D. (1995). Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12), 152–158. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00102-S](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00102-S)
- Góngora, J. (2014). La industria del plástico en México y el mundo. *Comercio Exterior*, 64(5), 6–9. Retrieved from [http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la\\_industria\\_del\\_plastico.pdf](http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la_industria_del_plastico.pdf)
- González, L. M. C., Méndez, R. L. C., López, V. D. G., & Vázquez, B. A. (2006). Evaluación De La Contaminación En Sedimentos Del Área Portuaria Y ... *Interciencia*, 31(9), 647–656.
- González-Lozano, M. C., Méndez-Rodríguez, L. C., López-Veneroni, D. G., & Vázquez-Botello, A. (2006). Evaluación de la contaminación en sedimentos del area portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Interciencia*, 31(9), 647–656.
- Gutow, H.-R., Thompson, V. L., Thiel, R. C., & Martin. (2013). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. ... *Science & Technology*, 46, 3060–75. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160(1), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.052>
- 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>
- INECOL. (n.d.). Instituto de Ecología. Zona costera. El Golfo de México. Retrieved from [http://www1.inecol.edu.mx/costasustentable/esp/pdfs/Publicaciones/MarDeArena/I\\_ZonaCostera.pdf](http://www1.inecol.edu.mx/costasustentable/esp/pdfs/Publicaciones/MarDeArena/I_ZonaCostera.pdf)
- Ivar do Sul, J. A., & Costa, M. F. (2013). Plastic pollution risks in an estuarine conservation unit. *Journal of Coastal Research*, 65(65), 48–53.

<https://doi.org/10.2112/SI65-009.1>

- Jambeck, J. R., Gayer, R., Wilcox, C., Siegler, R. T., Perryman, M., Andrady, A., ... Law, L. K. (2015). The ocean. *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation and Vulnerability: Part B: Regional Aspects: Working Group II Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (January), 1655–1734. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415386.010>
- Kayser, H. (1976). Waste-water assay with continuous algal cultures: The effect of mercuric acetate on the growth of some marine dinoflagellates. *Marine Biology*, 36(1), 61–72. <https://doi.org/10.1007/BF00388429>
- Laino, G. R. M., Bello, M. R., González, Espinosa, M., Ramírez, M. N., Jiménez, O. F., & Musálem, C. K. (2015). Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. *Tecnología Y Ciencias Del Agua*, 6(4), 61–74.
- Lara, L. J., Arenas, F. V., Bazán, G. C., Díaz, C. V., Escobar, B. E., García, Abad María de la Cruz Gaxiola, C. G., ... Valdez, H. J. E. (2008). Los ecosistemas marinos. *Capital Natural de México, I*, 135–159. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2012.09.036>
- LGPGIR. (2015). Ley general para la prevención y gestión integral de los residuos. *Diario Oficial de La Federación*, 52. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., Liu, L.-Y., & Zeng, E. Y. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons affiliated with microplastics in surface waters of Bohai and Huanghai Seas, China. *Journal of Alloys and Compounds*, 241, 834–840. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.094>
- Massos, A., & Turner, A. (2017). Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. *Environmental Pollution*, 227, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.034>
- Md. Shahidul, I., & Tanaka, M. (2004). Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, 48(7-8), 624–649. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.12.004>
- Moore, C. J. (2003). Trashed: across the Pacific Ocean, plastics, plastics everywhere. *Nat. Hist*, 112(9).
- Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, 108(2), 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>
- Moreno, F. J. L., García, D. R., & Antón, F. G. M. (2011). *Introducción a la Fisicoquímica*. (Universidad de Valencia, Ed.) (2nd ed.). Retrieved from [https://books.google.com.mx/books?id=co8u0gthe34C&pg=PA3&lpg=PA3&dq=Moreno+J.+L.,+García+D.+R.+y+Antón+M.+\(2011\),+Introducción+a+la+fisicoquímica,+&source=bl&ots=ByzaPssnx6&sig=5LamiHCZ4TDId5HScDiD0bLletg&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiFpKzvq4P](https://books.google.com.mx/books?id=co8u0gthe34C&pg=PA3&lpg=PA3&dq=Moreno+J.+L.,+García+D.+R.+y+Antón+M.+(2011),+Introducción+a+la+fisicoquímica,+&source=bl&ots=ByzaPssnx6&sig=5LamiHCZ4TDId5HScDiD0bLletg&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiFpKzvq4P)
- Nefedov V.I., Salyn Y.V., K. X. (1979). *Zh. Neorg. Khimii*, 24(2564).
- NMX-AA-120-SCFI. (2006). Que establece los requisitos y especificaciones de sustentabilidad de calidad de playas.

- NOM-001-SEMARNAT. (1998). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. NOM-001-SEMARNAT-1996 Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales. *Norma Oficial Mexicana*, 33.
- Ocean Conservancy. (2017). Together for our Ocean. International Coastal Clean Up 2017 Report, 24. Retrieved from [https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/06/International-Coastal-Cleanup\\_2017-Report.pdf](https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/06/International-Coastal-Cleanup_2017-Report.pdf)
- Ortiz, L., Arceo, P., Granados, A., Salas, D., & Jiménez, M. (2010). Zona costera. *Gobierno Del Estado de Veracruz*, (April 2015), 124–146.
- Padsalgikar, A. D. (2017). Introduction to Plastics and Polymers. Film Properties of Plastics and Elastomers. *Plastics in Medical Devices for Cardiovascular Applications*, 1–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35885-9.00001-1>
- Pederson, L. R. J. (1982). *Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, 28(203).
- Plastics Europe. (2015). Plastics - the facts 2015. *Plastics 2015*, 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.015>
- PlasticsEurope. (2014). PlasticsEurope - 13 de mayo de 2014. La industria plástica mide medidas para incrementar su competitividad - PlasticsEurope.
- PNUMA. (2015). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. El valor del plástico: Estudio de viabilidad para medir, gestionar el plástico usado en la industria de bienes de consumo y divulgar información sobre él.
- Quinta, F. (2013). División de la biosfera. Retrieved from <http://biodiversos.blogspot.com/2013/12/talassociclo-o-que-e.html>
- Rios, L. M., Jones, P. R., Moore, C., & Narayan, U. V. (2010). Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch." *Journal of Environmental Monitoring*, 12(12), 2226. <https://doi.org/10.1039/c0em00239a>
- Rios, L. M., Moore, C., & Jones, P. R. (2007). Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin*, 54(8), 1230–1237. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.022>
- Robards, M. D., Gould, P. J., & Piatt, J. F. (1997). The Highest Global Concentrations and Increased Abundance of Oceanic Plastic Debris in the North Pacific: Evidence from Seabirds (pp. 71–80). [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8486-1_8)
- Rochman, C. M., Hoh, E., Kurobe, T., & Teh, S. J. (2013). Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports*, 3, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep03263>
- Rosado, P. V. L., Vázquez, M. A., & Beltrán, V. M. (2017). Adsorción de plomo en microplásticos.
- Sánchez, G. M. E., Rangel, A. N. C., Vázquez, M. A., & Beltrán, V. M. (2016). Separación y caracterización de microplásticos en playas mexicanas. 8° *Encuentro Nacional de Expertos En Residuos Sólidos*, "Los Residuos Como Fuente de Materiales Y Energía".

- Sanderson, J. (2014). Waste to Energy. *Principal Environmental Engineer, Earth Systems*, 126, 32–34. Retrieved from [http://www.wastetoenergy.it/page.asp?Id=Prog\\_Formo&lang=EN&mnu=2](http://www.wastetoenergy.it/page.asp?Id=Prog_Formo&lang=EN&mnu=2)
- Seals, R. D., Alexander, R., Taylor, L. T., & J.G, D. (1973). No Title. *Inorg Chem*, 12(2486).
- SEMARNAT. (2013). Residuos. *Informe de La Situación Del Medio Ambiente En México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave Y de Desempeño Ambiental*, 319–361. <https://doi.org/978-607-8246-61-8>
- Setty, M. S., & Sinha, A. P. . (1986). *Thin Solid Films*, 144(7).
- Seyama, H., & Soma, M. J. (1984). *Faraday Trans. Chem. Soc*, 80(237).
- Tang, G., Liu, M., Zhou, Q., He, H., Chen, K., Zhang, H., ... Cai, M. (2018). Microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xiamen coastal areas: Implications for anthropogenic impacts. *Science of the Total Environment*, 634, 811–820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.336>
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic? *Science (New York, N.Y.)*, 304(6572).
- UNEP. (2016). United Nations Environment Programme - Resolution 1/6: Marine plastic debris and microplastics.
- US EPA, R. 1: N. E. (2016). What are Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)? | Urban Environmental Program in New England.
- Wang, J., Peng, J., Tan, Z., Gao, Y., Zhan, Z., Chen, Q., & Cai, L. (2017). Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. *Chemosphere*, 171, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.074>
- Wang, W., & Wang, J. (2018). Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. *Chemosphere*, 193, 567–573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.078>
- Williams, C., & Davis, B. (1995). Land-based activities: what remains to be done. *Ocean and Coastal Management*, 29(1-3), 207–222. [https://doi.org/10.1016/0964-5691\(96\)00022-1](https://doi.org/10.1016/0964-5691(96)00022-1)
- Wright, S. L., Thompson, R. C., & Galloway, T. . (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution*, 178, 492.
- Wurl, O., & Obbard, J. P. (2004). A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): A unique habitat for marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.03.016>
- Yamamoto, T., Nakaoka, M., Komatsu, T., Kawai, H., & Ohwada, K. (2003). Impacts by heavy-oil spill from the Russian tanker Nakhodka on intertidal ecosystems: Recovery of animal community. *Marine Pollution Bulletin*, 47(1-6), 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00051-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00051-1)
- Zhao, S., Zhu, L., & Li, D. (2015). Microplastic in three urban estuaries , China.

*Environmental Pollution*, 206(August), 597–604.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.027>

Zhou, Q., Zhang, H., Fu, C., Zhou, Y., Dai, Z., Li, Y., ... Luo, Y. (2018). The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Geoderma*, 322(February), 201–208.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.015>

Zobkov, M., & Esiukova, E. (2017). Microplastics in Baltic bottom sediments: Quantification procedures and first results. *Marine Pollution Bulletin*, 114(2), 724–732. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.060>

## 8 Anexo A. Resultados de adsorción de Cd, Pb y combustóleo

En la Tabla 8.1 se encuentran los valores de concentración remanente de Cd obtenidos por A.A, a partir de los cuales se realizó el balance de materia para obtener los resultados de concentración adsorbida de Cd para cada concentración y tipo de plástico

Tabla 8.1 Concentración de Cd en solución

Muestra	Concentración (mg/L)			
	50	5	0.5	0.05
PS	15.703	1.950	0.113	0.010
PEAD	7.007	1.486	0.081	0.006
PET	5.412	1.590	0.104	0.008
PP	15.633	1.778	0.113	0.038
PEBD	15.323	1.211	0.116	0.019
PVC	13.486	1.540	0.104	0.013
Blanco Cd	49.537	4.78	0.37	0.068

En la Tabla 8.2 se encuentran los valores de concentración remanente de Pb obtenidos por A.A, a partir de los cuales se realizó el balance de materia para obtener los resultados de concentración adsorbida de Pb para cada concentración y tipo de plástico

Tabla 8.2 Concentración de Pb en solución

Muestra	Concentración (mg/L)		
	50	5	0.5
PS	20.837	1.657	0.205
PEAD	38.233	3.200	0.235
PET	38.797	2.937	0.187
PP	28.087	0.037	0.187
PEBD	21.437	2.623	0.210
PVC	37.847	3.633	0.227
Blanco Pb	42.37	4.73	0.495

En la Tabla 8.3 se encuentran los valores de concentración remanente de combustóleo obtenidos por COT, a partir de los cuales se realizó el balance de materia para obtener los resultados de concentración adsorbida de combustóleo para cada concentración y tipo de plástico

Tabla 8.3 Concentración de combustóleo en solución

Muestra	Concentración (mg/L)			
	150	50	5	0.5
Blanco	173.675	52.652	6.199	1.429
PS	115.787	13.944	1.708	0.173
PEAD	138.795	13.254	2.041	0.248
PET	136.776	14.811	2.476	0.414
PP	128.557	13.361	1.409	0.161
PEBD	115.386	12.358	1.725	0.131
PVC	122.816	18.567	2.228	0.311

En la Tabla 8.4 se encuentran los valores de concentración de combustóleo obtenidos por soxhlet para muestras de laboratorio.

Tabla 8.4 Concentración de combustóleo en MP de laboratorio

Muestras	Concentración (mg/kg de MP)			
	150	50	5	0.5
PVC	2461.17	1666.70	194.45	50.00
PEBD	2872.16	1983.29	222.22	61.11
PP	2211.14	1933.35	233.34	61.11
PEAD	1650.18	1922.44	200.02	50.01
PET	1794.42	1849.98	177.78	44.44
PS	2850.06	1900.04	222.23	61.11

En la Tabla 8.5 se encuentran los valores de concentración de combustóleo obtenidos por soxhlet para muestras reales, para cada punto de muestreo.

Tabla 8.5 Concentración de combustóleo en muestras reales

Día 1	Puntos (m)	21	42.5	65	9	92
	Concentración(mg/kg MP)	5453.02	ND	1124.86	1499.25	2044.99
Día 2	Puntos (m)	50.00	60.00	73.00	12.00	28.00
	Concentración(mg/kg MP)	3448.28	1014.20	3340.76	3703.70	ND

N.D.= No detectable

## 9 Anexo B. Resultados de XPS de Cd y P

La Figura 9.1 muestra el survey de XPS de una muestra impregnada con Cd, como se puede observar, existe la presencia de C1s, O1s, Cl2p, N1s y Cd3d.

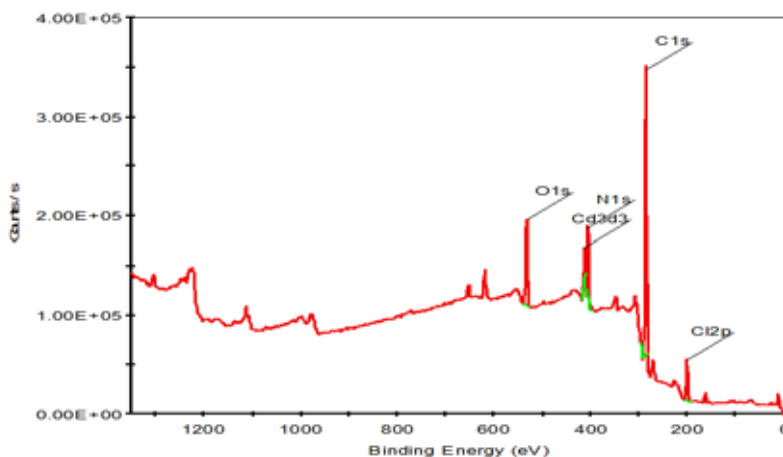


Figura 9.1. XPS survey de MP contaminado con Cd.

La Figura 9.2, muestra los survey de XPS de una muestra impregnada con Pb, al igual que para Cd se observa la presencia de C1s, O1s, Cl 2p y N1s además Pb 4f.

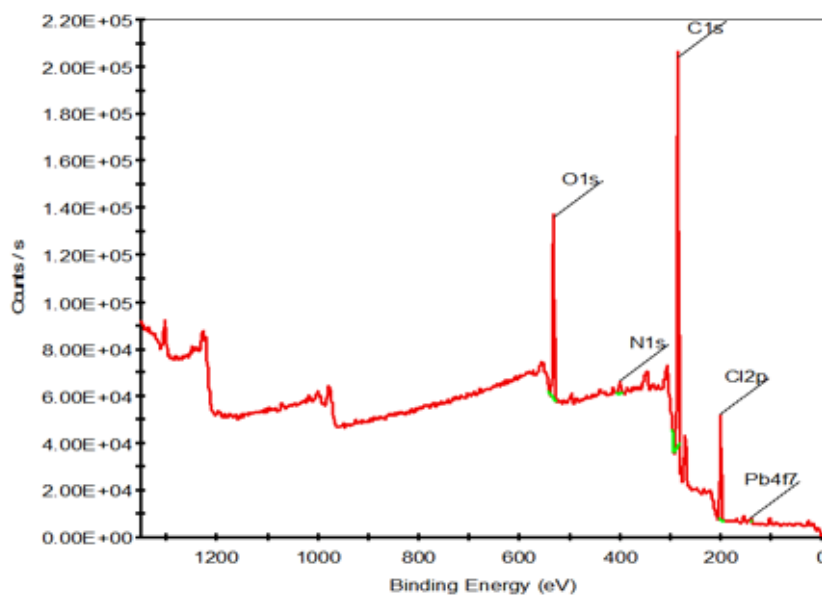


Figura 9.2. XPS survey de MP contaminado con Pb.

Los espectros de alta resolución para las señales de Pb4f y Cd3d, emiten energías de enlace que coinciden con especies de cloruro de Plomo ( $\approx 138.67 \text{ eV}^1$ ) y Cadmio ( $\approx 405.7 \text{ eV}^3$  y  $406.10 \text{ eV}^4$ ), respectivamente.

En la Tabla 1 se muestran las energías de enlace de XPS para cada señal de Pb y Cd en los diferentes polímeros en estudio.

Tabla 9.1. Energía de enlace de la señal de XPS de Pb y Cd.

Polímero	Energía de enlace (eV) Cloruro de Plomo	Energía de enlace (eV). Cloruro de Cadmio
PVC	138.67 <sup>1</sup>	405.69 <sup>3</sup>
PP	139.02 <sup>2</sup>	405.31 <sup>3</sup>
PEBD	138.43 <sup>1</sup>	405.48 <sup>3</sup>
PEAD	139.10 <sup>2</sup>	405.69 <sup>3</sup>
PET	138.75 <sup>1</sup>	405.48 <sup>3</sup>
PS	139.18 <sup>2</sup>	406.51 <sup>4</sup>

Sin embargo, en la Figura 9.3 se puede observar la presencia de otras señales a 407.5 eV, que corresponde a la formación de un CdO (Setty y Sinha, 1986).

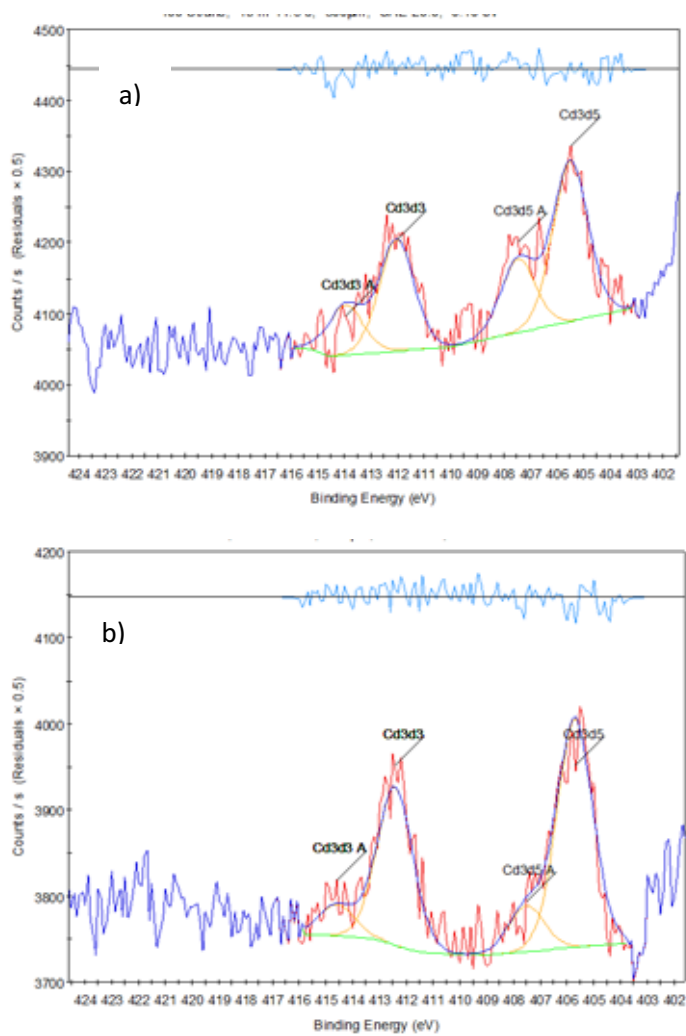


Figura 9.3 XPS de Cd en a) PEBD, b) PEAD.

La Figura 9.4 muestra el espectro de XPS de N, en el cual se observa una señal en 400 eV representativa de moléculas de Nitrógeno adsorbida en superficies y no de nitratos en una energía de enlace de 405eV.

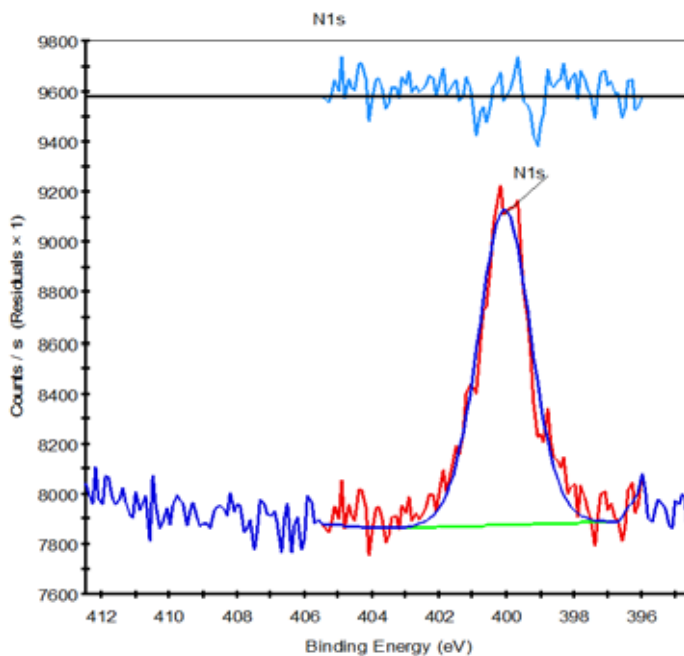


Figura 9.4 XPS de MP, identificando señales de N<sub>2</sub>.

En este caso se puede concluir que las soluciones de nitrato de Cd y Pb que se utilizaron para impregnar los MP se disociaron para dar lugar a cationes en la solución y estos se impregnaron como cloruros metálicos.

## 10 Anexo C. Análisis estadístico

Como se observa en la Tabla 10.1 sólo se presenta un factor estadísticamente significativo al realizar un análisis de varianza, el cual es la concentración, el análisis se realizó con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 10.1 ANOVA para tipo de contaminante y tipo de plástico

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración	2.7616E7	3	9.20532E6	95.85	0.0000
B:Tipo de plástico	128815.	5	25763.0	0.27	0.9296
RESIDUOS	1.08525E7	113	96040.0		
TOTAL (CORREGIDO)	3.87257E7	121			

No se encontró alguna diferencia estadísticamente significativa entre los contaminantes analizados, por lo cual en el presente estudio se presentaron resultados para concentración y tipo de contaminante como factores.

En la Tabla 10.2 y 10.3 se muestran los resultados para pruebas de múltiples rangos donde se comparan las concentraciones de los dos contaminantes de trabajo (metal y combustóleo).

Tabla 10.2 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por metales

.Concentración (mg/L)	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0.05	18	0.777795	73.0449	X
0.5	35	9.72492	52.4143	X
5	36	99.373	51.6505	X
50	33	1112.83	54.0077	X

Tabla 10.3 Pruebas de múltiple rangos para adsorción por combustóleo

Concentración	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0.5	18	59.4708	103.64	X
5	18	213.398	103.64	X
150	18	2366.14	103.64	X
50	18	2366.16	103.64	X

Como se puede observar en la Tabla 10.2 y 10.3 se tiene 1 grupo homogéneo para ambos contaminantes, lo cual indica que todas las concentraciones tienen comportamiento similar, por ello se decidió trabajar con ambos contaminantes juntos para la realización del ANOVA presentado en el estudio.

Por otro lado, en la Tabla 10.4 se muestran resultados para pruebas de múltiples rangos para los diferentes tipos de plástico.

Tabla 10.4 prueba de múltiples rangos para los tipos de plásticos

.Tipo de plástico	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
PEBD	20	259.995	69.7775	X
PS	20	270.201	69.7775	X
PET	20	299.297	69.7805	X
PP	21	318.23	68.1558	X
PEAD	20	341.651	69.7775	X
PVC	21	344.69	68.1558	X

Como se observa en la Tabla 10.4 la tendencia que presentan los plásticos es similar, para ambos contaminantes, tanto para metales como para combustóleo.