

**PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS EN
ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS
RESIDUALES DE LA PROVINCIA DE CÁDIZ:
IDENTIFICACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y
RENDIMIENTO DE ELIMINACIÓN**

Ana Amelia Franco del Pino

Máster de Gestión Integral del Agua

Curso 2019-2020



Facultad de Ciencias
del Mar y Ambientales





Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales
Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente

Trabajo Fin de Máster

**PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS EN
ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS
RESIDUALES DE LA PROVINCIA DE CÁDIZ:
IDENTIFICACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y
RENDIMIENTO DE ELIMINACIÓN**

Ana Amelia Franco del Pino

A handwritten signature in blue ink, enclosed within a circular scribble. The signature appears to read 'Ana Amelia Franco del Pino'.

Puerto Real, Julio 2020

Dña. M^a Dolores Coello Oviedo y D^a Rocío Rodríguez Barroso, profesoras del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz (UCA) han tutorizado del Trabajo Fin de Grado titulado **“PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES DE LA PROVINCIA DE CÁDIZ: IDENTIFICACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y RENDIMIENTO DE ELIMINACIÓN”**, realizado por Dña. Ana Amelia Franco del Pino.

COELLO OVIEDO
MARIA
DOLORES -
31256946S

Firmado digitalmente
por COELLO OVIEDO
MARIA DOLORES -
31256946S
Fecha: 2020.07.10
09:16:08 +02'00'

Firmado por RODRIGUEZ BARROSO
MARIA DEL ROCIO - 31673128N el
día 10/07/2020 con un
certificado emitido por AC FNMT
Usuarios

Fdo.: Dña. M^a Dolores Coello Oviedo

Fdo.: Dña. Rocío Rodríguez Barroso

A mi familia,
hasta el infinito.

AGRADECIMIENTOS

A las tutoras de este trabajo fin de máster, por su confianza, apoyo y amistad, sin vuestro empuje no estaría redactando esta memoria en julio de 2020. Rocío, gracias por estar siempre disponible para un muestreo, una identificación o lo que se tercié. Loli, gracias por las tutorías interminables, la paciencia y los ánimos durante este año tan duro. Es un placer formar equipo con vosotras.

Al profesorado del Máster de Gestión Integral del Agua, por los conocimientos impartidos durante este curso académico.

A mis compañeros de clase, habéis sido una compañía excelsa, hemos creado lazos de amistad que espero puedan prolongarse tras la finalización de este curso, recordando los momentos de clases interminables, interpretaciones musicales, comidas internacionales y brindis llenos de afecto.

A mis compañeras de investigación, por estar siempre dispuestas a ayudarme a limpiar un tamiz sin importar las horas. Miriam gracias por estar cerca incluso estando en Brasil.

A mis padres, por apoyarme a continuar y terminar este curso, por estar siempre conmigo en la distancia, por preguntar, preocuparse y quererme siempre. Gracias por ofrecerme una infancia, juventud y adultez inmejorable y como siempre digo “Quiero volver hace años, al pueblo de Sardina”.

A mis tíos y primos, esta cuarentena me ha enseñado que la soledad no existe cuando se tiene una familia comuna como la nuestra. No se pueden imaginar las ganas que tengo de llegar, y ver las vistas desde el porche de las Carbos, mientras, los gatos me rodean o sentarme frente a la marea de Pozo Izquierdo y sentir el viento cantando con mis sisters y brothers el ciclo primal.

A Armi, por siempre tener una sonrisa para mí, por levantarme el ánimo, por quererme, acompañarme y por permitirme ser parte de tu familia.

A mis amigos, compañeras de piso y jartibles compañeras del baloncesto, habéis sido la mejor forma de desconectar y disfrutar del escaso tiempo libre que he gozado.

INDICE

1	RESUMEN	1
2	ABSTRACT	2
3	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
3.1	Introducción	3
3.2	Objetivos	4
4	ANTECEDENTES	5
4.1	Plásticos	5
4.2	Microplásticos (MPs).....	6
4.3	Microplásticos en los ecosistemas acuáticos	8
4.4	Microplásticos en estaciones depuradoras de aguas residuales	10
5	MATERIAL Y MÉTODOS	13
5.1	Estaciones depuradoras de estudio.....	13
5.1.1	EDAR Cádiz – San Fernando.....	13
5.1.2	EDAR Jerez de la Frontera.....	14
5.2	Toma de muestras	16
5.3	Análisis de las muestras	17
5.3.1	Método de extracción de microplásticos	17
5.3.2	Cuantificación y caracterización de las micropartículas	18
5.3.3	Identificación de Microplásticos	20
5.4	Proyecto original.....	21
5.5	Control de la contaminación	22
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
6.1	Cuantificación de micropartículas	23
6.2	Caracterización de micropartículas según la forma.....	26
6.3	Identificación de microplásticos	30
6.4	Rendimiento de eliminación de microplásticos	38
7	CONCLUSIONES.....	43
8	PERSPECTIVAS	44
9	BIBLIOGRAFÍA.....	45
	ANEXOS.....	50

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales fuentes y vías de entradas de microplásticos en el medio marino..	8
Figura 2. Estimación de distribución de microplásticos en el medio marino.....	9
Figura 3. Representación de la eficacia de eliminación de microplásticos en las diferentes etapas depurativas.....	11
Figura 4. Diagrama flujo EDAR Cádiz - San Fernando.....	14
Figura 5. Diagrama flujo EDAR Jerez de la Frontera	15
Figura 6. Esquema proceso WPO.....	18
Figura 7. Microscopio estereoscópico Carl Zeiss Axio Imagen.....	19
Figura 8. FT-IR Spectrum 100	21
Figura 9. Cantidad de micropartículas cuantificadas en las EDARs de estudio.....	23
Figura 10. Distribución porcentual de Mpart/L según su tamaño.	24
Figura 11. Presencia de micropartículas inferiores a 100 µm.	25
Figura 12. Ejemplos de formas de micropartículas presentes en las muestras analizadas	27
Figura 13 Distribución de micropartículas según su forma en influente y efluente de las EDARs de estudio.	29
Figura 14. Espectro de absorbancia muestra 1160 identificada como polietileno de alta densidad.....	31
Figura 15. Distribución porcentual de microplásticos respecto al total de micropartículas presentes	32
Figura 16. Polímeros identificados y su distribución en las EDARs estudiadas.....	35

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Polímeros con mayor producción a nivel mundial.....	6
Tabla 2. Información EDARs estudiadas.	13
Tabla 3. Parámetros de control EDAR Jerez de la Frontera.....	15
Tabla 4. Cantidad de micropartícula/L según la forma. EDAR Cádiz – San Fernando. 27	
Tabla 2. Cantidad de micropartícula/L según la forma. EDAR Jerez de la Frontera.....	28
Tabla 6. Cantidad de microplástico/L EDAR Cádiz - San Fernando.....	33
Tabla 7. Cantidad de microplástico/L EDAR Jerez de la Frontera.	33
Tabla 8. Microplásticos/L estimados según el tipo de polímero en las EDARs estudiadas.	37
Tabla 9. Cantidad de microplásticos/L estimados en las muestras y rendimiento de eliminación	38
Tabla 10. Resumen de resultados de estudios de previos para comparar el presente TFM.....	40

GLOSARIO DE TÉRMINOS

EAA	Etileno ácido acrílico
EDAR	Estación depuradora de agua residuales
EVA	Foam
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
MP	Microplástico
Nylon	Nylon
PA	Poliamida
PAMA	Polialquil metacrilato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PET	Tereftalato de polietileno
PL	Poliéster
Plastomag	-
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVC	Policloruro de vinilo
Resin	-
SBR	Estireno butadieno
VDC	Cloruro de vinilideno

1 RESUMEN

Los microplásticos (MPs) son polímeros sintéticos, menores de 5 mm, procedentes del uso generalizado de plásticos y cuya presencia en el medio natural ha despertado interés en los medios de comunicación y la sociedad. Varios autores han reportado que las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) actúan como una de las principales vías de entrada de microplásticos al ecosistema marino.

Este estudio investigó la presencia de microplástico en el influente y efluente de las dos EDARs con mayor capacidad de tratamiento de la provincia de Cádiz, así como, el rendimiento de eliminación en estas instalaciones.

Los microplásticos fueron extraídos de la matriz de materia orgánica de las aguas residuales mediante la oxidación húmeda con peróxido (WPO), siguiendo el método recomendado por la administración nacional oceánica y atmosférica (NOAA). Posteriormente las muestras extraídas fueron cuantificadas y clasificadas según su tamaño, forma y tipo de polímero.

Los resultados obtenidos muestran que la fracción de tamaño más abundante, tanto en el influente como efluente, es la comprendida entre 355 – 100 μm , observando que la abundancia de micropartículas tiene una relación inversa con el tamaño. En cuanto a las formas, las fibras fueron las predominantes ($\geq 40\%$ en todos los casos), seguidas por los fragmentos y copos (con distribuciones semejantes) y finalmente los filamentos y esferas fueron las formas menos abundantes. Se identificaron un total de 20 polímeros, los más frecuentes fueron: HDPE, Nylon, PVC, PS, PMMA, PE y PA.

La cantidad de microplásticos presentes en las muestras varió entre 645,03 MPs/L y 172,29 MPs/L en el influente, mientras que en el efluente la cantidad de microplásticos disminuyó fluctuando desde 62,83 MPs/L hasta 28,25 MPs/L. A partir de estos resultados, se establecieron los rendimientos de eliminación en las EDARs estudiadas, variando entre 62,28% - 94,85%. A pesar del elevado rendimiento de eliminación de microplásticos en las EDARs, se ha estimado que las instalaciones analizadas vierten anualmente entre 1,49 – 3,24 $\cdot 10^9$ MPs/año al medio receptor, lo cual confirma el papel que presentan las estaciones depuradoras en la entrada de microplásticos al ecosistema.

Palabras claves: EDAR, Microplástico, Agua residual, Polímero.

2 ABSTRACT

Microplastics (MPs) are synthetic polymers, smaller than 5 mm, from the widespread use of plastics and whose presence in the natural environment has sparked interest in the media and society. Several authors have reported that wastewater treatment plants (WWTPs) act as one of the main pathways for microplastics to enter the marine ecosystem.

This study investigated the presence of microplastic in the influent and effluent of the two largest WWTPs in the province of Cádiz, as well as the removal efficiency in both facilities.

Microplastics were extracted from the organic matter matrix of the wastewater by wet peroxide oxidation (WPO), following the method recommended by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Subsequently, the extracted samples were quantified and classified according to their size, shape, and type of polymer.

The results obtained showed that the most abundant size fraction, both in influent and effluent, was between 355 - 100 μm , observing that the abundance of microparticles had an inverse relationship with size

Regarding the forms, the fibers were the predominant ($\geq 40\%$ in all cases), followed by the fragments and flakes (with similar distributions) and finally the filaments and spheres were the least abundant forms. A total of 20 different polymers were identified, the most frequent were: HDPE, Nylon, PVC, PS, PMMA, PE and PA.

The amount of microplastics in the samples varied between 645.03 MPs/L and 172.29 MPs/L in the influent, while in the effluent the amount of microplastics decreased, fluctuating from 62.83 MPs / L to 28.25 MPs / L.

From these results, the removal efficiency in the analysed WWTPs was established, varying between 62.28% - 94.85%. Despite the high performance of microplastic elimination in WWTPs, it has been estimated that the analysed facilities pour annually between $(1.49 - 3.24) \cdot 10^9$ MPs / year into the receiving environment, confirming the role of the wastewater treatment plants as a source of microplastics to the ecosystem.

Keywords: WWTP, Microplastics, wastewater, Polymer.

3 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

3.1 INTRODUCCIÓN

Los plásticos son materiales sintéticos que, debido a su durabilidad, ligereza y resistencia y bajo coste de producción han generado una revolución en la sociedad, estando presentes en múltiples actividades tanto industriales como domésticas; de hecho, la industria de los plásticos ha pasado de producir 2 millones de toneladas anuales en los años 50 hasta casi 360 millones de toneladas registradas en 2018 (Geyer et al., 2017; Plastics Europe, 2019). El problema radica en que hasta 2015, se había estimado que del total de plásticos producidos (350 millones de toneladas) el 79% no fue reciclado ni tratado correctamente, convirtiéndose en residuos que se depositan, fragmentan y degradan en el medio natural formando los microplásticos (Geyer et al., 2017).

La palabra microplásticos hace referencia a los plásticos inferiores a 5 mm (Gago et al., 2016; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2017; Xu et al., 2016), este concepto fue expresado por primera vez por Thompson en el estudio ‘Lost at Sea: Where is all the Plastic?’ publicado en 2004 (Thompson et al., 2004), en el cual se realizó un estudio preliminar de la presencia de fibras y fragmentos en ecosistemas acuáticos. A partir de este estudio, la presencia de microplásticos en distintos ecosistemas, organismos y alimentos ha sido reportada, pasando a ser un tema ambiental de interés y repercusión social.

Los microplásticos pueden llegar al medio natural a través de múltiples vías como la escorrentía fluvial, el aire, actividades realizadas directamente en alta mar o a través de las aguas depuradas. (Sundt et al., 2016). Las estaciones depuradoras reciben las aguas residuales procedentes de las actividades urbanas, industriales y domésticas de las poblaciones a las que presta servicio y tienen como objetivo eliminar la contaminación de estas y poder verterla al medio receptor sin producir daño al ecosistema receptor. Estas instalaciones no presentan tratamiento específico para la eliminación de microplásticos, y son varios los autores que han investigado la presencia de estos contaminantes emergentes en las aguas residuales, estableciendo que los rendimientos de eliminación oscilan entre 64% - 99%. El destino final de los microplásticos extraídos de la línea de agua de una EDAR convencional presumiblemente son los lodos, al no existir tratamiento específico para su eliminación. (Edo et al., 2019; Liu et al., 2019; Michielssen et al., 2016; Murphy et al., 2016; Sun et al., 2019; Talvitie, et al., 2017).

A pesar de la elevada eficiencia de eliminación de estas instalaciones, se ha estimado que la cantidad de microplásticos procedentes de las estaciones depuradoras que llegan a los cauces receptores es muy elevada, llegando superar el orden de 10^9 microplásticos liberados al día (Hidayaturrehman & Lee, 2019).

Como se ha comentado anteriormente, la contaminación por microplásticos ha despertado interés en la sociedad tras haber trascendido varias investigaciones sobre la presencia de estos contaminantes en múltiples ecosistemas, además, las depuradoras han sido reportadas como una de las principales vías de microplásticos a los cauces receptores (Sundt et al., 2016).

3.2 OBJETIVOS

El presente trabajo fin de máster, tiene como objetivo principal estudiar la presencia de microplásticos en las estaciones depuradoras con mayor capacidad de tratamiento de la Provincia de Cádiz, así como, determinar la eficacia de eliminación en estas instalaciones.

Objetivos específicos

Con la finalidad de alcanzar este objetivo general se han establecido una serie de objetivos específicos, que se describen a continuación:

- Cuantificar y determinar la distribución de micropartículas según su forma y tamaño, en el influente y efluente de las EDARs Cádiz-San Fernando y Jerez de la Frontera.
- Identificar los microplástico según su tamaño y tipo de polímero respecto al total de micropartículas cuantificadas en las muestras procedentes de las estaciones analizadas.
- Estimar el rendimiento en la depuración de MPs en la línea de aguas de las depuradoras objeto de estudio.

4 ANTECEDENTES

4.1 PLÁSTICOS

Los plásticos son polímeros artificiales no metálicos derivados del petróleo, compuestos por un conjunto de moléculas repetitivas que poseen alto peso molecular (GESAMP, 2010). Estos polímeros constituyen un grupo de materiales heterogéneos, con propiedades, características, usos y aplicaciones distintas (PlasticsEurope, 2019). La importancia de los materiales plásticos se puede comprobar cuando se examinan los beneficios que proporcionan a la sociedad, industria y tecnología (Rodrigues et al., 2019), siendo prácticamente imposible imaginar la sociedad actual sin estos materiales. El uso masificado de los plásticos radica en la idoneidad de sus propiedades destacando, su ligereza, resistencia, bajo costo y durabilidad (Andrady & Neal, 2009).

Los plásticos se pueden clasificar en dos grandes grupos: termoplásticos y termoestables. Por un lado, los termoplásticos se caracterizan por fundirse cuando se calientan y solidificarse al enfriarse, mientras los plásticos termoestables forman una red interna al calentarlos que genera un cambio químico en el material que una vez enfriado no permite su modificación. Siendo la capacidad de transformación la diferencia entre estas dos categorías de polímeros (PlasticsEurope, 2018). A continuación, se recogen los polímeros más abundantes de cada categoría, así como los usos y densidades de estos (Tabla 1).

La producción de plásticos en 2018 alcanzó 359 millones de toneladas, según la organización PlasticsEurope (2019), siendo Asia el responsable del 51% de la fabricación, destacando China cuya producción representa el 30% de la industria mundial. En cuanto a Europa en el año anteriormente mencionado se fabricaron 61,8 millones de toneladas, lo que supone el 17% de los plásticos producidos a nivel planetario (PlasticsEurope, 2019).

La mayor parte de los termoplásticos manufacturados (PE, PP) se utilizan en actividades de embalaje que tienen una vida útil corta acabando como residuos (GESAMP, 2015), sin embargo, hay compuestos plásticos cuya vida se extiende durante décadas, por lo que la cantidad de desechos plásticos generados no coincide con la producción anual.

En 2018 se recogieron y trataron 29,1 millones de toneladas de residuos plásticos en Europa, de estos el 32,5% se recicló, el 42,6% fue usado en actividades de recuperación energética y 24,9% fue depositado en vertederos (PlasticsEurope, 2019).

Tabla 1. Polímeros con mayor producción a nivel mundial. Fuente: (Alimi et al., 2018; de Sá et al., 2018; PlasticsEurope, 2019; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2018; Torre, 2015).

	<i>Tipo de polímero</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Usos</i>
<i>Plásticos Termoestables</i>	PES: Poliéster	1,24-2,3	Tejidos, revestimiento de material corrosivo, mobiliario, pinturas.
	Resina Epoxi	1,11-1,15	Adhesivos industriales, construcción de moldes como de piezas maestras, laminados, extrusiones.
<i>Termoplásticos</i>	PVC: Cloruro de Polivinilo	1,16-1,58	Construcción, tuberías, marco de ventanas, recubrimiento de suelos
	EAA: Etileno ácido acrílico	0,96	Revestimiento y adhesión
	PET: Tereftalato de polietileno	0,96-1,45	Botellas de agua, refrescos, zumos. Productos de limpieza
	PS: Poliestireno	1,04-1,1	Patillas de gafas, vasos de plástico, embalaje, aislamiento de edificios, bandeja de huevos.
	HDPE: Polietileno de alta densidad	0,94	Botellas, juguetes, tuberías, productos de limpieza
	PA: Poliamida	1,02-1,16	Fibras textiles, cableado, envasado de alimentos, pesca, cepillos de dientes.
	PP: Polipropileno	0,83-0,92	Envasado de alimentos, gorras, envases para microondas, tuberías, industria automovilística, billetes
	PE: Polietileno	0,89-0,98	Producción de bolsas, botellas, cosméticos
	Nylon* (subtipo de poliamida)	1,02-1,16	Textil, cepillo de dientes, cuerdas, aislantes

A nivel mundial se ha estimado que hasta 2015 se habían generado 6300 millones de residuos plásticos, de los cuales el 79% no han sido recogidos ni tratados acumulándose en vertederos y ecosistemas naturales (Geyer et al., 2017). Los plásticos acumulados en el medio natural se descompondrán durante cientos o miles de años, fragmentándose en pequeños materiales, que forman los microplásticos (OECD, 2018).

4.2 MICROPLÁSTICOS (MPs)

Actualmente no existe una definición oficial del término microplásticos, sin embargo, a partir de la bibliografía consultada, se puede considerar que los microplásticos engloban al grupo de polímeros derivados del petróleo cuyo tamaño está comprendido entre 5 mm-

1µm. Son partículas sólidas, insolubles en agua y de baja degradabilidad (Vollertsen & Hansen, 2017; Wright et al., 2013).

Los microplásticos pueden ser catalogados según tres características distintas:

- Procedencia del microplástico
- Forma de las micropartículas
- Tipo de polímero

La procedencia del microplástico determina si su tamaño es originario de su manufactura, *microplásticos primarios*, o si es el resultado de procesos de degradación, *microplásticos secundarios* (GESAMP, 2015).

Los **microplásticos primarios** son liberados al medio con un tamaño inferior a 5 mm, se usan como exfoliantes en artículos de higiene personal como cremas dentífricas, geles y champús, de acuerdo, a Napper & Thompson (2016) un envase de exfoliante facial puede contener hasta 700.000 microesferas que son liberadas al medio natural, en los últimos años algunos países han prohibido el uso de microplásticos en la formulación de productos cosméticos (Carr et al., 2016).

También pueden originarse por procesos de abrasión de plásticos grandes durante su producción (pellets), uso o mantenimiento, por lo que los restos de neumáticos o las fibras sintéticas de las textiles liberadas durante el lavado son considerados microplásticos primarios (Boucher & Friot, 2017; Sundt et al., 2016).

Los **microplásticos secundarios** engloban a los materiales plásticos cuyo tamaño disminuye como consecuencia de la degradación química, física y/o biológica, tras ser depositados en el medio ambiente (Alimi et al., 2018; Boucher & Friot, 2017).

La *forma* de los microplásticos influye en la eficiencia de eliminación en la línea de agua de la depuradora, la capacidad de generar daño por ingestión o de absorber otros contaminantes debido a su elevada área superficial, siendo ineludible su estudio (GESAMP, 2015; Sun et al., 2019).

En cuanto a la clasificación de microplásticos según la forma se pueden distinguir cinco clases distintas: copo, esfera, filamento, fragmento y fibras (Masura et al., 2015; Murphy et al., 2016; Talvitie et al., 2017).

Finalmente, el *tipo de polímero* hace referencia a la composición química de este, determinando las características intrínsecas de cada plástico (densidad, capacidad de aislamiento, resistividad, dureza, elasticidad, flexibilidad, etc.) en la Tabla 1 se enumeran los polímeros más abundantes.

4.3 MICROPLÁSTICOS EN LOS ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

La presencia de microplásticos en los ecosistemas acuáticos ha sido reportada por varios autores en sistemas de agua dulce, estuarios, playas, superficie oceánica, columna de agua, sedimentos y organismos marinos (Alimi et al., 2018; Rodrigues et al., 2019; Simon-Sánchez et al., 2019; Wright et al., 2013).

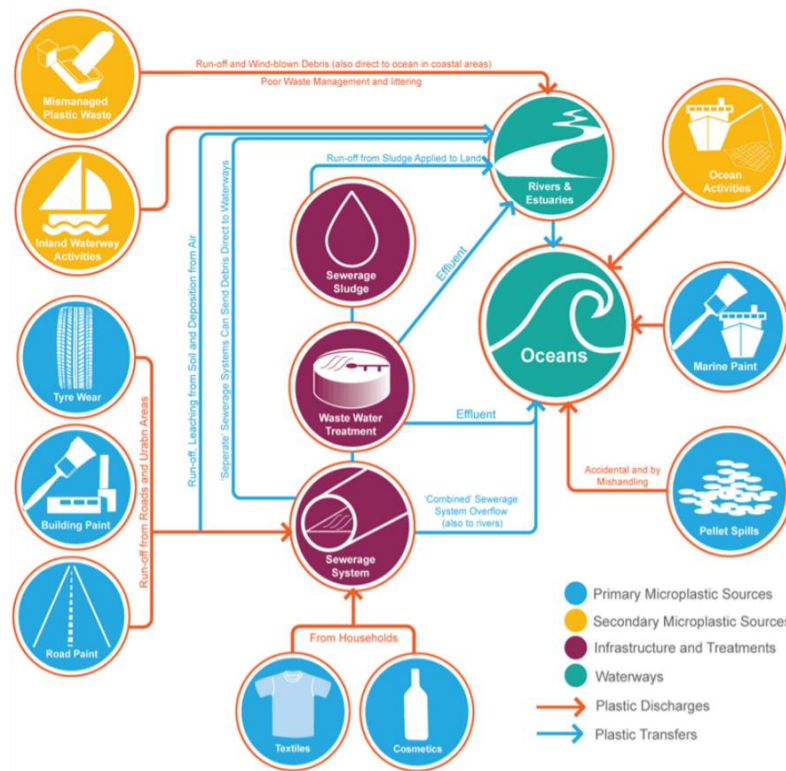


Figura 1. Principales fuentes y vías de entradas de microplásticos en el medio marino. (Sundt et al., 2016).

En los últimos años se ha producido un aumento de los estudios de investigación sobre la presencia de microplásticos en los sistemas acuáticos. La abundancia de estos contaminantes emergentes es muy variable, ya que depende de múltiples factores tales como, densidad de población cercana a costa y ríos, usos del suelo, presencia de puertos, nivel y calidad de depuración de aguas residuales, precipitación, corrientes marinas, etc. (Hann et al., 2018).

A partir de este estudio se establecieron las principales fuentes y vías de entrada de microplásticos (Figura 1), los polímeros sintéticos pueden ser introducidos mediante: escorrentía pluvial a través de los cauces de ríos o barrancos, efluentes de las aguas residuales, descarga de pellets procedentes de actividades industriales o mediante labores realizadas directamente en alta mar.

En 2015, la organización internacional de protección marina (GESAMP, por sus siglas en inglés), estableció una estimación de microplásticos en el medio marino a nivel planetario (Figura 2) a partir del compendio de numerosas publicaciones de determinación de microplásticos en organismos, sedimento, columna de agua, fondo y superficie marina.

En la Figura se observa que se estima que en la zona mediterránea de la Península Ibérica se estima que existe el mayor nivel de concentración de microplástico, mientras que la zona atlántica, en donde se sitúa la Bahía de Cádiz establece el cuarto nivel de abundancia con una variación entre 2000-7000 microplásticos/km².

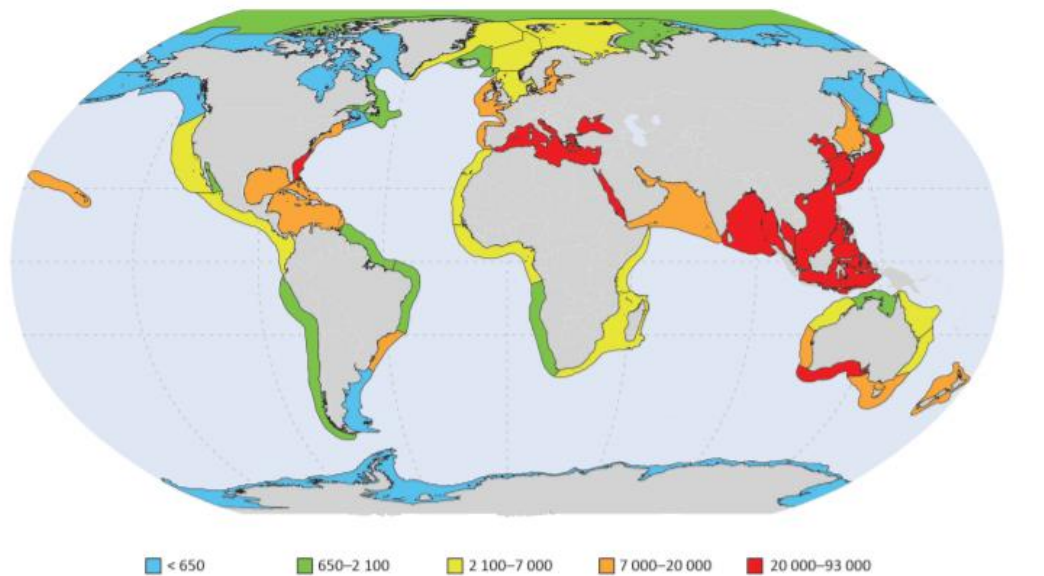


Figura 2. Estimación de distribución de microplásticos en el medio marino (partículas/km²), recogido por GESAMP (2015) basado en Lebreton (2012).

Otras investigaciones señalan que la concentración de microplásticos fluctúa entre valores inferiores a 0,1 MPs/L y 1,032 MPs/L, pudiendo aumentar la concentración en sistemas de agua dulce con concentraciones hasta 2,4 MPs/L. (Norén, 2007; Sard et al., 2016).

En cuanto la forma mayoritaria de microplástico las fibras y fragmentos los predominantes en los distintos estudios e investigaciones consultados (de Sá et al., 2018a; Mintenig et al., 2017; Nel & Froneman, 2015; Sun et al., 2019; K. Zhang et al., 2018).

4.4 MICROPLÁSTICOS EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES

Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) tratan las aguas residuales provenientes de las actividades urbanas, industriales y domésticas con el objetivo de eliminar de contaminantes el agua para que al verterla al medio receptor esta no suponga ningún impacto negativo o amenaza para el bienestar de las personas o de los ecosistemas (Bellasi et al., 2020).

Las aguas residuales que llegan a la EDAR no son homogéneas y además su contenido difiere según las costumbres de la población, las estaciones y el momento del día. Estas aguas se caracterizan por su alto contenido en materia orgánica siendo el objetivo de la estación depuradora eliminarla mediante un conjunto de procesos unitarios.

En lo referente a los microplásticos, los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) se presentan como una de las principales fuentes de estos polímeros (Figura 1) al medio marino (Carr et al., 2016; GESAMP, 2015; Mason et al., 2016; Mintenig et al., 2017; Sun et al., 2019; Ziajahromi et al., 2017).

La forma predominante de microplástico en las estaciones depuradoras son las fibras. Según investigaciones realizadas por varios autores esto se debe al lavado de ropa sintética en los distintos domicilios, estimándose que en cada lavado se liberan más de 1900 fibras por cada prenda (Browne et al., 2011; Salvador et al., 2017).

La mayoría de las EDARs en funcionamiento no poseen ninguna tecnología específica para la eliminación de microplásticos, sin embargo, varios autores (Masiá et al., 2020; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019) han estimado que en el conjunto de operaciones unitarias que comúnmente forman parte del tratamiento de las aguas se puede llegar a eliminar hasta el 90% de los polímeros sintéticos que llegan a estas instalaciones con las aguas residuales (Masiá et al., 2020). La concentración de microplásticos en los efluentes de las depuradoras, según aparece recogida en diferentes publicaciones, oscila entre 0-477 MPs/L (Michielssen et al., 2016; Talvitie et al., 2015; Ziajahromi et al., 2017). Tal y como se ha mencionado anteriormente, la eliminación de microplásticos puede ser muy elevada,

estando condicionada por la alta heterogeneidad que presentan las aguas residuales, así como, de las condiciones de operación, las propiedades de los lodos y la flotabilidad de los microplásticos (Masiá et al., 2020). En la Figura 3 se recoge la eficacia de eliminación de microplásticos en cada etapa de tratamiento de una estación depuradora convencional.

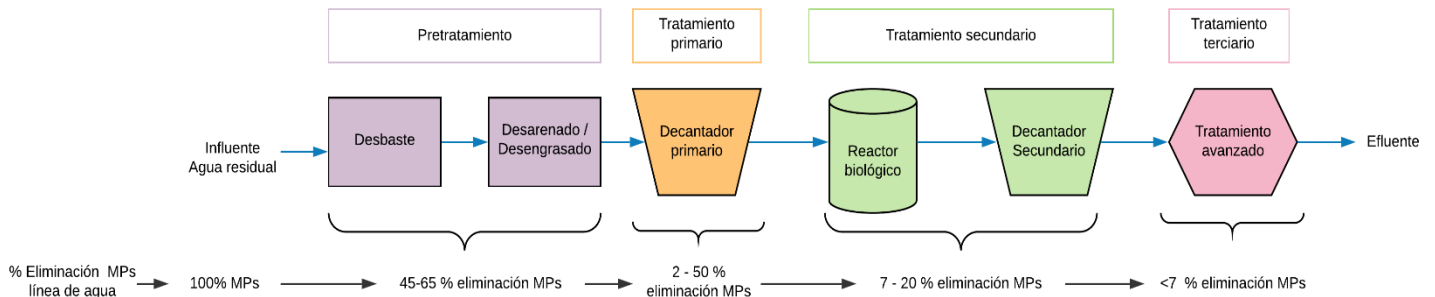


Figura 3. Representación de la eficacia de eliminación de microplásticos en las diferentes etapas depurativas. Adaptado de Masiá et al., 2020 y Sun et al., 2019.

El pretratamiento, es considerada como la unidad que mayor capacidad de eliminación de microplásticos pudiendo llegar su eficiencia hasta el 65% del total de microplásticos presentes. En el proceso de cribado o desbaste, compuesto por rejillas o tamices se ha estimado que la eliminación puede llegar al 60%. Por otro lado, en la unidad de desarenado-desengrasado, los microplásticos son excluidos de la línea de agua mediante procesos de decantación (desarenador) o flotación (desengrasador) y serán tratados como residuos sólidos junto al resto de partículas recogidas en este proceso (Murphy et al., 2016; Z. Zhang & Chen, 2019).

En el clarificador primario se retiran los sólidos sedimentables. La eficacia de retirada de sólidos y/o microplásticos depende de distintos factores como: tiempo de retención, temperatura, velocidad del flujo, el sistema de depuración (altura del tanque, superficie), tamaño y densidad de las partículas, en el caso de los microplásticos puede llegar a retirar hasta el 50% de estos contaminantes emergentes. Esta eliminación es favorecida al aumentar el tiempo de retención o la temperatura de operación (Masiá et al., 2020).

El tratamiento biológico mediante lodos activos consiste en la degradación de la materia orgánica, reducción de compuestos tóxicos y nutrientes, mediante la acción de microorganismos. Este proceso se divide en dos etapas. En primer lugar, la etapa de aireación en la que se produce la asimilación y degradación de materia orgánica por parte de los microorganismos presentes en el reactor. Algunos autores han establecido que

durante la aireación, se pueden incorporar los microplásticos a la atmósfera (Chen et al., 2020).

En segundo lugar, aparece la operación de decantación, también conocida como decantación secundaria. En este punto, se produce una separación del agua tratada de los fangos biológicos generados. Durante la decantación se ha estimado que se pueden eliminar entre el 7 – 20% de los microplásticos presentes en las aguas residuales (Masiá et al., 2020; Sun et al., 2019).

Por último, en el tratamiento terciario o de afino se mejora la calidad de las aguas depuradas para ser reutilizada o vertida al medio receptor. Debido a la escasez de información de eliminación de microplásticos en este tipo de tratamiento no se pueden establecer referencias sobre el funcionamiento de estas, no obstante, ha de suponerse que un tratamiento más avanzado conseguirá mejores rendimientos en la eliminación de estos contaminantes emergentes (Masiá et al., 2020; Sun et al., 2019). El destino final de los microplásticos extraídos de la línea de agua son presumiblemente los lodos generados durante el proceso depurativo ya que no existe un tratamiento específico para ello (Edo et al., 2019; Masiá et al., 2020; Michielssen et al., 2016; Salvador et al., 2017; Sun et al., 2019).

A pesar del elevado rendimiento de extracción de microplásticos y su baja concentración en los efluentes de aguas residuales, se ha estimado que las EDARs liberan una elevada cantidad de estos contaminantes emergentes al medio receptor. En un estudio realizado en Estados Unidos con 17 estaciones depuradoras, se estimó que entre 50000 – 15 millones de MPs/día de microplásticos se vierten al medio receptor a través del efluente de la planta (Mason *et al.*, 2016).

Otros autores, han estimado que las EDARs aportan entre 2×10^6 – 2×10^{11} MPs/día, actuando como una vía entrada de microplásticos al medio (Edo et al., 2019; Murphy et al., 2016; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2015; Ziajahromi et al., 2017).

5 MATERIAL Y MÉTODOS

En este apartado se describirán las Estaciones Depuradoras estudiadas en el presente trabajo fin de máster, así como, el conjunto de técnicas aplicadas y equipos usados, para la consecución de los objetivos propuestos. En su desarrollo se abarcan los procesos de recogida y extracción de la muestra y posterior cuantificación e identificación de las micropartículas y microplásticos.

5.1 ESTACIONES DEPURADORAS DE ESTUDIO

En el proceso de selección de las EDARs a analizar para el presente estudio, se tuvo en cuenta que las depuradoras analizadas respondieran a las instalaciones con mayor capacidad de tratamiento en la provincia de Cádiz con la finalidad de establecer la presencia de microplásticos en las aguas residuales de los mayores núcleos poblacionales y estimar el aporte de estas instalaciones al medio receptor. En concreto las EDARs elegidas fueron: Cádiz – San Fernando y Jerez de la Frontera, realizando dos muestreos en cada instalación, las características de ambas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Información EDARs estudiadas. Fuente: Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía

	EDAR Cádiz – San Fernando	EDAR Jerez de la Frontera
Ubicación	Polígono El Portal	Carretera CA-33, Km 5
Caudal (m ³ /año)	19.100.000	18.000.000
Habitantes - equivalentes	375.000	280.000
Nivel de tratamiento	Secundario	Secundario
Punto de vertido	Océano atlántico (Emisario submarino)	Río Guadalete (directo)

5.1.1 EDAR Cádiz – San Fernando

Esta depuradora se ubica en el municipio de San Fernando, está situada en la vía que une los municipios de Cádiz y San Fernando, correspondiendo con la localización de las marismas del Manchón de la Dolores. Esta instalación recibe las aguas procedentes de los núcleos municipales mencionados anteriormente, caracterizándose por ser aguas urbanas o asimilables. A continuación, se describen de forma somera la línea de agua de esta EDAR:

- Pretratamiento: desbaste con un tamiz de entrada de 5 mm, desarenador-desengrasador.
- Decantación primaria: 4 decantadores circulares.
- Tratamiento biológico: lodos activos de media carga.
- Decantación secundaria: 4 decantadores circulares.

En la Figura 4 se presenta el diagrama de flujo de esta EDAR, incluyendo la línea de tratamiento de lodos.

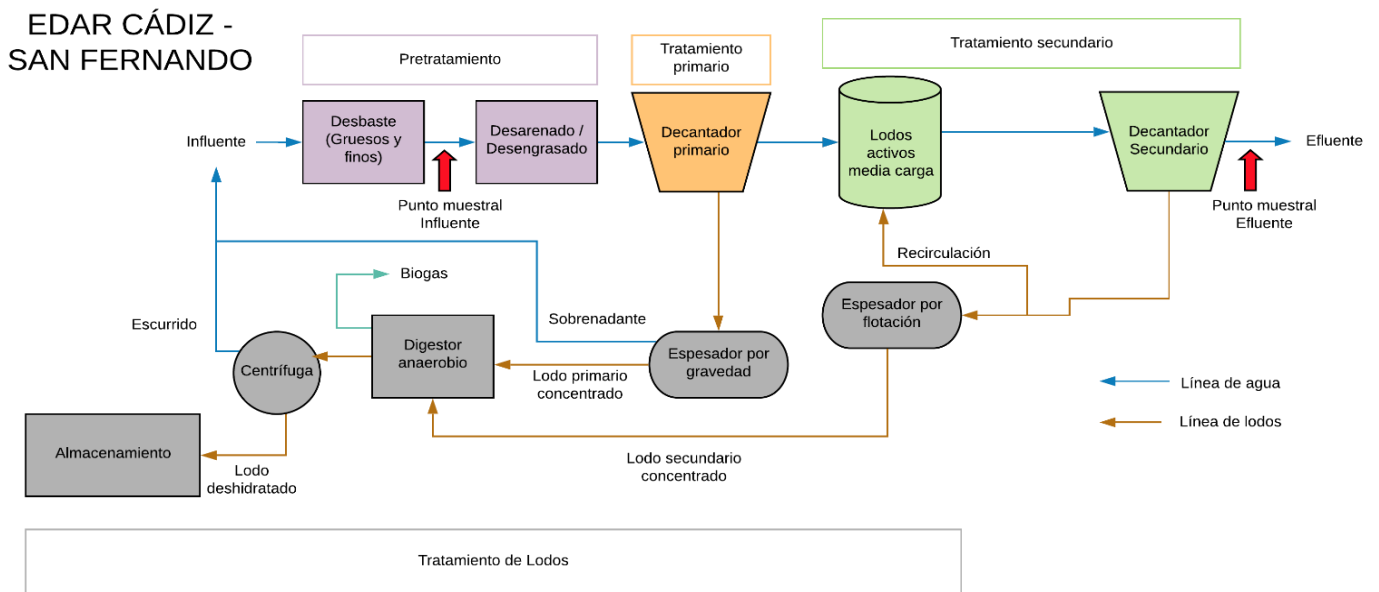


Figura 4. Diagrama flujo EDAR Cádiz - San Fernando. Adaptado de Autorización de vertido, Junta Andalucía (1997).

5.1.2 EDAR Jerez de la Frontera

Esta depuradora ubicada al sur del centro de la ciudad recibe y depura las aguas residuales procedentes de la ciudad de Jerez de la Frontera y los núcleos próximos a esta, como son, Estella del Marqués, El Portal o Guadalcacín. Posteriormente el agua es vertida al río Guadalete, tras ser depurada y adecuada para garantizar que no supongan un riesgo para el ecosistema. A continuación, se describe el sistema de depuración diseñado en la línea de agua (Autorización de vertido, Junta de Andalucía (2005)):

- Pretratamiento: Pozo de gruesos, 3 líneas de desbaste con limpieza automática (rejillas gruesas 25 mm y rejillas finas 10 mm) y 3 líneas de desarenado-desengrasado.

- Decantación primaria: 4 decantadores circulares con rasquetas de fondo arrastradas mediante puente con tracción periférica.
- Tratamiento biológico: 4 cubas de aireación con turbinas de superficie y agitadores de fondo.
- Decantación secundaria: 4 decantadores circulares, con puente semidiametral, tracción periférica y extracción de fangos por succión mediante vacío.

En la Figura 5 se presenta el diagrama de flujo diseñado en la instalación de Jerez de la Frontera, incluyendo la línea de tratamiento de lodos. Asimismo, en la Tabla 3 se exponen los rendimientos de eliminación de la EDAR (SS, DQO y DBO₅).

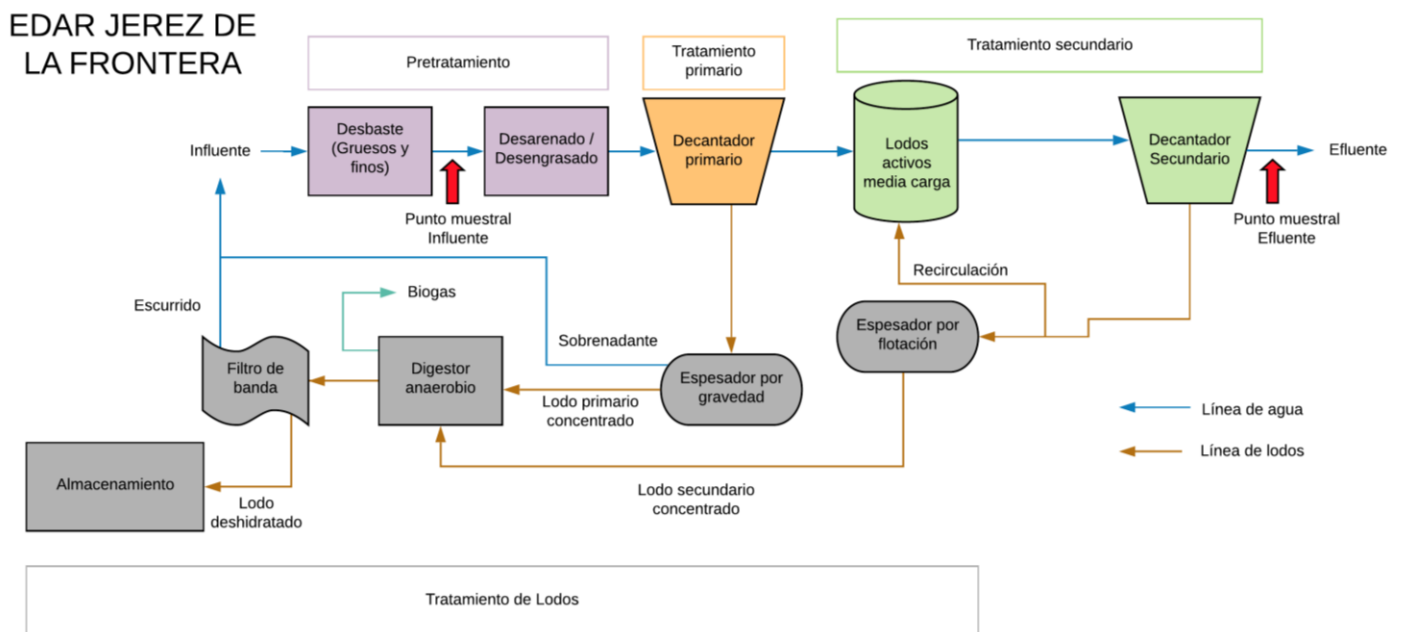


Figura 5. Diagrama flujo EDAR Jerez de la Frontera. Adaptado de la Autorización de vertido, Junta de Andalucía (2005).

Tabla 3. Parámetros de control EDAR Jerez de la Frontera.

	Muestreo 1 (Q (m ³ /d): 43.158)			Muestreo 2 (Q (m ³ /d): 93.158)		
	Influente	Efluente	% Reducción	Influente	Efluente	% Reducción
DQO	764	110	85,6	115	48	58,3
DBO ₅	440	22	95	80	10	87,5
SS	430	55	87,2	146	28	80,8

5.2 TOMA DE MUESTRAS

La recogida de muestras se realizó en el influente, tras el desbaste para evitar obstrucciones por presencia de sólidos de mayor tamaño, y en el efluente, cuando el agua residual ha pasado por todos los procesos de depuración y antes de la descarga al cauce receptor; los puntos de toma de muestras han sido señalados con una flecha roja en las Figura 4 y Figura 5.

Actualmente, no existen métodos estandarizados para la recolección de muestras de microplásticos, para las muestras de aguas residuales se recomienda el uso de tamices/contenedores que permiten tomar un volumen limitado de agua residual (0,5 – 40 litros); dado que las aguas residuales se caracterizan por tener un alto contenido de materia orgánica, este método de muestreo facilita la posterior extracción de la materia orgánica y la filtración de las muestras siendo el método usado en varias investigaciones similares a esta memoria (Dyachenko et al., 2020; Murphy et al., 2016; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019) .

En este proyecto se realizaron toma de muestras puntuales en las que el volumen de agua recogido se determinó *insitu* a partir de las condiciones que presentaron las EDAR, durante el curso 2019 - 2020. Una vez recogida la muestras, se pasó el agua residual a través de cuatro tamices de acero inoxidable de 20 cm de diámetro de 5 mm, 1 mm, 355 y 100 μm de luz de malla (Figura 6) con el objetivo de retener la fracción sólida presente en las aguas residuales, segregar la cantidad de sólido retenido según su tamaño y facilitar el tratamiento de las muestras.

Los sólidos retenidos en el tamiz de 5 mm fueron rechazados, pues los posibles plásticos capturados se considerarían en la fracción miniplásticos, los cuales no son objeto de estudio en el presente trabajo. La fracción retenida en los otros tamices fue trasladada al laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Cádiz, donde se depositaron en vasos de precipitado, empleando agua destilada a presión para garantizar el arrastre de todos los sólidos recogidos.

Posteriormente, los vasos de precipitado con las muestras se introdujeron en la estufa a una T^{a} de 60 $^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de 24 horas, para conseguir la sequedad de los sólidos retenidos.

5.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Las aguas residuales se caracterizan por presentar un alto contenido en materia orgánica. Es por ello por lo que fue necesario someter a la muestra a un pretratamiento para facilitar la extracción de los microplásticos de la matriz orgánica. Actualmente no existe un método estandarizado para la determinación de microplásticos, por lo que tras realizar una revisión bibliográfica se determinó que el método más adecuado, en términos de asequibilidad y tiempo necesario, para extraer los microplásticos es el propuesto por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) (Masura et al., 2015). Este método ha sido ampliamente usado por varios autores (Dyachenko et al., 2020; Mason et al., 2016; Sun et al., 2019; Z. Zhang & Chen, 2020)

5.3.1 Método de extracción de microplásticos

El método empleado consiste en la oxidación de la materia orgánica (WPO, wet peroxide oxidation), mediante la adición de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (el cual actúa como catalizador). En la Figura 6 se esquematiza el método WPO.

El proceso de WPO consistió en la adición de 20 ml de FeSO_4 , (sulfato de hierro 0,05M), y 20 ml de H_2O_2 , (peróxido de hidrógeno al 30%) a la muestra, reaccionando durante 30 minutos a una temperatura de 75°C y agitación (20 rpm). Durante este proceso fue necesario controlar la temperatura, para que no superase los 90°C , ya que podría haber provocado la degradación de los microplásticos. En los casos en los que quedaron restos de materia orgánica tras la reacción química se añadieron otros 20 ml de H_2O_2 y se agitó 30 minutos más, hasta que no quede materia orgánica visible.

Posteriormente, se procedió a la separación por densidad de la muestra, añadiendo una solución de NaCl 5M por cada 20 ml de muestra, estas fueron transferidas a un embudo de separación. La muestra se dejó decantar durante 12 horas rechazando la fase inferior para finalmente recoger la fase sobrenadante en un filtro de polycarbonato, previo filtrado al vacío de la muestra. Estos filtros se dejaron secar durante 24 horas en la estufa a 35°C durante 24 horas.

La fracción sólida recogida en los filtros fue tratada como micropartículas (Mpart) durante la cuantificación y caracterización de las muestras, ya que puede haber materia orgánica que no se haya oxidado u otros compuestos (aditivos al plástico, plastificantes, emulsionantes u hormonas).

Finalmente, se procedió a la identificación final de microplásticos mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

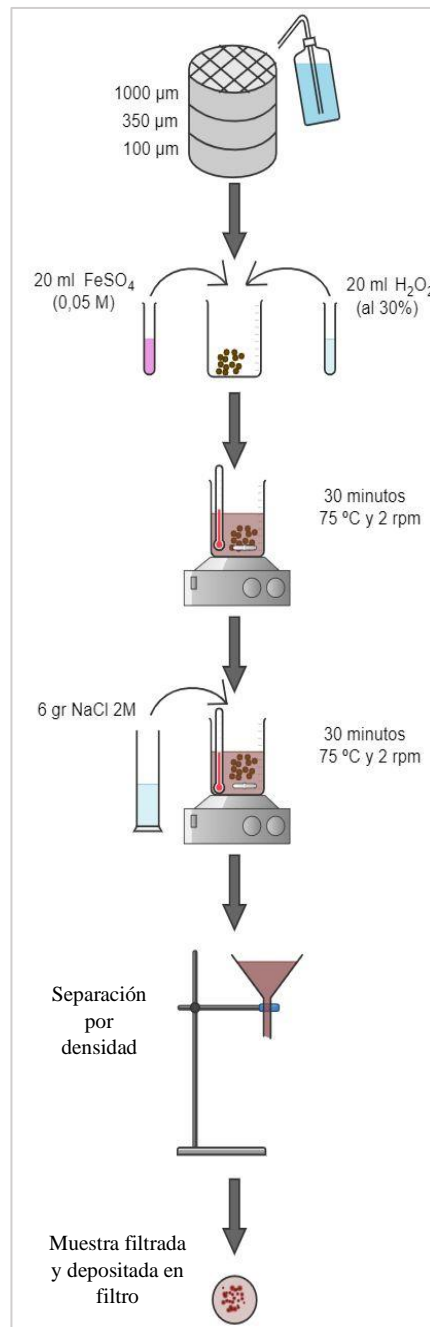


Figura 6. Esquema proceso WPO.

5.3.2 Cuantificación y caracterización de las micropartículas

Las micropartículas se cuantificaron y caracterizaron mediante un microscopio estereoscópico Carl Zeiss Axio Imagen, las fotografías se procesaron con el software ZEN 2 core (Figura 7). Esta técnica se basa en la identificación visual, realizando el conteo de micropartículas presentes, al tiempo que se caracterizan en función a su forma.



Figura 7. Microscopio estereoscópico Carl Zeiss Axio Imagen.

Las partículas cuantificadas se clasificaron según su forma diferenciando 5 categorías distintas: copo, esfera, fibra, filamento y fragmento. Esta clasificación es la propuesta por la NOAA (Masura et al., 2015) y ha sido utilizada con anterioridad en investigaciones sobre determinación de microplásticos en estaciones depuradoras (Liu et al., 2019; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019). Su análisis es importante pues las distintas formas influyen en la eficiencia de eliminación de las EDARs y en la interacción de los mismos con otros contaminantes (Hidayaturrahman & Lee, 2019; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019; Z. Zhang & Chen, 2020).

El total de micropartículas presentes en las muestras se determinó aplicando la siguiente fórmula.

$$N = \left(\frac{\text{Área total filtro}}{\text{Área del filtro analizada}} \right) \times n$$

donde:

N: Número de partículas totales en el filtro.

n: Número de partículas contabilizadas en el área analizada.

En el presente estudio se determinó un cuarto del total del filtro. Para ello fue necesario determinar el área de estudio, a partir de la escala de zoom proporcionada por la lupa binocular. Finalmente se estableció que era necesario analizar 50 fotos en cada una de las muestras, para cuantificar un cuarto del total del filtro, y posteriormente se estimó el total de micropartículas presentes.

5.3.3 Identificación de Microplásticos

Tras la cuantificación de micropartículas, se procedió a identificar los microplásticos presentes en las muestras mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Este método es uno de los más usuales en estudios de determinación de microplásticos (Edo et al., 2019; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019; Z. Zhang & Chen, 2020) y se basa en la generación de una radiación infrarroja por parte del equipo. Una parte es absorbida y mientras otra parte de la radiación es emitida, generando una “huella dactilar” o espectro característico de cada partícula analizada. Estos espectros están formados por picos característico que indican la presencia de enlaces químicos específicos entre átomos, dicho espectro se emplea para identificar la composición de la muestra comparándola con la biblioteca de referencia, a partir del cual se puede determinar si la micropartícula es un microplástico, así como, el polímero del que se trata estableciendo la estructura y pudiendo determinar si son microplásticos al comparar el resultado con los espectros de referencia recogidos en la biblioteca del equipo (Sun et al., 2019).

El equipo utilizado en el presente trabajo fue un espectrómetro PerkinElmer Spectrum 100 (Figura 8). A continuación, se describen las condiciones de análisis:

- En primer lugar, fue necesario limpiar concienzudamente el equipo antes de comenzar a analizar las muestras, procediendo a realizar un banco o background para comenzar la medición.
- Además, en el proceso de tomar y preparar las muestras, el equipo se dejó midiendo la señal a tiempo real para comprobar que en todo momento la línea espectral está al 100% de transmitancia, lo que confirma que no hay contaminación durante el análisis.
- El rango espectral de estudio fue de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.
- Se realizaron 8 escáneres durante la generación de cada espectro.
- Los espectros cuya similitud respecto a la biblioteca de referencia fuera inferior al 70%, fueron descartados siendo determinados como no plásticos.

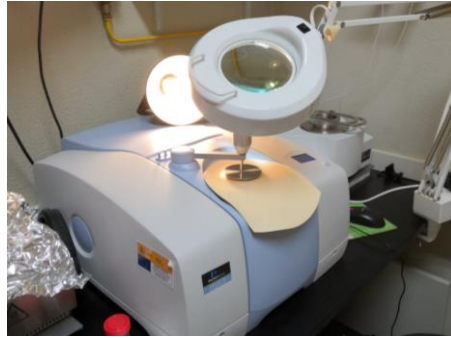


Figura 8. FT-IR Spectrum 100.

5.4 PROYECTO ORIGINAL

La presente memoria es una parte de la investigación planteada en primera instancia y que ante la situación de alerta sanitaria tuvo que ser reducido al análisis de dos estaciones depuradoras de aguas residuales mencionadas anteriormente. En el estudio original se planteó tomar muestras en 3 puntos del sistema de depuración: influente, salida del clarificador primario y efluente, además las instalaciones a estudiar comprendían un total de 4 estaciones depuradoras en la bahía de Cádiz:

- EDAR Jerez de la Frontera
- EDAR Cádiz – San Fernando
- EDAR Chiclana de la Frontera (El Torno)
- EDAR El torno

Debido a la eventualidad de la finalización del trabajo de laboratorio y ante la falta de resultados de las EDARs Chiclana de la Frontera y El Torno se decidió tomar los resultados disponibles y adaptar el proyecto para la defensa del presente estudio. En el apartado de Anexo I se adjuntan datos rescatados de las EDARs que finalmente no han sido expuestas en el TFM.

La parte experimental desarrollada en este trabajo final de máster está incluida en el plan de trabajo del proyecto financiado por el ministerio de ciencias, innovación y universidades (RTI2018-096771-B-I00)).

5.5 CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN

Con la finalidad de mitigar la contaminación en las muestras analizadas se tuvieron en cuenta ciertos protocolos de control e higienización. En los equipos e instrumentos de laboratorio usados se realizaron limpiezas diarias antes de ser usados, evitando el uso de materiales plásticos siendo estos de metal o vidrio.

Además se utilizaron guantes de nitrilo y batas durante todo el proceso, esta última medida se debe a la evidencia de desprendimiento de fibras textiles al aire para evitar contaminar las muestras (Talvitie et al., 2018).

En el proceso de separación por densidad es necesario agregar una solución de NaCl 2 M, para evitar contaminación cruzada en este paso, la solución que finalmente se empleó fue previamente filtrada al vacío recogiendo en un matraz Kitasato la disolución final que se agregó a las muestras con la finalidad de aumentar la densidad de estas.

Por otro lado, el control del blanco se realizó depositándose un filtro de policarbonato, previamente filtrado con agua destilada, al aire libre en el proceso de identificación de los microplásticos, pues las muestras durante este procedimiento están expuestas a las partículas presentes en el aire. Por cada punto de muestreo se realizó un control, sin embargo, las partículas recogidas no fueron significativas

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se exponen los resultados más relevantes obtenidos tras la cuantificación y caracterización de micropartículas, según su tamaño y forma, e identificación de microplásticos en cada uno de los muestreos de las EDARs seleccionadas. Así mismo, se realiza una comparación y discusión los resultados de las distintas instalaciones, además se estima la eficiencia de eliminación de microplásticos y la cantidad de estos que son vertidos al medio receptor procedentes de las depuradoras.

6.1 CUANTIFICACIÓN DE MICROPARTÍCULAS

Para cada una de las muestras se procedió a contar el número de micropartículas totales (Mpart/L) presentes en las muestras procedentes del influente y efluente de las EDARs estudiadas. En la Figura 9 se presenta el número total de micropartículas cuantificadas en ambas depuradoras diferenciando el muestreo (M1 – M2 primer y segundo muestreo, respectivamente) y el punto de recogida de esta.

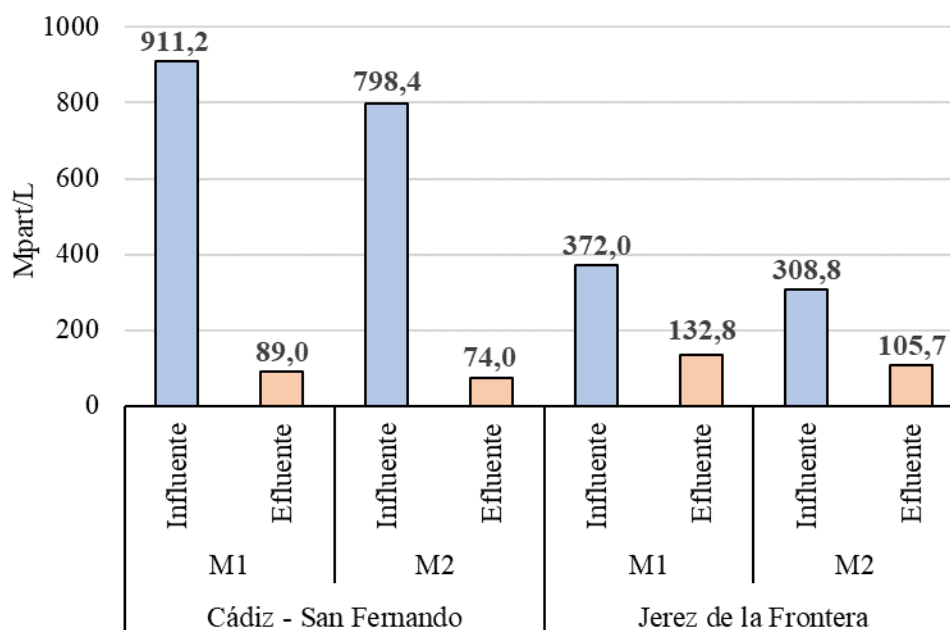


Figura 9. Cantidad de micropartículas cuantificadas en las EDARs de estudio.

A partir de los datos expuestos, se observa que la EDAR Cádiz – San Fernando es la que presenta mayor número de micropartículas en el influente con un total con 911,2 Mpart/L en el muestreo 1 y 798,4 Mpart/L en el muestreo 2.

Además, en el efluente de esta depuradora se cuantificó el menor número de micropartículas con un total de 89,0 y 74,0 Mpart/L, respectivamente para los dos muestreos. Estos datos suponen una eliminación general de micropartículas del 90,23% y 90,73% para los dos muestreos.

Por otro lado, la EDAR Jerez de la Frontera presentó valores inferiores en la entrada con 372,0 y 308,8 Mpart/L para los muestreos 1 y 2, mientras que en el efluente el número de micropartículas presentes fue de 132,8 y 105,7 Mpart/L, respectivamente. A partir de estos datos se ha establecido el rendimiento de eliminación de micropartículas durante el proceso depurativo fijándose en 64,3% en el muestreo 1 y 65,77% en el muestreo 2.

Tal y como se ha mencionado en el apartado de material y métodos, se realiza una separación de las muestras en tres fracciones según su tamaño al ser recogidas en tamices de distinta malla de luz, resultando de interés estudiar la distribución de micropartículas en términos porcentuales según su tamaño (Figura 10).

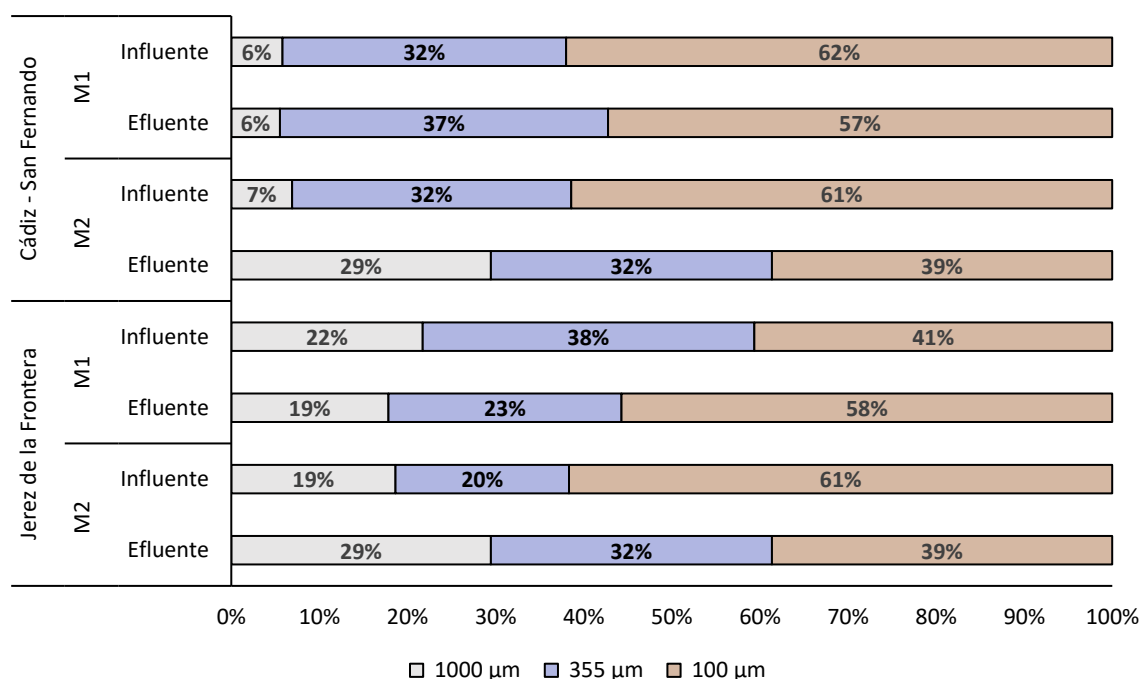


Figura 10. Distribución porcentual de Mpart/L según su tamaño.

Al examinar la gráfica anterior, se aprecia que la cantidad de micropartículas recogidas aumentan al disminuir el tamaño del tamiz de recogida de la muestra, demostrando la existencia de una relación inversa entre la presencia y tamaño de las micropartículas.

La presencia de micropartículas en el tamiz de mayor tamaño (1000 μm) en la EDAR Cádiz – San Fernando presenta una distribución muy reducida en el influente de ambos muestreos en comparación con las micropartículas cuantificadas en el influente de la EDAR Jerez de la Frontera, promediando 6,5% y 20,5 %, respectivamente.

Esta diferencia, puede ser explicada por la presencia de un tamiz de 5 mm en el desbaste de la EDAR Cádiz – San Fernando que presumiblemente retira los sólidos de mayor tamaño presentes en las aguas residuales resultando en una baja presencia de estos en las muestras recogidas. Por otro lado, las depuradoras analizadas presentan una proporción de micropartículas similares captadas en el tamiz de 355 μm tanto en el influente como efluente con una distribución media de 31,8% respecto al total de partículas cuantificadas. Finalmente, el tamiz de 100 μm es el que presenta mayor cantidad de micropartículas en todas las muestras esto puede deberse a los procesos de erosión a los que se ven sometidas las partículas a su paso por el sistema de saneamiento (tuberías, canal de entrada a la EDAR, desbaste) y durante el proceso de depuración (desarenado-desengrasado, captación de partículas hacia la línea de lodos en los decantadores).

También es necesario señalar la presencia de micropartículas con tamaño inferior a 100 μm visualizadas en la lupa durante el proceso de cuantificación de las muestras, esto puede ser debido a los procesos de erosión comentados anteriormente o a la presencia de partículas retenidas en la matriz de materia orgánica que son liberadas durante el proceso de oxidación de la materia orgánica (WPO). Tal y como se ha comentado la fracción más pequeña considerada en este proyecto son 100 μm , no siendo objeto de este estudio las de menor tamaño, a modo de ejemplo se muestra una imagen (Figura 11) con una demostración de estas partículas.



Figura 11. Presencia de micropartículas inferiores a 100 μm .

En definitiva, al comparar los resultados obtenidos durante la cuantificación de micropartículas en las EDARs estudiadas se puede determinar que la EDAR Cádiz – San Fernando presenta un mayor rendimiento en lo referente a la eliminación de micropartículas respecto a la EDAR Jerez de la Frontera. Varios autores han determinado que el destino de las partículas eliminadas de la línea de agua serán presumiblemente los lodos de las EDARs ya que no existe tecnología específica para ello (Cowger et al., 2019; Magni et al., 2019; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019).

Así mismo, se establece que la cantidad de micropartículas cuantificadas tienen una relación inversa con el tamaño para todas las muestras, este comportamiento también fue descrito por otros autores en diversas investigaciones (Edo et al., 2019; Liu et al., 2019; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2017; Xu et al., 2019)

6.2 CARACTERIZACIÓN DE MICROPARTÍCULAS SEGÚN LA FORMA

Durante el proceso de visualización de las muestras en el microscopio estereoscópico, además de la cuantificación de las micropartículas anteriormente explicada, se procedió a determinar la forma de estas. La caracterización de las partículas según su forma se realizó siguiendo la clasificación propuesta por la administración atmosférica y oceánica estadounidense (NOAA), en la que se diferencian cinco categorías de formas: copos, esferas, fibras, filamentos y fragmentos.

En la Figura 12 se muestra un ejemplo representativo de cada forma, el análisis de esta característica presenta una alta relevancia pues la forma puede determinar la eficiencia de eliminación de microplásticos, así como, afectar a la interacción de las partículas con otros contaminantes o microorganismos presentes en las aguas (Masiá et al., 2020; Sun et al., 2019).

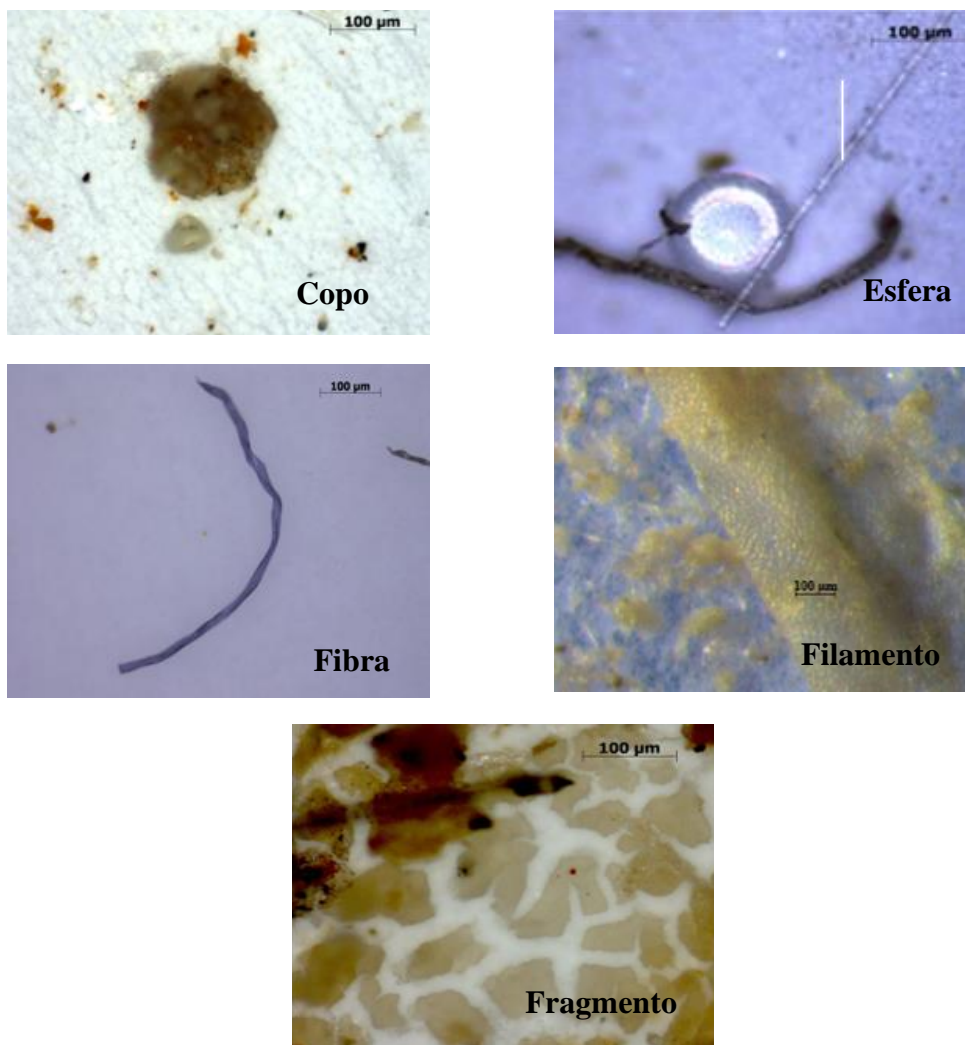


Figura 12. Ejemplos de formas de micropartículas presentes en las muestras analizadas.

En la EDAR Cádiz – San Fernando, la abundancia de micropartículas/L hallada en el influente y efluente de ambos muestreos se presenta en la Tabla 4 observando que la disminución de micropartículas en el proceso depurativo es en promedio del 90%.

Tabla 4. Cantidad de micropartícula/L según la forma. EDAR Cádiz – San Fernando

Forma	<i>Muestreo 1</i>			<i>Muestreo 2</i>		
	Influente	Efluente	% Eliminación	Influente	Efluente	% Eliminación
<i>Copo</i>	211,2	21,7	89,7%	192,0	8,6	95,5%
<i>Filamento</i>	50,4	3,4	93,2%	57,6	3,6	93,8%
<i>Fragmento</i>	174,4	23,1	86,8%	141,6	15,6	89,0%
<i>Fibra</i>	468,0	39,4	91,5%	402,4	45,6	88,7%
<i>Esferas</i>	7,2	1,0	85,7%	4,8	0,6	87,5%

Por otro lado, en la EDAR Jerez de la Frontera (Tabla 5) los porcentajes de eliminación determinados han sido inferiores y diferentes en las muestras analizadas. Esta variación puede ser debida a la heterogeneidad que caracteriza a las aguas residuales.

Tabla 5. Cantidad de micropartícula/L según la forma. EDAR Jerez de la Frontera.

Forma	<i>Muestreo 1</i>			<i>Muestreo 2</i>		
	Influyente	Efluente	% Eliminación	Influyente	Efluente	% Eliminación
<i>Copo</i>	32,8	8,0	57,3%	68,8	12,3	82,1%
<i>Filamento</i>	71,2	15,7	71,9%	32,8	5,1	84,3%
<i>Fragmento</i>	74,4	26,6	54,8%	81,6	22,3	72,7%
<i>Fibra</i>	190,4	80,4	51,5%	121,6	65,1	46,4%
<i>Esferas</i>	3,2	1,6	50,0%	4,0	0,9	78,6%

Los filamentos fueron la forma más retirada en ambos muestreos, siendo la única forma cuya reducción superó el 70% en el primer muestreo. La elevada eficiencia de eliminación de esta forma puede deberse a la propensión de estas partículas de adherirse a las superficies, pudiendo ser retenidos por los fangos en los clarificadores.

Respecto a los resultados obtenidos en el muestro 2 de la EDAR Jerez de la Frontera, se advierte un aumento del rendimiento de eliminación de las formas siendo su promedio del 79% (sin contar con las fibras), sin embargo, las fibras presentaron una reducción menor, 46%, de micropartículas en el efluente respecto a las presentes en el influente esto puede deberse a que estas pueden pasar más fácilmente por las unidades de tratamiento siendo más compleja su retirada debido a sus características morfológicas (Linh et al., 2019; Masiá et al., 2020; Sun et al., 2019).

En la Figura 13, se muestra la distribución porcentual por formas de las micropartículas halladas en las EDARs objeto de estudio. En ella se puede observar que la forma mayoritaria en todas las muestras son las fibras, cuya distribución superó en todos los casos el 39% llegando a alcanzar en algunas muestras el 62% respecto al total de micropartículas presentes.

La elevada abundancia de fibras en las aguas residuales se puede argumentar como una consecuencia de la liberación de fibras durante el lavado de prendas textiles (Boucher & Friot, 2017; Magni et al., 2019; Salvador et al., 2017), determinando que en un lavado de 6 kg de ropa se pueden liberar más de 1900 fibras (Browne et al., 2011).

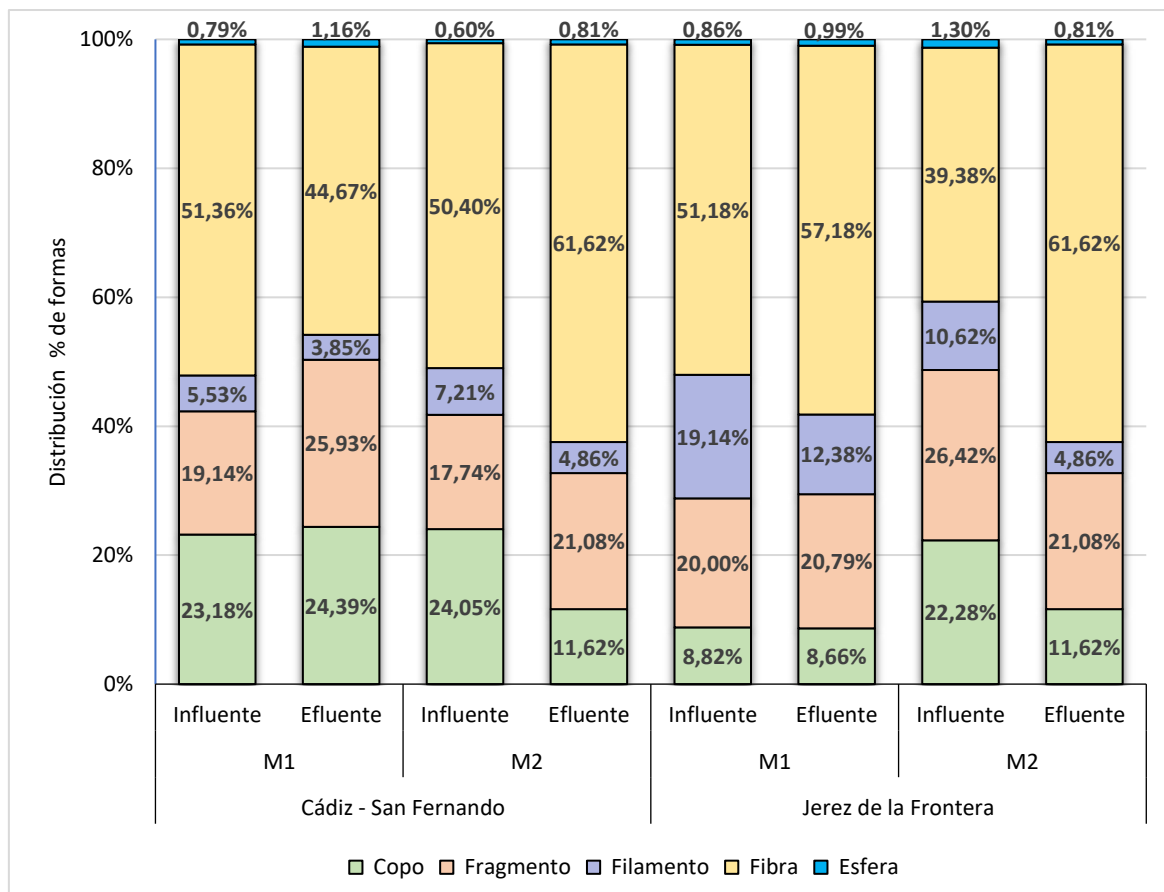


Figura 13 Distribución de micropartículas según su forma en influente y efluente de las EDARs de estudio.

Las fibras pueden ser orgánicas o sintéticas siendo imposible determinar su procedencia mediante la técnica visual, por lo que posteriormente se debe realizar la identificación de la fibra (FT-IR); por otro lado, las fibras orgánicas han sido señaladas como posibles portadoras de sustancias tóxicas, ya que los textiles son tratados con productos químicos nocivos como retardantes de llama (Talvitie et al., 2017). Cabe señalar que la distribución de fibras halladas en nuestro estudio, coincide con los resultados obtenidos por varios autores que determinaron que las fibras son las formas más abundantes en las muestras de aguas residuales (Edo et al., 2019; Liu et al., 2019; Masiá et al., 2020; Mason et al., 2016; Michielssen et al., 2016; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2017; Xu et al., 2019).

Las formas fragmento y copos se presentan como la segunda y tercera forma más abundante representando un 22% y 19% del total de partículas, respectivamente, cabe destacar que en general la proporción de fragmentos en influente es inferior a la determinada en el efluente, este comportamiento puede deberse a los procesos de erosión a los que se ven sometidas las partículas durante el tratamiento depurativo fragmentando las partículas aumentando de esta forma su proporción.

La fracción de fragmentos y copos presentes en las muestras analizadas coincide con las proporciones publicadas en anteriores proyectos de microplásticos en estaciones de aguas residuales (Sun et al., 2019; Xu et al., 2019). Los fragmentos se caracterizan por poseer formas irregulares, mientras que los copos se presentan con formas redondeadas (Masura et al., 2015; Michielssen et al., 2016); diversas publicaciones apuntan a que estas formas se originan como consecuencia de la fragmentación de plásticos de mayor tamaño durante su uso, limpieza o mantenimiento en procesos domésticos, urbanos e industriales (Sun et al., 2019; Xu et al., 2019).

Los filamentos y esferas se hallan como las formas menos numerosas en todos los casos, encontrándose unos valores medios del 7% y 1%, respectivamente. Estos resultados coinciden con los obtenidos por varios autores, en los que la proporción de ambas formas era la menor encontrada con porcentajes inferiores al 10%. (Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2017; Xu et al., 2019)

En relación con los filamentos, destaca la proporción encontrada en el influente del muestreo 1 en la EDAR Jerez de la Frontera (19,14%) que contrasta con la proporción encontradas en las otras muestras realizadas en el presente estudio. Esta irregularidad puede deberse a la heterogeneidad que caracteriza a las aguas residuales, aunque también se podría deber a un vertido puntual. Por otro lado, estas formas pueden proceder de la erosión de bolsas de plástico y productos de envasado (Sun et al., 2019).

Finalmente, las esferas se caracterizan por su aspecto completamente esférico, originándose por el uso de productos de higiene personal como exfoliantes o cosméticos, aunque su producción ha sido restringida en varios países para evitar que lleguen al medio natural (Sun et al., 2019; Sundt et al., 2016; Xu et al., 2019). Por otro lado, las marcas comerciales han dejado de usar estos compuestos en sus cremas o exfoliantes, lo cual coincide con la disminución de esferas encontradas en los estudios realizados en los últimos años (Edo et al., 2019; Napper & Thompson, 2016; Xu et al., 2019).

6.3 IDENTIFICACIÓN DE MICROPLÁSTICOS

En el presente apartado se ha realizado la identificación de los microplásticos presentes en las muestras anteriormente cuantificadas como micropartículas y clasificadas según su forma para determinar los polímeros hallados y la proporción de plásticos respecto al total de partículas.

La determinación de los microplásticos se ha realizado empleando un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) con el cual se puede conocer las moléculas que conforman a las partículas analizadas.

La identificación de microplásticos mediante la espectroscopia infrarroja se basa en la absorción o emisión de luz infrarroja y en función de la energía absorbida podemos determinar que moléculas son, para ello se genera una “huella digital molecular” o espectro específico, que posteriormente se procede a examinar y comparar con la librería de espectros de referencia determinando el polímero del que está compuesto la partícula. Se ha determinado como microplásticos aquellos casos en los que la comparación de la curva característica obtenida tenga un parecido superior al 70% con el polímero de referencia.

En la Figura 14 se presentan un ejemplo de los espectros de absorbancia obtenidos, así como, el espectro de referencia con el que se ha relacionado, además, en el Anexo II se recopilan los espectros más característicos presentes en las muestras analizadas, así mismo, se adjunta un ejemplo de los datos proporcionados por el equipo durante el análisis de las muestras.

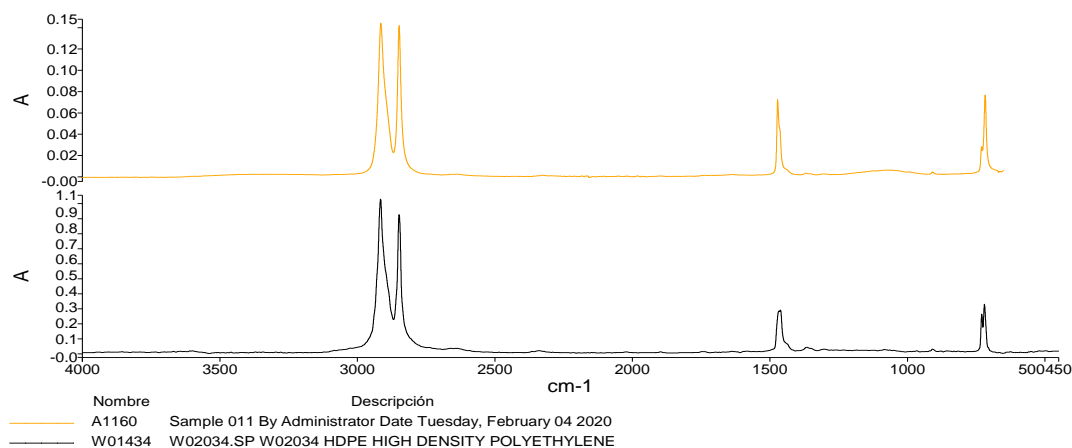


Figura 14. Espectro de absorbancia muestra 1160 identificada como polietileno de alta densidad.

A partir de los datos extraídos en el FT-IR se ha establecido la relación de microplásticos presentes respecto al total de micropartículas analizadas (Figura 15), con esta información es posible estimar la cantidad de microplásticos/L presentes en las muestras tanto del influente como efluente para cada una de las fracciones estudiadas, además, es necesario contemplar el margen de error (Tabla 6 y Tabla 7).

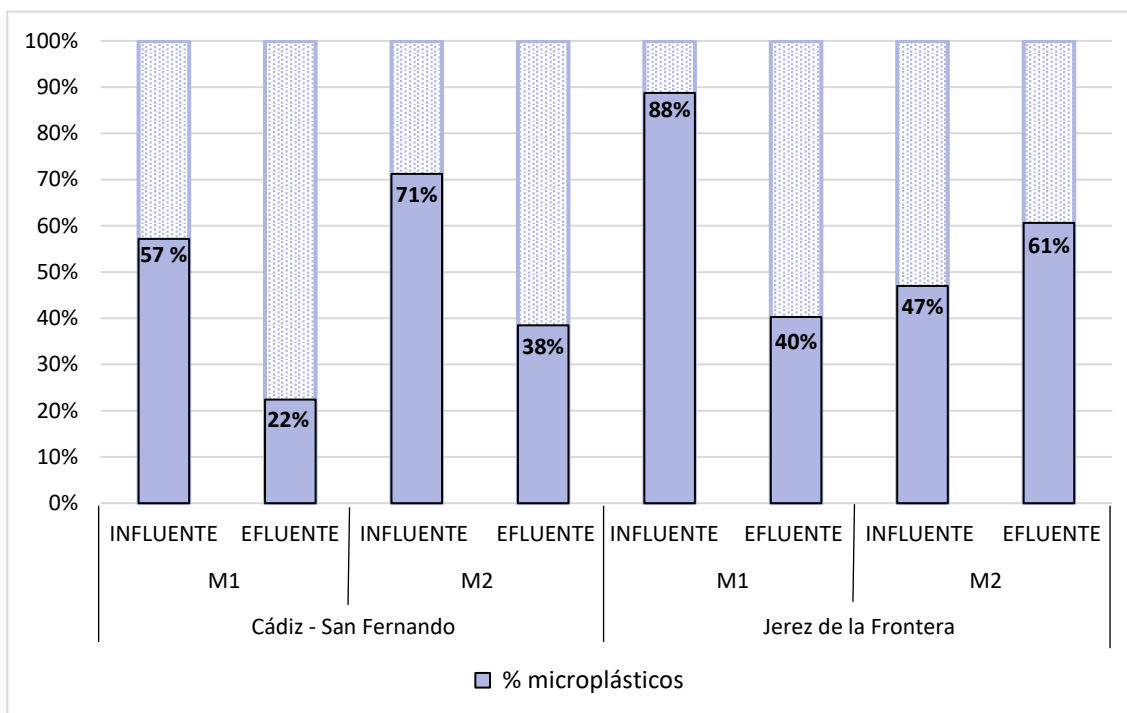


Figura 15. Distribución porcentual de microplásticos respecto al total de micropartículas presentes.

En la Figura 15 se aprecia que, en general, la distribución porcentual de microplásticos presentes en el influente es mayor a los identificados en el efluente, destacando la alta proporción de microplásticos respecto al total de micropartículas en el influente de la EDAR Jerez de la Frontera (88%).

En las muestras procedentes de la EDAR Cádiz – San Fernando (Tabla 6) se aprecia en todas ellas un aumento de la cantidad de microplásticos al disminuir el tamaño del tamiz en el que se ha retenido, es decir, al disminuir el tamaño de las micropartículas. Esta tendencia también ha sido señalada en investigaciones previas (Edo et al., 2019; Hidayaturrehman & Lee, 2019; Sun et al., 2019; Xu et al., 2019), en las que se determinó que la mayor abundancia de microplásticos de menor tamaño puede ser explicada por la fragmentación y degradación que sufren estos contaminantes emergentes, siendo su formación la consecuencia de la descomposición de plásticos de mayor tamaño (Simon et al., 2018).

Tabla 6. Cantidad de microplástico (MPs/L) EDAR Cádiz - San Fernando (valor medio \pm error)

Tamaño de la muestra	Muestreo 1		Muestreo 2	
	Influyente (MPs/L)	Efluente (MPs/L)	Influyente (MPs/L)	Efluente (MPs/L)
5000 – 1000 μ m	14,40 \pm 10,56	4,41 \pm 0,98	40,15 \pm 11,04	5,81 \pm 4,36
1000 – 355 μ m	183,50 \pm 58,72	11,13 \pm 3,63	173,85 \pm 50,56	9,44 \pm 4,72
355 – 100 μ m	447,13 \pm 112,96	28,56 \pm 10,19	334,36 \pm 98,08	13,00 \pm 5,72

Por otro lado, los resultados obtenidos en ambos muestreos realizados en la EDAR Cádiz – San Fernando presentan el mismo orden de magnitud para las distintas fracciones de tamaño tanto en el influente como efluente manifestando similitud entre los resultados obtenidos.

La cantidad de microplásticos identificada en la EDAR Jerez de la Frontera para las distintas fracciones de tamaño estudiadas (Tabla 7), presenta valores inferiores a los establecidos en la EDAR Cádiz – San Fernando (Tabla 6), esto concuerda con las cantidades de micropartículas presentadas en la Figura 9, en la que se apreciaba que la cantidad de micropartículas presentes en el influente de la EDAR Cádiz - San Fernando era mayor a la EDAR Jerez de la Frontera, por lo que era de esperar que se mantuviese esta relación en la determinación de microplásticos.

Tabla 7. Cantidad de microplástico (MPs/L) EDAR Jerez de la Frontera (Valor medio \pm error).

Tamaño de la muestra	Muestreo 1		Muestreo 2	
	Influyente (MPs/L)	Efluente (MPs/L)	Influyente (MPs/L)	Efluente (MPs/L)
5000 – 1000 μ m	70,26 \pm 16,16	10,47 \pm 5,76	31,42 \pm 11,52	13,41 \pm 6,23
1000 – 355 μ m	133,91 \pm 28,00	18,61 \pm 8,58	11,05 \pm 12,16	18,95 \pm 6,74
355 – 100 μ m	138,05 \pm 74,4	33,75 \pm 18,00	129,82 \pm 38,08	29,84 \pm 8,17

Por otro lado, los resultados del muestreo 1, así como, del efluente del muestreo 2 presentan la relación inversa anteriormente reseñada en la EDAR Cádiz – San Fernando, entre cantidad de microplásticos/L y tamaño del tamiz en el que se recogen las muestras, siendo la fracción más abundante la comprendida entre 355 – 100 μ m.

Sin embargo, en el influente del muestreo 2 destaca la baja cantidad de microplástico estimada en el tamiz comprendido entre 1000 – 355 μ m, siendo el resultado 11,05 \pm 12,16

MPs/L. Es interesante añadir que las otras fracciones de tamaño de este muestreo también presentaron menor abundancia de MPs/L, en comparación con el muestreo 1. Estos resultados pueden estar motivado por la época en la que se hizo el muestreo que coincidió con época de lluvia en Jerez de la Frontera, lo que provocó que la concentración de microplásticos/L disminuyera ante el aumento de caudal que llegó a la instalación. Esta justificación coincide con los datos mostrados en la Tabla 3 recogida en el apartado material y métodos, donde se aprecia que el caudal diario correspondiente al segundo muestreo duplica el caudal de diseño diario de esta instalación. Aunque la concentración de microplásticos que llega a la EDAR es inferior a la del muestreo 1, sin embargo, en términos totales la cantidad de plásticos que entra en la instalación es superior debido al gran volumen de agua que llegó a la planta en estas fechas.

Durante el proceso de identificación de microplásticos se encontraron más de 20 tipos de polímeros distintos en las muestras, cuya distribución porcentual se presenta en la Figura 16. Se observa que HDPE, PE, PMMA, PVC, PS, PA, Nylon y PP son los polímeros identificados en ambas estaciones depuradoras y en los distintos muestreos realizados. Estos microplásticos se han hallado en al menos la mitad de las muestras analizadas, siendo a su vez de los 10 polímeros más demandados en Europa (PlasticsEurope, 2019) y por ende, son aquellos que se consideran plásticos comunes debido a su uso cotidiano en la sociedad, además coinciden con los plásticos identificados mayoritariamente en otras investigaciones consultadas (Edo et al., 2019; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2017; Xu et al., 2019).

El HDPE se ha identificado en todas las muestras realizadas, mientras que PE se ha hallado en 7 de las muestras analizadas (excepto en el efluente M1 de Cádiz) y el PP se ha determinado en menor proporción que los anteriores pero estos termoplásticos son ampliamente usados en envasado, embotellado, bolsas, juguetes o tuberías siendo comprensible su presencia en las aguas residuales como consecuencia de los hábitos de consumo de la población.

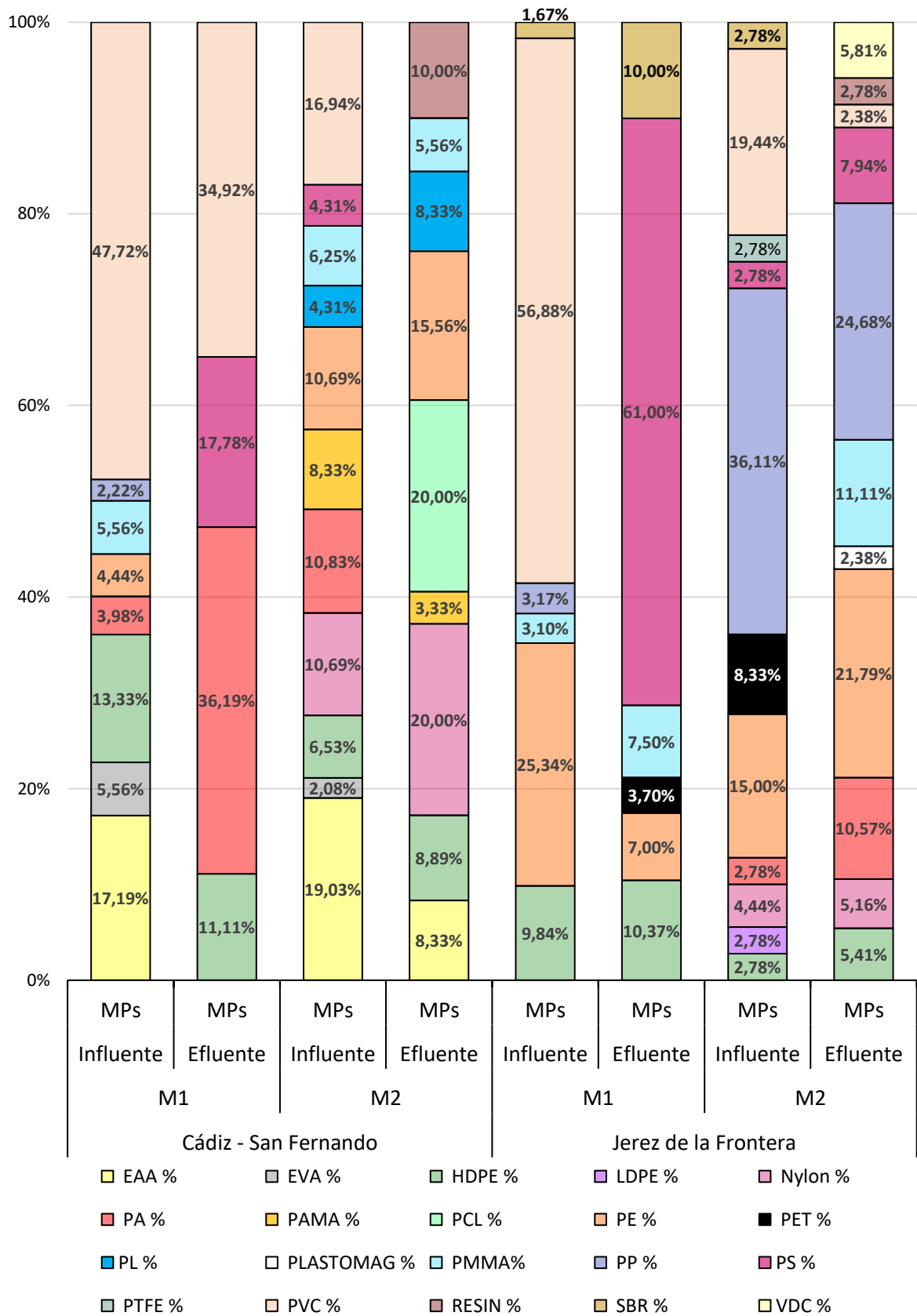


Figura 16. Polímeros identificados y su distribución en las EDARs estudiadas.

Por un lado, el PMMA ha sido identificado en hasta 6 muestras (excepto en el influente M2 de Jerez de la Frontera y el efluente M1 de Cádiz – San Fernando), presentando en todos los casos proporciones relativamente reducidas, inferiores al 11%; estos polímeros son usados en productos de higiene como lentes de contacto y como sustitutivo del vidrio en ventanas de coches o aviones debido a su transparencia. Por otro lado, el PVC se ha identificado en los influentes de ambas EDARs en los muestreos realizados, así como, en los efluentes correspondientes a M1 Cádiz – San Fernando y M2 Jerez de la Frontera. Este polímero se ha presentado como uno de los predominantes en los influentes de las EDARs situándose entre los 3 polímeros más abundantes en todos los casos, su proporción osciló entre 16,94% – 56,88%, su elevada aparición puede ser explicada por su extendido uso en tuberías, envasado, textil o revestimiento de mobiliario (PlasticsEurope, 2018).

El PS es un plástico ampliamente usado por su carácter aislante, se ha identificado en un total de 5 muestras destacando su presencia en los efluentes de las M1 de Cádiz – San Fernando y Jerez de la Frontera mientras que no fueron identificados en el influente, esto se puede justificar por la heterogeneidad que presentan las aguas residuales o al uso de este polímero en la propia instalación como aislante que puede liberarse al medio, haciendo plausible su presencia sólo en el efluente.

Finalmente, los polímeros PA y nylon (tipo específico de poliamida) se han identificado en las muestras analizadas. En el caso del nylon se ha identificado en ambas estaciones depuradoras en el influente y efluente del segundo muestreo realizado, estos microplásticos son fibras sintéticas presentes en objetos de uso cotidiano como son los peines de cepillos de dientes, fibras liberadas durante el lavado o redes de pesca.

En cuanto al PA se ha identificado en ambas EDARs en el influente y efluente de los M1 y M2 en Cádiz – San Fernando y Jerez de la Frontera, respectivamente, en ambos casos la proporción de microplásticos en el influente es inferior al 5%, mientras que en el efluente aumenta hasta valores de 36% y 10% en cada caso; estos datos podrían sugerir que en efluente hay mayor cantidad de microplásticos que en influente por eso es recomendable recoger los datos estimados de microplásticos/L en la Tabla 8 pues facilita la comprensión de los resultados obtenidos.

En lo que se refiere a polímeros identificados exclusivamente en la EDAR Cádiz - San Fernando, cabe destacar la presencia de EAA y EVA presentes en el influente de los dos muestreos realizados, su presencia puede deberse a las costumbres de la población, sin embargo, sería necesario realizar más muestreos para determinar si su presencia se debe a las costumbres y hábitos de uso de plásticos de los habitantes de Cádiz o es consecuencia de un vertido puntual.

En la EDAR Jerez de la Frontera se ha determinado la presencia de 6 polímeros que no se encontraron en la anterior EDAR y cuya abundancia es inferior al 10% en todos los casos. Cabe destacar los polímeros PET y SBR usados en embotellado y cubierta de neumáticos o textiles como cinturones y calzados.

Tabla 8. Microplásticos/L estimados según el tipo de polímero en las EDARs estudiadas.

Polímero	Cádiz - San Fernando				Jerez de la Frontera			
	Muestreo 1		Muestreo 2		Muestreo 1		Muestreo 2	
	Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente	Influente	Efluente
EAA	145,13	-	106,92	1,41	-	-	-	-
EVA	16,13	-	10,88	-	-	-	-	-
HDPE	48,38	2,48	34,64	2,83	32,59	9,49	5,56	3,55
LDPE	-	-	-	-	-	-	5,56	-
Nylon	-	-	58,4	5,65	-	-	11,12	3,55
PA	32,25	15,79	58,4	-	-	-	5,56	7,11
PAMA	-	-	46,52	1,41	-	-	-	-
PCL	-	-	-	4,24	-	-	-	-
PE	32,25	-	58,4	5,65	86,91	2,83	33,35	14,22
PET	-	-	-	-	-	3,9	5,56	-
PL	-	-	22,76	1,41	-	-	-	-
Plastomag	-	-	-	-	-	-	-	1,78
PMMA	16,13	-	34,64	1,41	10,86	3,29	-	7,11
PP	16,13	-	-	-	10,86	-	72,25	15,99
PS	-	4,96	22,76	-	-	35,82	5,56	5,33
PTFE	-	-	-	-	-	-	5,56	-
PVC	338,64	13,95	94,04	-	195,56	-	16,67	1,78
Resin	-	-	-	4,24	-	-	-	1,78
SBR	-	-	-	-	5,43	7,5	5,56	-
VDC	-	-	-	-	-	-	-	3,55
Total	645,03	37,18	548,36	28,25	342,22	62,83	172,29	62,2

En definitiva, a partir de los polímeros identificados en las distintas muestras se comprueba que existe una alta heterogeneidad tanto en el tipo de plástico identificado como en las concentraciones presentadas por los mismos, sin embargo, se ha advertido

que los polímeros identificados más frecuentemente coinciden con los plásticos con mayor producción y demanda mundial.

6.4 RENDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE MICROPLÁSTICOS

A partir de los resultados obtenidos en el proceso de identificación de microplásticos realizado anteriormente, a continuación, se va a estimar el rendimiento de eliminación de microplásticos de la línea de agua obtenido en cada uno de los muestreos desarrollados en las EDARs Cádiz - San Fernando y Jerez de la Frontera.

En la Tabla 9 se presentan las cantidades de microplásticos/L estimadas en las muestras a partir del número total de polímeros identificados, además, se muestran error estimado de microplásticos y finalmente se recogen los rendimientos de eliminación de microplásticos estimados en las dos EDARs estudiadas.

Los plásticos eliminados, dado que no existen tratamientos de eliminación específico se supone han quedado atrapados en los lodos, por lo que se espera que ese sea su destino final.

Tabla 9. Cantidad de microplásticos/L estimados en las muestras y rendimiento de eliminación (valor medio \pm error).

Punto de muestreo	EDAR Cádiz – San Fernando		EDAR Jerez de la Frontera	
	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 1	Muestreo 2
<i>Influyente (MPs/L)</i>	645,03 \pm 182,24	548,36 \pm 159,68	342,23 \pm 74,40	172,29 \pm 61,76
<i>Efluente (MPs/L)</i>	37,18 \pm 11,81	28,25 \pm 14,8	62,83 \pm 32,32	65,75 \pm 21,14
<i>% Eliminación</i>	94,23%	94,85%	81,64%	62,28%

Los datos de la Tabla anterior muestran que la EDAR Cádiz – San Fernando posee un elevado rendimiento de eliminación (superior al 90%), con resultados muy similares en ambos casos, a pesar de que llegan grandes cantidades de microplásticos a esta EDAR, en el efluente disminuyen considerablemente siendo inferiores a los obtenidos en la EDAR Jerez de la Frontera. Además, estos resultados están en consonancia con los datos obtenidos en esta EDAR sobre eliminación de micropartículas según la forma (Tabla 4) con tasas eliminación de micropartículas entorno al 90%, pudiendo observar semejanza entre la eliminación de micropartículas según su forma y eliminación de polímeros en esta instalación.

En el caso de la EDAR Jerez de la Frontera los rendimientos de eliminación obtenidos fueron inferiores a los anteriores determinándose que el 81,64% y 62,28% de los

microplásticos presentes en el influente se eliminaron del agua residual durante el conjunto de operaciones unitarias desarrolladas en la instalación, y tal y como se ha comentado anteriormente los microplásticos/L presentes en el efluente son más numerosos que los presentes en la EDAR Cádiz – San Fernando. Cabe destacar el bajo rendimiento de eliminación del muestreo 2 en esta instalación (62,28%). Esta puede ser debido al momento en el que se realizó este muestreo, que como se ha comentado anteriormente, coincidió con una época de lluvia en la ciudad.

Durante este tiempo, el incremento del caudal del influente supone una reducción de los tiempos de residencia en las diferentes unidades, lo que provoca que los sólidos en suspensión (incluidos los microplásticos) no permanezcan el tiempo necesario para decantar en las diferentes unidades (desarenador-desengrasador, decantación primaria y decantación secundaria). Este comportamiento tiene también consecuencias sobre el material sedimentado, ya que el incremento de caudal puede provocar una resuspensión y/o lavado de estos, facilitando que puedan salir por el efluente y llegar al medio receptor, con la consecuente reducción del rendimiento de eliminación.

Como se observa en la Tabla 9, los rendimientos de eliminación de microplásticos en este muestreo coinciden con los datos de rendimiento de los parámetros de control de planta (DBO, DQO y SS) recogidos en la Tabla 3 de material y métodos.

Los resultados obtenidos en el presente estudio en términos de microplásticos/L y rendimiento de eliminación se encuentran dentro de los resultados obtenidos por otros autores en investigaciones previas consultadas durante la elaboración de la memoria. En la Tabla 10 se recopilan los datos más relevantes de los distintos estudios para posteriormente proceder a su discusión, además se realiza la estimación de microplásticos diarios liberados al medio receptor.

La concentración de microplásticos/L hallado en los distintos estudios consultados, así como, en la presente memoria presentan una alta heterogeneidad variando su concentración entre 79,9 – 31500 MP/s en el influente, mientras que en el efluente la abundancia de microplástico es menor, no obstante, también se ha presentado una variabilidad muy elevada entre (Hidayaturrahman & Lee, 2019), 65 – 297 MPs/L, esta heterogeneidad puede deberse a diferencias en procesos de toma, extracción y tratamiento de las muestras, pues no existe una metodología estandarizada para el tratamiento de microplásticos.

Tabla 10. Resumen de resultados de estudios de previos para comparar el presente TFM. (D-N*: Nitrificación – desnitrificación; C-F**: coagulación – floculación; LA***: Lodos activos; MBR****: biorreactor de membrana).

Localización	Caudal diario (m ³ /d)	Nivel de Tratamiento	Tamaño analizado (μm)	MPs/L Influyente	MPs/L Efluente	% eliminación	MPs/días liberados	Referencias
Madrid (España)	4,5·10 ⁴	Terciario (D-N) *	25 – 5000	171±43	10,7±5,2	93,7	3,0·10 ⁸	(Edo et al., 2019)
Daegu (Corea de Sur)	(0,2-4,6) ·10 ⁵	Terciario (C-F) **	No data	4200 - 31400	33 - 297	>98	(0,88-139) ·10 ⁹	(Hidayaturrahman & Lee, 2019)
Wuhan (China)	2·10 ⁴	Secundario (LA) ***	20 – 5000	79,9±9,3	28,4±7,0	64,4	5,7·10 ⁸	(Liu et al., 2019)
Mikkeli (Finlandia)	2,7·10 ⁵	Terciario (MBR) ****	20 – 300	No data	0,65	98,5	1,7·10 ⁶	(Talvitie et al., 2017)
Changzhou (China)	(1-300) ·10 ³	Secundario (LA)	100 – 5000	79,33±0,94 - 342,67±73	3,63±0,46- 13,63±2,63	89,17-97,15	No data	(Xu et al., 2019)
Cádiz – San Fernando	5,2·10 ⁴	Secundario (LA)	100 – 5000	645±182,24 - 548,36±136,68	28,25±14,8 - 37,17±11,82	94,23-94,85	(1,49- 1,94) ·10 ⁹	Presente estudio
Jerez de la Frontera	4,9·10 ⁴	Secundario (LA)	100 – 5000	342,23±74,4- 172,29±61,76	62,83±32,32- 65,75±21,14	62,28-81,84	(3,09- 3,24) ·10 ⁹	Presente estudio

También influyen otros factores como las costumbres de la población, el conjunto de habitantes equivalentes a los que se presta servicio y el origen del agua residual (urbano, industrial y/o doméstico).

Los valores de microplásticos/L determinados en este trabajo fin de máster se encuentran en los rangos anteriormente descritos, sin embargo, en las investigaciones consultadas destaca la realizada en Daegu (Corea del Sur) que presenta valores extremos de microplásticos/L, esto se debe a que en dicha investigación no se realizó identificación de microplásticos mediante espectroscopia por lo que sus resultados se basan tan solo en la inspección visual mediante microscopio óptico (Hidayaturrehman & Lee, 2019), por lo que los valores que presentan pueden estar sobreestimados.

Respecto a eficiencia de eliminación de microplásticos se aprecia que en los estudios realizados en EDARs con tratamiento terciario la eliminación superó el 93% en todos los casos (Edo et al., 2019; Hidayaturrehman & Lee, 2019; Talvitie et al., 2017), mientras que en instalaciones con tratamiento secundario la retirada de microplásticos obtenida en las distintas instalaciones es inferior oscilando entre valores comprendidos en un 62% y un 97%. Es necesario señalar que el valor inferior pertenece a la EDAR Jerez de la Frontera (muestreo 2) y pese a que el resultado es cercano al obtenido en una investigación realizada en Wuhan (China), sería recomendable repetir el muestreo para profundizar sobre la capacidad de eliminación de microplásticos en esta instalación se debe a un caso puntual (presencia de lluvias) o sí presenta un rendimiento de eliminación en torno al 60%, por lo que se plantea la necesidad de instalar o adaptar una tecnología para la eliminación de estos contaminantes emergentes.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por Sun et al., (2019) y Masiá et al., (2020), quienes afirman que pese a que los tratamientos convencionales pueden eliminar un alto porcentaje de los microplásticos, la implantación de tratamientos avanzados puede incrementar la eficiencia de eliminación de microplásticos según el proceso aplicado, siendo la tecnología de biorreactor de membrana (MBR) la que se ha descrito con la mayor eficiencia de eliminación, coincidiendo con lo mostrado en la Tabla 10.

Otra cuestión de interés es el ecosistema al que se realiza el vertido, teniendo en cuenta las localizaciones en las que vierten las EDARs analizadas en la presente memoria.

El punto de vertido en la EDAR Cádiz – San Fernando se produce mediante un emisario submarino al océano Atlántico, lo que permite que los microplásticos liberados en esta instalación lleguen a un ambiente abierto en el que la presencia de las corrientes marinas favorece la dispersión de los contaminantes emergentes, lo que puede disminuir el impacto negativo del mismo.

Por el contrario, la EDAR Jerez de la Frontera vierte su efluente al cauce del río Guadalete donde los procesos de dilución son muy limitados, y por lo tanto no existe dispersión de los contaminantes. Esto puede provocar un impacto en el medio receptor con todas las consecuencias negativas que conlleva.

Finalmente, la cantidad estimada de microplásticos diarios liberados al medio receptor depende del caudal diario de las instalaciones y de la concentración de microplásticos presentes en el efluente, en la bibliografía consultada esta cifra varió en varios ordenes de magnitud estableciendo que las EDARs pueden verter desde $1,7 \cdot 10^6$ MPs/d hasta $1,39 \cdot 10^{11}$ MPs/ día, este rango de valores obtenido supone una gran entrada de microplásticos al medio receptor, estimándose que el vertido de microplásticos per cápita puede variar entre 110 – 750 gramos/ persona · año (Boucher & Friot, 2017).

Los resultados anteriores confirman el papel que presentan las estaciones depuradoras en la entrada de microplásticos al ecosistema.

7 CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriormente expuestos en esta memoria se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se han determinado microplásticos en el influente y efluente de las EDARs estudiadas en cantidades que oscilan entre 645,03 MPs/L - 172,29 MPs/L para el influente y 62,83 MPs/L - 28,25 MPs/L en el efluente.
- En cuanto a las formas predominantes, las fibras se determinaron en un porcentaje $\geq 40\%$, seguidas por copos y fragmentos y finalmente los filamentos y esferas fueron las formas más escasas ($< 10\%$ de las formas). En lo referente al tamaño, se ha observado mayor abundancia de microplásticos al disminuir la fracción de estudio, siendo las partículas comprendidas entre 100 - 355 μm las más abundantes. Por último, se identificaron un total de 20 polímeros siendo los más frecuentes: HDPE, Nylon, PVC, PS, PMMA, PE y PA.
- Los rendimientos de eliminación en este estudio fluctuaron entre 62,28% - 94,85%. Se ha observado una relación entre las cargas contaminantes y la concentración de microplásticos estableciéndose una relación directa entre el rendimiento de eliminación de estos contaminantes y los parámetros de control. A partir de los resultados que se han obtenido en este estudio, se puede determinar que las estaciones depuradoras analizadas vierten diariamente entre 1,49 – 3,24 $\cdot 10^9$ MPs/día al medio receptor.

8 PERSPECTIVAS

A continuación, se plantean distintos aspectos que deben abordarse en el futuro para el ampliar y mejorar el área de estudio tratado, así como, mitigar la contaminación por presencia de microplásticos.

- En primer lugar, se plantea la necesidad de establecer una metodología de recogida, extracción y análisis de las muestras estandarizada, ya que actualmente existe gran heterogeneidad entre las investigaciones relacionadas con la determinación de microplásticos en aguas residuales. Esto facilitaría la comparación entre las distintas investigaciones, pudiendo comprobar si la heterogeneidad es consecuencia de las características de las aguas residuales o por la diferencia en la metodología empleada.
- Durante el análisis de las muestras se han encontrado gran cantidad de micropartículas inferiores a 100 micras que no han sido cuantificadas en este estudio. Debido a las características de estas partículas más pequeñas (más movibles, difíciles de eliminar y con mayor facilidad para introducirse en la cadena trófica) es de gran interés ampliar el rango de tamaño de partículas estudiadas, esta mejora supone modificar y actualizar los equipos de análisis.
- Tal y como se ha mencionado anteriormente, el destino final de la mayoría de microplásticos está en los lodos residuales, por lo que en un futuro es necesario investigar la presencia de microplásticos en los lodos, así como, el posible impacto que puedan generar al ser utilizados como fertilizantes.
- Por otro lado, se recomienda profundizar en el desarrollo de tecnologías específicas de eliminación de microplásticos para reducir la cantidad de estos contaminantes que son vertidos desde los efluentes y atrapados en los lodos.
- Finalmente, sería de interés que las autoridades competentes propusieran medidas de regulación de plásticos. Las medidas propuestas pueden estar encaminadas a controlar la cadena de plásticos desde que son fabricados hasta que se convierten en residuos, siendo posible evitar que estos contaminen el medio natural.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Alimi, O. S., Farner Budarz, J., Hernandez, L. M., & Tufenkji, N. (2018). Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environmental Science and Technology*, 52(4), 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). *Applications and societal benefits of plastics. 1977–1984*. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>
- Bellasi, A., Binda, G., Pozzi, A., Galafassi, S., Volta, P., & Bettinetti, R. (2020). *Microplastic Contamination in Freshwater Environments : A Review , Focusing on Interactions with Sediments and Benthic Organisms*.
- Boucher, J., & Friot, D. (2017). *Primary Microplastics in the Oceans: a Global Evaluation of Sources*.
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Louise, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. C. (2011). *Accumulation of microplastic on shorelines worldwide : sources and sinks. September*. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Carr, S. A., Liu, J., & Tesoro, A. G. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Chen, G., Feng, Q., & Wang, J. (2020). Science of the Total Environment Mini-review of microplastics in the atmosphere and their risks to humans. *Science of the Total Environment*, 703, 135504. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135504>
- Cowger, W., Gray, A. B., Eriksen, M., Moore, C., & Thiel, M. (2019). Evaluating wastewater effluent as a source of microplastics in environmental samples. *Microplastics in Water and Wastewater*, 109–131. https://doi.org/10.2166/9781789060034_0109
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Futter, M. N. (2018a). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of the Total Environment*, 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Futter, M. N. (2018b). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of The Total Environment*, 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>
- Dyachenko, A., Mitchell, J., & Arsem, N. (2020). *Analytical Methods Extraction and identi fi cation of microplastic particles from secondary wastewater treatment plant (WWTP) e ffl uent*. 1412–1418. <https://doi.org/10.1039/c6ay02397e>

- Edo, C., González-pleiter, M., Leganés, F., & Fernández-piñas, F. (2019). *Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113837>
- Gago, J., Galgani, F., Maes, T., & Thompson, R. C. (2016). Microplastics in Seawater: Recommendations from the Marine Strategy Framework Directive Implementation Process. *Frontiers in Marine Science*, 3(November). <https://doi.org/10.3389/fmars.2016.00219>
- GESAMP. (2015). *Sources, fate and effects of MP in the marine environment*. 98. www.imo.org
- GESAMP, Browmer, T., & Kershaw, P. J. (2010). *Proceedings of the GESAMP International Workshop on plastic particles as a vector in transporting persistent, bio-accumulating and toxic substances in the oceans*. GESAMP Rep, 68.
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Hann, S., Cole, G., Hann, S., & Eunomia. (2018). *Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products Final Report Approved by* (Issue February).
- Hidayaturrahman, H., & Lee, T. (2019). A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea : Identification , quantification , and fate of microplastics during treatment process. *Marine Pollution Bulletin*, 146(June), 696–702. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.071>
- Linh, P., Kumar, B., Shah, K., & Roychand, R. (2019). *Pathway , classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants* *. 255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113326>
- Liu, X., Yuan, W., Di, M., Li, Z., & Wang, J. (2019). Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China. *Chemical Engineering Journal*, 362(November 2018), 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.033>
- Magni, S., Binelli, A., Pittura, L., Avio, C. G., Della Torre, C., Parenti, C. C., Gorbi, S., & Regoli, F. (2019). The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 652, 602–610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.269>
- Masiá, P., Sol, D., Ardura, A., Laca, A., Borrell, Y. J., Dopico, E., Laca, A., Machado-schia, G., Díaz, M., & Garcia-vazquez, E. (2020). *Bioremediation as a promising strategy for microplastics removal in wastewater treatment plants*. *March*.
- Mason, S. A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., & Rogers, D. L. (2016). Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, 218, 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.056>

- Masura, J., Baker, J., Foster, G., & Arthur, C. (2015). Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. In *NOAA Technical memorandum* (Issue July).
- Michielssen, M. R., Michielssen, E. R., Ni, J., & Duhaime, M. B. (2016). *Environmental Science plants depends on unit processes employed* †. 1064–1073. <https://doi.org/10.1039/c6ew00207b>
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Löder, M. G. J., Primpke, S., & Gerdts, G. (2017). Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, *108*, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., & Quinn, B. (2016). Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment. *Environmental Science and Technology*, *50*(11), 5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, *112*(1), 39–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
- Nel, H. A., & Froneman, P. W. (2015). A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, *101*(1), 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.043>
- Norén, F. (2007). *Small plastic particles in Coastal Swedish waters Small plastic particles in Coastal Swedish waters . January 2007.*
- OECD. (2018). *Improving Plastics Management : Trends , policy responses , and the role of international co-operation and trade* (Issue 12).
- Plastics Europe, G. M. R., & Conversio Market & Strategy GmbH. (2019). *Plastics - the Facts 2019*. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
- PlasticsEurope. (2018). *Plastics – the Facts*. 59. https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf
- Rodrigues, S. M., Almeida, C. M. R., Silva, D., Cunha, J., Antunes, C., Freitas, V., & Ramos, S. (2019). Science of the Total Environment Microplastic contamination in an urban estuary : Abundance and distribution of microplastics and fish larvae in the Douro estuary. *Science of the Total Environment*, *659*, 1071–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.273>

- Salvador, F., Turra, A., & Baroque-ramos, J. (2017). Science of the Total Environment Synthetic fibers as microplastics in the marine environment : A review from textile perspective with a focus on domestic washings. *Science of the Total Environment*, 598, 1116–1129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.172>
- Sard, R., Ramis-pujol, J., & Ruiz-orej, L. F. (2016). *Floating plastic debris in the Central and Western Mediterranean Sea*. 120, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.08.001>
- Simon-Sánchez, L., Grelaud, M., Garcia-Orellana, J., & Ziveri, P. (2019). River Deltas as hotspots of microplastic accumulation: The case study of the Ebro River (NW Mediterranean). *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.168>
- Simon, M., van Alst, N., & Vollertsen, J. (2018). Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M. C. M., & Ni, B. J. (2019). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. *Water Research*, 152, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050>
- Sundt, P., Syversen, F., Skogesal, O., Erik, P.-, & Hildonen, H. (2016). *Primary micoplastic-pollution: Measures and reduction potentials in Norway* (Issue April).
- Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J. P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., & Vahala, R. (2015). Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.360>
- Talvitie, J., Heinonen, M., Talvitie, J., Heinonen, M., Talvitie, J., & Heinonen, M. (2018). *Synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant*.
- Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., & Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, 123(October), 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). *Lost at Sea : Where Is All the Plastic ?* June, 16–17. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>
- Torre, M. (2015). Microplastics in Waste Water Treatment Plants and Separation Techniques. *BOKU Diploma Thesis, 1041731*, 70.
- Vollertsen, J., & Hansen, A. (2017). *Microplastic in Danish wastewater: Sources, occurrences and fate* (Issue March).
- Wright, S. L., Thompson, R. C., & Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>

- Xu, X., Jian, Y., Xue, Y., Hou, Q., & Wang, L. P. (2019). Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): Occurrence and removal. *Chemosphere*, 235, 1089–1096. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.197>
- Zhang, K., Shi, H., Peng, J., Wang, Y., Xiong, X., Wu, C., & Lam, P. K. S. (2018). Microplastic pollution in China's inland water systems: A review of findings, methods, characteristics, effects, and management. *Science of the Total Environment*, 630, 1641–1653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.300>
- Zhang, Z., & Chen, Y. (2019). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. *Chemical Engineering Journal*, 122955. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122955>
- Zhang, Z., & Chen, Y. (2020). Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. *Chemical Engineering Journal*, 382(September 2019), 122955. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122955>
- Ziajahromi, S., Neale, P. A., Rintoul, L., & Leusch, F. D. L. (2017). Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>

ANEXO I

En este anexo se adjuntan los resultados obtenidos en las estaciones depuradoras que debido a la situación suscitada por el COVID 19 no se han podido completar y por tanto no han podido formar parte del estudio del trabajo fin de máster anteriormente redactado. A lo largo del desarrollo de este apartado se incluyen datos de recogida de muestras, cuantificación e identificación en función del nivel de análisis hasta el que se pudo profundizar en cada una de las instalaciones analizadas.

9.1 EDAR PEDANÍA EL TORNO

La estación depuradora situada en la pedanía El Torno ubicada en el término municipal de Jerez de la Frontera, a continuación, se presentan los procesos depurativos realizados en esta instalación, así como, las características de esta se encuentran recogidas en la Tabla 11, en esta EDAR solo se pudo realizar un muestreo que no pudo ser completado.

- Pretratamiento: Desbaste mediante rototamiz con limpieza automática y 1.5 mm de paso de luz y desarenado-desengrasado.
- Tratamiento biológico: Biodiscos.
- Decantación secundaria: Decantado de tipo circular, con puente semidiametral, tracción periférica y extracción de fangos por succión mediante vacío.

Tabla 11. Información EDAR El Torno. Fuente: Consejería de medio ambiente, Junta de Andalucía.

	EDAR El Torno
Ubicación	Pedanía el Torno
Caudal ($m^3/año$)	102.000
Habitantes - equivalentes	1760
Nivel de tratamiento	Adecuado
Punto de vertido	Río Guadalete

9.1.1 Cuantificación de micropartículas

En el influente las micropartículas extraídas fueron incontables observando una elevada cantidad de celulosa (Figura 17), por lo que no se pudo determinar la cantidad de micropartículas presentes ni el tamaño o forma predominante.



Figura 17. Micropartículas presentes en el influente El Torno.

Por otro lado, en el efluente se determinaron un total de 116,67 Mpart/L cuya distribución de acuerdo con su tamaño y forma están recogidos en la Figura 18, pudiendo advertir que la cantidad de micropartículas aumenta al disminuir el tamaño de estos, además, las fibras se presentan como la forma predominante seguido por fragmentos, copos, filamentos y esferas, respectivamente. Estos datos obtenidos coinciden con los comentados anteriormente para las EDARs Jerez de la Frontera y Cádiz – San Fernando y con lo reportado por otros autores en investigaciones semejantes (Edo et al., 2019; Masiá et al., 2020; Murphy et al., 2016; Sun et al., 2019; Talvitie et al., 2015; X. Xu et al., 2019).

9.1.2 Identificación de microplásticos

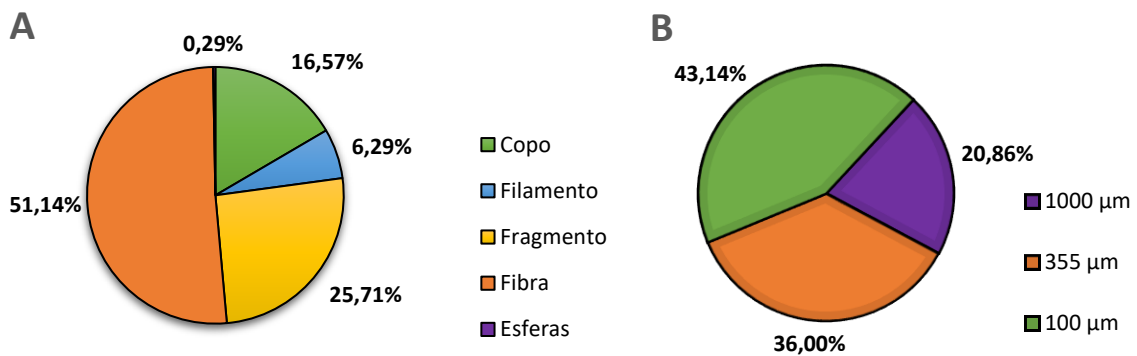


Figura 18. A: Distribución formas; B: Distribución tamaño en el efluente EDAR El Torno.

Al no ser posible cuantificar las micropartículas presentes en el influente de esta EDAR no se pudo estimar la proporción de microplásticos en la muestra ni a la evaluación de la cantidad de microplásticos presentes en las muestras, sin embargo, sí fue posible identificar los microplásticos presentes mediante espectroscopía de infrarrojo presentando los resultados obtenidos en la Figura 19.

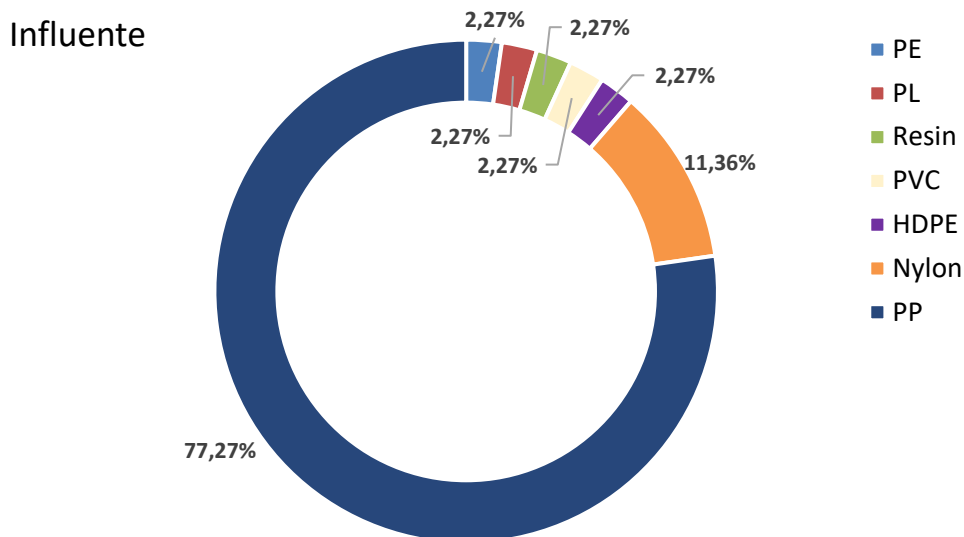


Figura 19. Polímeros identificados en influente EDAR El Torno.

Se han identificado un total de 7 polímeros, destacando la alta presencia de polipropileno (77,27%) este plástico fue el más demandado en 2018 y son usados en envasados, envoltorios, táper, tuberías, etc. (Plastics Europe, 2019).

En el caso del efluente de las 116,67 micropartículas cuantificadas en las muestras el 53,59% se identificaron como microplásticos, estimando que la cantidad de microplásticos en esta muestra es de 62,74 MPs/L. En la Tabla 12 se presenta la cantidad de microplásticos según su tamaño, observando que la cantidad de microplásticos identificados aumenta al disminuir la cantidad de microplástico.

Tabla 12. Cantidad de microplásticos/L EDAR El Torno.

<i>Tamaño de la muestra</i>	<i>EDAR El Torno</i>	
	Muestreo 1	
	Influente (MPs/L)	Efluente (MPs/L)
5000 – 1000 μm	-	13,90 \pm 4,86
1000 – 355 μm	-	16,80 \pm 8,4
355 – 100 μm	-	32,03 \pm 10,06

Se han identificado 11 polímeros Figura 20, siendo el polipropileno el más abundante (29,17%) coincidiendo con los datos obtenidos en el influente. Otros plásticos presentes en elevada proporción son el polietileno, polietileno de alta densidad y nylon, representando el 20,83%, 12,50% y 8,53%, respectivamente.

Efluente

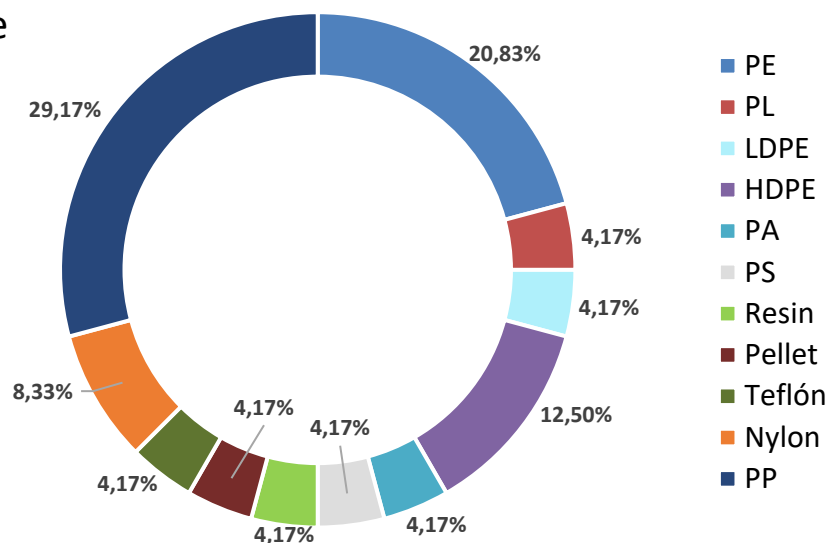


Figura 17. Polímeros identificados en efluente EDAR El Torno.

Finalmente, no se pudo determinar el rendimiento de eliminación de microplásticos en la EDAR El Torno al carecer de información sobre cantidad de microplásticos en el influente de la instalación.

9.2 EDAR CHICLANA DE LA FRONTERA

La estación depuradora ubicada en el polígono industrial El Torno ubicado en el término municipal de Chiclana de la Frontera, siendo el núcleo urbano de esta población para el que se diseñó esta instalación. En la Tabla 13 se muestran las características más importantes de esta instalación, así mismo se procede a explicar los procesos unitarios desarrollados en esta EDAR para efectuar la depuración del agua residual.

- Pretratamiento: Desbaste y desarenado – desengrasado.
- Tratamiento primario: Decantador primario con 3 líneas de tratamiento.
- Tratamiento biológico: Cámara anóxica y dos balsas de aireación.
- Decantación secundaria: Decantado de tipo circular con 3 líneas de tratamiento.

Tabla 13. Información EDAR Chiclana de la Frontera. Fuente: Consejería de medio ambiente, Junta de Andalucía.

EDAR Chiclana de la Frontera	
Ubicación	Polígono industrial El Torno
Caudal (m ³ /año)	3.855.000
Habitantes - equivalentes	55.000
Nivel de tratamiento	Secundario
Punto de vertido	Río Iro

En el momento de cese de la actividad lectiva e investigadora, me encontraba analizando las muestras correspondientes con el primer muestreo de la EDAR Chiclana de la Frontera pudiendo realizar únicamente el conteo de micropartículas presentes en el efluente.

9.2.1 Cuantificación de micropartículas

En la muestra correspondiente al efluente de la EDAR Chiclana de la Frontera se cuantificaron 159,40 micropartículas/L, en la cual la fracción con mayor abundancia de micropartículas fue la del tamaño comprendido entre 355 – 100 μm , repitiendo el patrón de mayor cantidad a medida que se disminuye el tamaño de las muestras obtenido anteriormente en las otras instalaciones estudiadas, la Figura 21 presenta la distribución de micropartículas según su forma y tamaño.

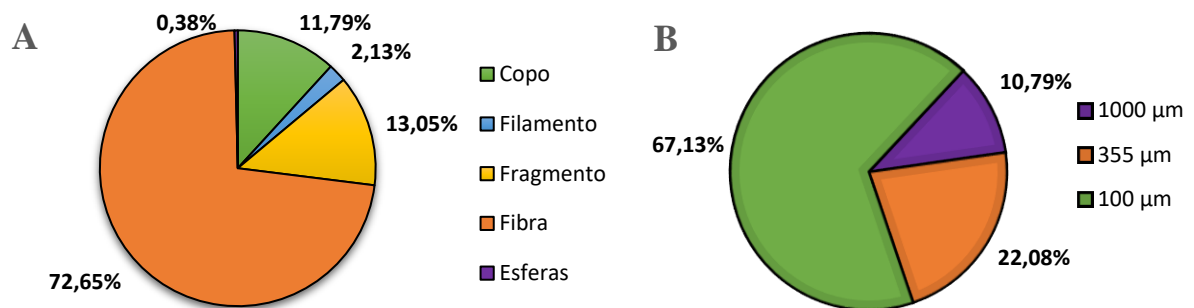


Figura 21. A: Distribución formas; B: Distribución tamaño en el efluente EDAR Chiclana de la Frontera.

En lo referente a las formas encontradas, las fibras son las más abundantes representando el 72,65% de las formas presentes, seguido por los fragmentos y copos con distribuciones superiores al 10% en ambos casos y finalmente los filamentos y esferas que en su conjunto representan menos del 5% del total de formas recogidas.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las fibras pueden provenir de la liberación de estas durante los procesos de lavado doméstico. Se ha determinado que una sola prenda puede liberar más de 1900 fibras en un solo lavado (Salvador et al., 2017), por lo que su alta presencia en esta instalación se puede justificar al tener en cuenta que esta EDAR fue diseñada para recibir las aguas urbanas procedentes del núcleo de Chiclana de la Frontera.

ANEXO II

En el presente anexo se muestran los resultados de salida aportados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo, que se basa en el estudio de la absorción de energía por parte de una molécula determinada. Se hace incidir luz infrarroja sobre la muestra, absorbiendo o emitiendo la luz, generando un espectro característico con vibraciones moleculares (simétrica, asimétrica, flexión o rocking) específicas de cada molécula que permite identificar las moléculas y consecuentemente el polímero del que se trata.

En el presente estudio se han dado por válidos aquellos espectros de las muestras cuya coincidencia con la biblioteca de espectros fuera superior al 70%. En la Tabla 14 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados de la salida de Jerez de la Frontera del tamiz de menor tamaño (tamiz entre 355 – 100 μm) obtenidos tras realizar el análisis con el FT-IR, cabe añadir que cada muestra se estudia de forma individualizada lo cual supuso una gran inversión de tiempo, analizando 22 partículas en cada muestra y necesitando aproximadamente 10 minutos para analizar cada una de las partículas.

Tabla 14. Resultados FT-IR salida 3.3 Jerez de la Frontera.

<i>Nombre muestra</i>	<i>Coincidencia</i>	<i>Resultado</i>	<i>Plástico</i>
A1045	0,70893	Thermo-ceram	*
A1046	0,982792	Poly- ethylene foam	Plástico
A1047	0,962561	Poly-propylene	Plástico
A1048	0,796163	Nylon 6/10	Plástico
A1049	0,979275	Polypropylene	Plástico
A1050	0,974482	Poly- propylene	Plástico
A1051	0,808809	Zein (purified)	-
A1052	0,531398	Tomatine	-
A1053	0,795436	30/10 nylon	Plástico
A1054**	0,664132	Poly- ethylene	Plástico
A1055	0,838004	Thermo-ceram	-
A1056	0,36359	Cellulose Fiber	-
A1057	0,87934	Polypropylene	Plástico
A1058	0,928609	Polypropylene	Plástico
A1059	0,967277	Polypropylene	Plástico
A1060	0,926254	Polypropylene	Plástico
A1061	0,630541	Thermo-ceram	*
A1062	0,776052	Poly(ethylene)	Plástico
A1063	0,980205	Polypropylene,	Plástico
A1064	0,974257	Polypropylene	Plástico
A1065	0,9697	Polypropylene,	Plástico

<i>Nombre muestra</i>	<i>Coincidencia</i>	<i>Resultado</i>	<i>Plástico</i>
A1066	0,612133	Clay mineral	-

* Sustancias aditivas a los plásticos.

** La partícula A1054 no fue considerada un plástico pues el nivel de coincidencia con el espectro de referencia fue inferior al 70%, por lo que es descartada como microplástico.

Finalmente se muestran algunos espectros característicos obtenidos durante el análisis.

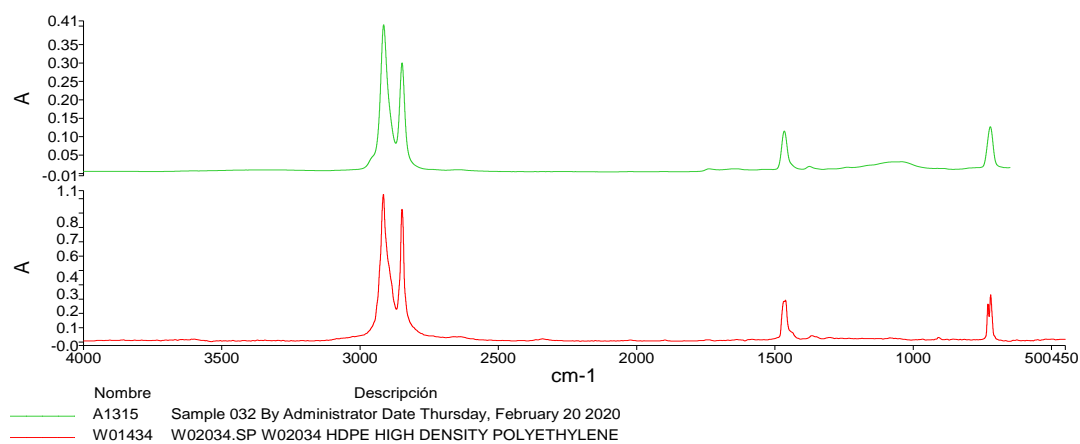


Figura 22. Espectro Polietileno de alta densidad.

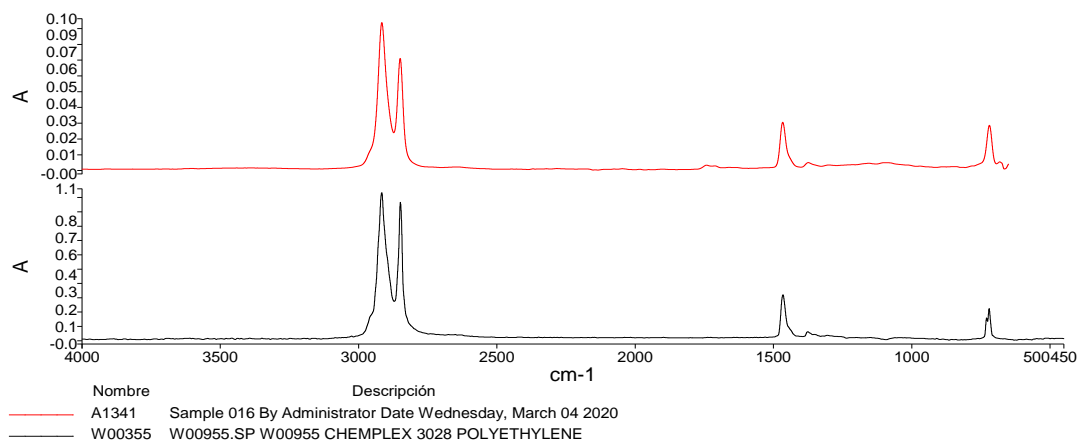


Figura 23. Espectro Polietileno.

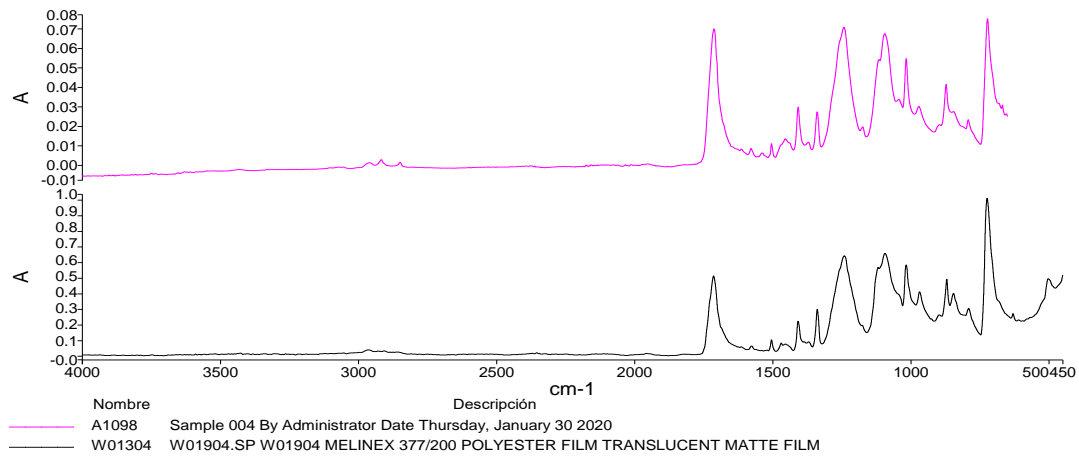


Figura 24. Espectro poliéster.

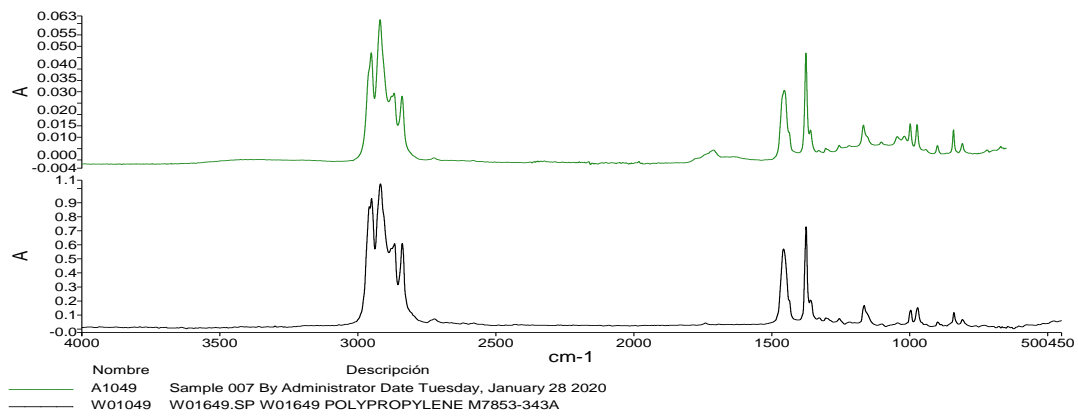


Figura 25. Espectro Polipropileno.

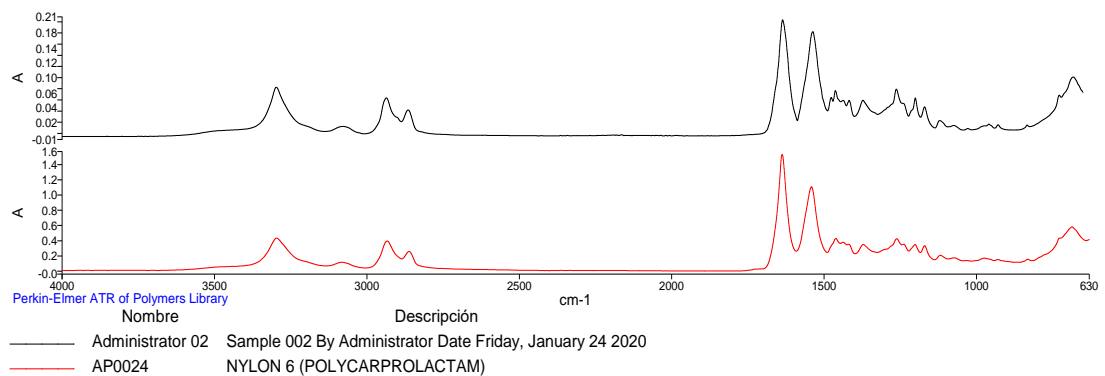


Figura 26. Espectro Nylon.