



Universidad de Oviedo

ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIOAMBIENTE

TRABAJO FIN DE GRADO

**TRATAMIENTOS HIDROTÉRMICOS PARA LA ELIMINACIÓN
DE MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO EN AGUAS
RESIDUALES**

AUTORA: Carmen Vega Fernández

TUTORA: Amanda Laca Pérez

COTUTOR: Daniel Sol Sánchez

Julio, 2024



RESUMEN

La contaminación por microplásticos (MPs) representa una de las amenazas globales más importantes en la actualidad. El agua es el principal medio de transporte de estos microcontaminantes que llegan en gran cantidad a las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). A pesar de que estas instalaciones están diseñadas para tratar el agua residual y pueden llegar a eliminar más del 90% de los MPs, en el efluente tratado aún se emiten al medio ambiente cantidades notables de estas micropartículas. Por ello, el estudio de posibles alternativas de tratamiento a fin de reducir esta contaminación resulta de gran interés.

Para abordar esta problemática, en el presente trabajo fin de grado se han analizado diferentes tratamientos para la eliminación de estos microcontaminantes en aguas empleando MPs de polietileno de alta densidad (HDPE) como modelo. La degradación de los MPs se ha estudiado utilizando diversas metodologías incluyendo gravimetría, microscopía y determinación de carbono orgánico total (TOC). En primer lugar, se investigó la eliminación de MPs mediante un tratamiento de oxidación avanzada. Empleando este tratamiento a 220°C y 50 bar se logra una degradación total, mientras que condiciones más suaves (120°C y 10 bar) alcanzan un porcentaje de eliminación del $32,27 \pm 0,01\%$ (p/p). En segundo lugar, se estudió la degradación del HDPE mediante un tratamiento hidrotérmico. A 105°C se obtuvo una degradación máxima del $21,01 \pm 0,00\%$ (p/p) tras 120 min, mientras que condiciones más enérgicas (135°C) permitieron obtener mejores resultados ($61,02 \pm 0,01\%$) en el mismo tiempo de tratamiento. No fue posible emplear la determinación del TOC para realizar un seguimiento del proceso de degradación, debido a que muchos de los subproductos generados son volátiles. El índice carbonilo (IC), tampoco aportó una información relevante sobre el proceso de oxidación por las características intrínsecas de los tratamientos ensayados. El análisis morfológico reveló que a temperaturas de trabajo elevadas (120-135°C), próximas al punto de fusión del HDPE, los MPs tienden a fundirse y aglomerarse. Finalmente, se llevó a cabo un estudio cinético de los resultados obtenidos en el tratamiento hidrotérmico, indicando que la degradación del HDPE sigue una cinética de primer orden en ambos casos, con valores de k de $0,0018 \text{ min}^{-1}$ y $0,0055 \text{ min}^{-1}$ a 105 y 135°C, respectivamente.



ABSTRACT

Nowadays, microplastic pollution represents one of the most significant global threats. These microcontaminants are mainly transported by water, arriving to wastewater treatment plants (WWTPs) in large quantities. Although these facilities are designed to treat wastewater and can remove even more than 90% of microplastics (MPs), notable amounts are still released into the environment in the treated effluent. Therefore, studying potential treatments to reduce this pollution is of great interest.

To address this issue, this final degree project has analysed different treatments for the removal of these microparticles from water. High-density polyethylene (HDPE) MPs was employed as model. The degradation of MPs was studied using various methodologies, including gravimetric measurements, microscopy, and total organic carbon (TOC) determination. Firstly, the removal of MPs was investigated by means of advanced oxidation process. This treatment allowed to achieve the total degradation of MPs employing 220°C and 50 bar, whereas milder conditions (120°C and 10 bar) permitted to obtain a removal rate of $32,27 \pm 0,01\%$. Secondly, the degradation of HDPE was studied using a hydrothermal treatment. At 105°C a maximum degradation of $21,01 \pm 0,00\%$ was obtained after 120 minutes, while at harder conditions (135°C) better results ($61,02 \pm 0,01\%$) were achieved in the same time of treatment. It was not possible using TOC determination to follow the degradation process, since many of the byproducts generated are volatile. The carbonyl index (CI) neither provided relevant information about the oxidation process due to the intrinsic characteristics of the treatments assayed. Morphological analysis revealed that at high working temperatures (120-135°C), close to the melting point of HDPE, MPs tend to melt and agglomerate. Finally, a kinetic study of the results obtained in the hydrothermal treatment indicated that HDPE degradation follows first-order kinetics in both cases, with k values of $0,0018 \text{ min}^{-1}$ and $0,0055 \text{ min}^{-1}$ at 105°C and 135°C, respectively.



ÍNDICE

1. Introducción	11
1.1.- Contexto y justificación	11
1.2.- Objetivos	14
2. Fundamentos teóricos.....	15
2.1.- Definición, origen y clasificación de los MPs	15
2.2.- Problemas medioambientales derivados de los MPs	18
2.3.- Presencia de los MPs en las EDARs	20
2.4.- Técnicas de eliminación de MPs	23
2.4.1.- Fotodegradación.....	24
2.4.2.- Biodegradación	26
2.4.3.- Ozonización.....	27
2.4.4.- Fotocatálisis	29
2.4.5.- Degradación térmica	30
2.4.6.- Degradación electroquímica.....	31
2.4.7.- Tratamientos de oxidación avanzada.....	32
3. Materiales y métodos.....	35
3.1.- Obtención de MPs.....	35
3.2.- Tratamientos de oxidación avanzada.....	37
3.3.- Tratamientos hidrotérmicos.....	38
3.4.- Métodos analíticos.....	39
3.4.1.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.4.2.- Gravimetría	40
3.4.3.- Carbono orgánico total (TOC)	41
3.4.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41



3.4.5.- Estereomicroscopía	42
4. Resultados y discusión	44
4.1.- Tratamientos avanzados de oxidación	44
4.2.- Tratamientos hidrotérmicos.....	50
4.3.- Cinética de degradación de los MPs	57
4.4.- Valoración económica de la eliminación de MPs en aguas residuales	62
5. Conclusiones.....	65
6. Trabajos Futuros	67
7. Anexos	69
8. Bibliografía.....	78



LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Participación de Europa en la producción mundial de plásticos en los últimos años. Figura modificada de la referencia [4].	11
Figura 2. Origen de MPs. Figura modificada de la referencia [15].	13
Figura 3. Ciclo de los MPs en el medioambiente [46].	18
Figura 4. Fuentes emisoras de MPs y tratamientos existentes en una EDAR. Figura modificada de la referencia [72].	21
Figura 5. Diferentes técnicas de degradación de MPs en medio acuoso.	24
Figura 6. Reacción de Norrish en la fotodegradación del PE. Figura modificada de la referencia [3].	25
Figura 7. Esquema de la biodegradación del PE por invertebrados y microorganismos. Figura modificada de la referencia [3].	27
Figura 8. Mecanismo de degradación del PE [103].	28
Figura 9. Esquema de la degradación de UHMWPE bajo el sistema térmico Fenton. Figura modificada de la referencia [127].	33
Figura 10. Montaje experimental utilizado para la filtración a vacío.	35
Figura 11. Proceso de preparación de los MPs de HDPE empleados como modelo en este trabajo: tapones sin tratar (a), tapones troceados dentro del triturador (b), triturador eléctrico (c), tamiz con la fracción de 100 – 250 μm (d) y diferentes fracciones de MPs obtenidas (e).	36
Figura 12. Reactor semi-batch PARR serie 316SS indicando las diferentes partes (1 - Condensador, 2 - Sistema de purga, 3 – Manómetro, 4 – Toma de muestras, 5 – Agitador, 6 – Sonda de temperatura, 7 – Entrada de la refrigeración, 8 – Recipiente del reactor, 9 – Manta calefactora, 10 – Salida de la refrigeración, 11 – Humidificador, 12 – Sistema de control, 13 – Entrada de oxígeno, 14 – Bombona de oxígeno).	37
Figura 13. Autoclave Trade Raypa AES-75.	39
Figura 14. Espectrofotómetro FTIR Spotlight 200i de Perkin Elmer [134].	40



Figura 15. Analizador TOC-V CSH.....	41
Figura 16. MEB JEOL-6610LV [139].....	42
Figura 17. Estereomicroscopio Leica M205FA.....	43
Figura 18. Captura de pantalla del programa empleado para el procesamiento de las imágenes obtenidas con el estereomicroscopio (ConfocalUniovi ImageJ).	43
Figura 19. MPs de HDPE aglomerados tras el tratamiento de oxidación avanzada a 120°C y 10 bar: a) fotografía hecha con el móvil, b) fotografía hecha con el estereomicroscopio (escala: 300 µm).	45
Figura 20. Fotografías tomadas en el SEM: a) y b) MPs iniciales, c) y d) MPs tras la degradación.....	48
Figura 21. Espectro de FTIR de los MPs de HDPE iniciales.	49
Figura 22. Evolución con el tiempo del porcentaje de degradación del HDPE para las dos temperaturas estudiadas en el tratamiento hidrotérmico.....	51
Figura 23. Fotografías realizadas con el estereomicroscopio de los MPs obtenidos tras el tratamiento hidrotérmico a 105°C durante 120 min (escala: 300 µm).	53
Figura 24. HDPE obtenido tras el tratamiento hidrotérmico: a) y b) 135°C durante 30 min, c) y d) 135°C durante 90 min. Escala 300 µm.....	55
Figura 25. Fotografías tomadas del SEM de los MPs derivados del tratamiento hidrotérmico: a) 105°C y 30 min, escala 50 µm; b) 105°C y 120 min, escala 50 µm; c) 135°C y 30 min, escala 5 µm; d) 135°C y 120 min, escala 10 µm.	56
Figura 26. Ajustes a las cinéticas de degradación de los MPs de HDPE: a) 1er orden a 105°C, b) 1er orden a 135°C, c) 2º orden a 105°C, d) 2º orden a 135°C.....	60
Figura 27. Comparación de los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos a partir de las cinéticas de degradación del HDPE, a) 105°C y b) 135°C. En el caso de los datos experimentales, se muestra el valor medio ± SD, mientras que en el caso de los datos teóricos se muestra el valor medio, teniendo la SD una variación < 1,69·10 ⁻¹³ % en el caso de la cinética de primer orden y < 0,30% en segundo orden (ver Tabla A.6, Tabla A.7, Tabla A.8 y Tabla A.9).	61



LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los polietilenos más utilizados (a datos obtenidos en [44], b datos obtenidos en [45]).	17
Tabla 2. Condiciones de experimentación que se han utilizado en el reactor y autoclave.	38
Tabla 3. Medidas de TOC en los experimentos de oxidación avanzada.	46
Tabla 4. Medidas de TOC en los experimentos hidrotérmicos.	57
Tabla 5. Costes asociados a cada tratamiento. a se considera el precio del kWh constante durante el experimento [158], b incluido el IVA (21%), c calculados para 1 L.	64
Tabla A.1. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en la oxidación avanzada.....	69
Tabla A.2. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en el tratamiento hidrotérmico a 105°C y un volumen de 50 mL.	70
Tabla A.3. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en el tratamiento hidrotérmico a 135°C y un volumen de 50 mL.....	71
Tabla A.4. Parámetros necesarios para el cálculo de la cinética de primer y segundo orden a 105°C.....	72
Tabla A.5. Parámetros necesarios para el cálculo de la cinética de primer y segundo orden a 135°C.....	73
Tabla A.6. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de primer orden a 105°C.	74
Tabla A.7. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de primer orden a 135°C.	75
Tabla A.8. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de segundo orden a 105°C.	76
Tabla A.9. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de segundo orden a 135°C.	77



LISTADO DE ABREVIATURAS

AOP: Proceso de Oxidación Avanzada

BDD: Diamante Dopado con Boro

CA: Acrilato de Celulosa

CAS: Sistema convencional de lodos activos

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales

EDS: Dispersión de energía de rayos X

EF: Electro-Fenton

EO: Electro-Oxidación

EPS: Poliestireno expandido

ETAP: Estación de Tratamiento de Agua Potable

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

HDPE: Polietileno de alta densidad

IC: Índice Carbonilo

LDPE: Polietileno de baja densidad

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

MPs: Microplásticos

PA: Poliamida

PAHs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

PC: Policarbonato

PCBs: Bifenilos policlorados

PE: Polietileno

PES: Polietersulfona

PET: Tereftalato de polietileno



PMMA: Polimetilmetacrilato

PO: Poliolefina

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PU: Poliuretano

PVC: Policloruro de vinilo

ROS: Especies reactivas de oxígeno

RSF: Filtración rápida de arena

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TOC: Carbono Orgánico Total

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular

ULDPE: Polietileno de densidad ultra baja

UV: Ultravioleta

UV-VIS: Ultravioleta visible

WAO: Oxidación húmeda con aire

WO: Oxidación húmeda

1. Introducción

1.1.- Contexto y justificación

El plástico es un producto muy presente en la vida cotidiana que presenta como principal inconveniente tener un gran potencial contaminante. Este material es altamente valorado por diversas razones: su bajo coste de producción, su ligereza que facilita su transporte y manipulación, y su versatilidad que permite su uso en una amplia variedad de aplicaciones, desde envases alimentarios y bebidas hasta productos electrónicos y textiles. Sin embargo, estas mismas características que hacen al plástico tan popular son también las que contribuyen a su impacto negativo en el medio ambiente [1], ya que estos materiales son químicamente estables, resistentes a procesos naturales de corrosión y tienen una baja degradabilidad cuando son sometidos a procesos biológicos, físicos o térmicos [2], [3].

En 2022, la producción mundial de plásticos alcanzó los 400 millones de toneladas, un valor que continúa creciendo año tras año y al que Europa contribuye con el 10%. La Figura 1 muestra la distribución porcentual de esta producción en base a distintas zonas geográficas y su evolución a lo largo de los últimos 16 años [4], siendo el PE uno de los compuestos plásticos más producidos a escala global [5].

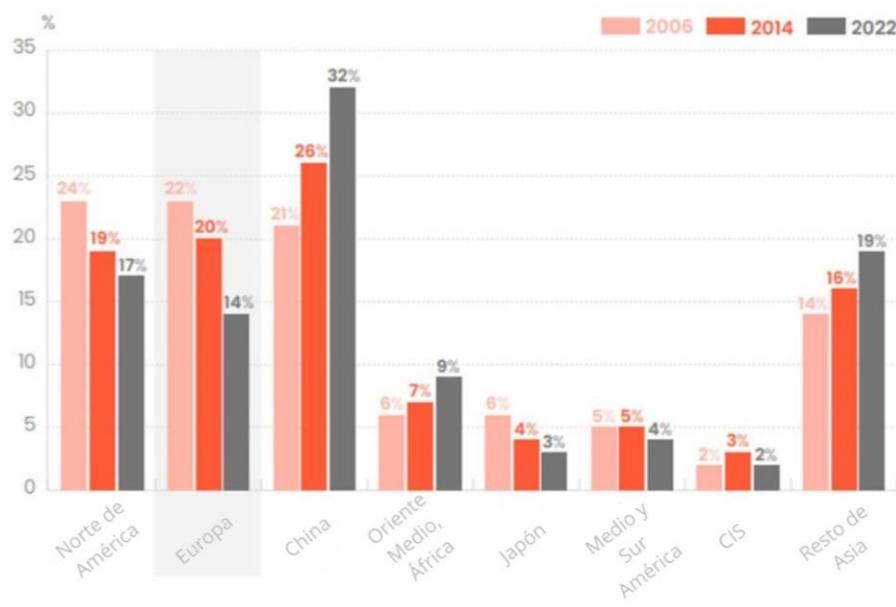


Figura 1. Participación de Europa en la producción mundial de plásticos en los últimos años. Figura modificada de la referencia [4].



Con respecto a Europa, en 2022, aproximadamente fue reciclado el 27% de los plásticos producidos, mientras que el 23% terminó depositado en vertederos y el resto (50%) se utilizó para la recuperación de energía a partir de incineración [4].

El consumo masivo de productos plásticos y su posterior mala gestión han generado una acumulación alarmante de residuos procedentes de estos materiales en el medioambiente. Los plásticos desechados de manera inapropiada pueden tardar cientos de años en descomponerse, durante los cuales, debido a procesos biológicos, mecánicos y/o a la foto-oxidación inducida por la luz solar, van liberando sustancias químicas que contaminan el suelo, el aire y el agua [6], [7]. Uno de los principales problemas asociados a la contaminación plástica, es la generación de MPs, microcontaminantes que pueden tener diversos orígenes [8].

El agua actúa como principal medio de transporte de microplásticos, los cuales terminan en las estaciones depuradoras de aguas residuales. Estas instalaciones procesan millones de MPs diariamente que llegan a través de la red de saneamiento, convirtiéndose en uno de los mayores puntos de emisión de MPs al medio ambiente [9], [10]. La procedencia de estos microplásticos puede ser de origen agrícola, industrial y urbana (Figura 2). En el ámbito urbano, destacan las lavadoras y lavavajillas que liberan MPs durante su funcionamiento [11], [12]. El desgaste de los neumáticos de los vehículos y el uso de mascarillas durante la pandemia de la COVID-19 son también una importante fuente de emisión de microplásticos. Utensilios domésticos como sartenes antiadherentes, tablas de cortar de plástico y utensilios desechables también liberan MPs durante su uso diario [13]. Además, la deposición atmosférica juega un papel importante en la dispersión de estas micropartículas, ya que pueden viajar largas distancias y depositarse en el agua o en el suelo [11], [14].

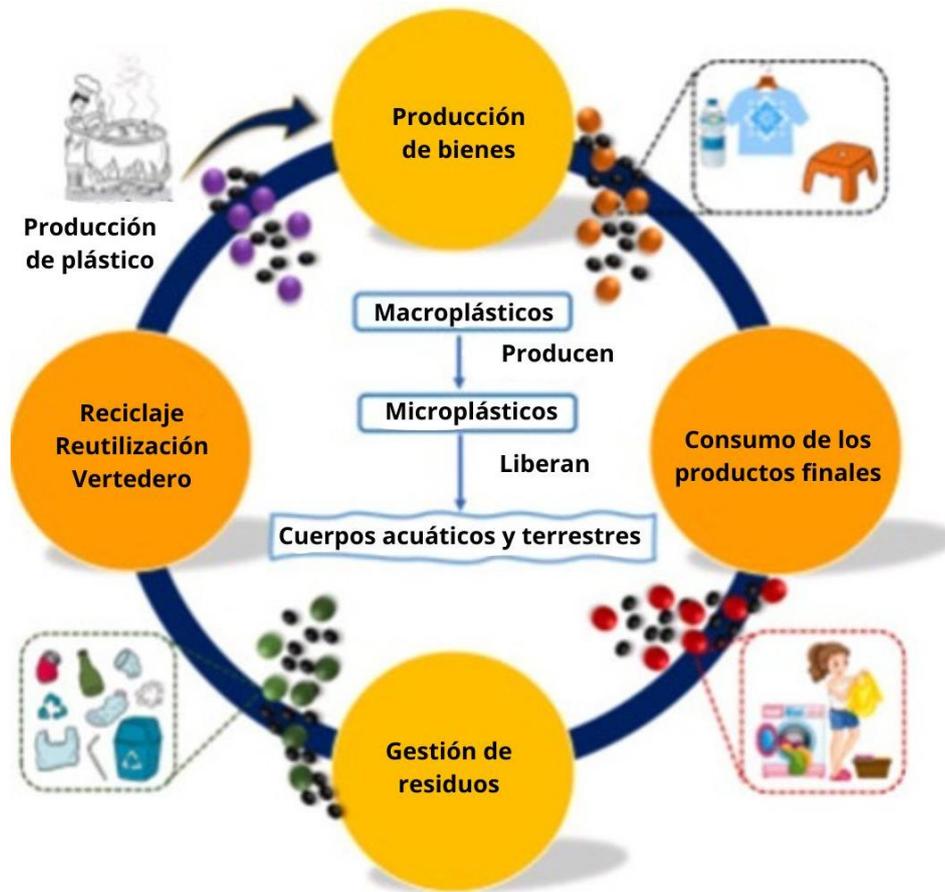


Figura 2. Origen de MPs. Figura modificada de la referencia [15].

Las EDARs reducen notablemente los MPs vertidos en los ecosistemas acuáticos naturales, gracias a las avanzadas tecnologías de depuración, llegando a alcanzar porcentajes de eliminación superiores al 90% [12]. Sin embargo, la incompleta eliminación lleva consigo la liberación de microplásticos al medio acuático, representando una amenaza para los ecosistemas [15], [16] y para los seres humanos [17], [18].

Los microplásticos se han encontrado en diversos productos alimenticios como sal común, azúcar, agua embotellada y del grifo, así como en animales marinos, incluyendo pescados, langostas y mejillones [18]. Un adulto puede llegar a consumir en torno a 880 microplásticos al día. La exposición prolongada a MPs está relacionada con respuestas citotóxicas y puede predisponer a diversas patologías, como la desregulación metabólica, neurotoxicidad, alteraciones en la microbiota intestinal y enfermedades cardiovasculares [19]. Su presencia también se ha relacionado con problemas de salud como la enfermedad de Crohn [20] o el



cáncer de Colon [21], [22]. Algunos estudios recientes, han demostrado que los microplásticos pueden atravesar la barrera hematoencefálica y estar presentes en la sangre humana, con una concentración media de MPs en sangre en torno a 1,6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ [23]. Además, se ha observado la presencia de estas micropartículas en el cerebro y en los genitales masculinos debido a su absorción por células, tejidos y órganos [24], [25]. Los peligros derivados de la exposición a MPs son un problema grave, ya que aún no se conocen todos los riesgos potenciales asociados a estos microcontaminantes [20].

1.2.- Objetivos

Con el fin de encontrar posibles soluciones que permitan reducir el impacto medioambiental derivado de la contaminación por microplásticos, en el presente TFG se ha estudiado la eliminación de MPs de HDPE. Se ha seleccionado este polímero debido a su alta abundancia en medios acuosos y se han evaluado dos posibles tecnologías, la oxidación avanzada y el tratamiento hidrotérmico. Los objetivos específicos planteados en este trabajo son los siguientes:

- Estudiar la eliminación de microplásticos de HDPE en medios acuosos mediante procesos de oxidación avanzada.
- Evaluar la eliminación de microplásticos de HDPE en medios acuosos mediante tratamientos hidrotérmicos.
- Investigar el efecto de diferentes parámetros (tiempo y temperatura) en los procesos de degradación.
- Analizar la cinética de los procesos de degradación.



2. Fundamentos teóricos

2.1.- Definición, origen y clasificación de los MPs

Los microplásticos son considerados contaminantes emergentes [26], que pueden variar en forma, tamaño, origen y composición química. Estas micropartículas se definen en función de su tamaño, comprendido entre 5.000 y 1 μm [27].

Los microplásticos se dividen en dos grupos principales según su origen: primarios y secundarios. Los primarios se fabrican intencionadamente en tamaño microscópico para su uso directo, como las fibras sintéticas, los pellets industriales o las microperlas añadidas a productos de limpieza e higiene, pinturas y detergentes [28]. Estos MPs llegan al medio ambiente en su forma “original” [29]. Por otro lado, los microplásticos secundarios proceden de la fragmentación de plásticos más grandes mediante procesos biológicos, físicos o químicos [30]. Estos MPs secundarios pueden generarse a partir del uso de diferentes productos plásticos en actividades cotidianas, por ejemplo, la liberación de fibras sintéticas durante el lavado de textiles o las micropartículas procedentes del desgaste de los neumáticos de los automóviles; sin embargo, también pueden originarse por la fragmentación de residuos plásticos que no han sido gestionados adecuadamente [31]. Debe señalarse que, los MPs secundarios son los más abundantes en ambientes marinos y terrestres [32]. Asimismo, cabe destacar que en muchos países la adición intencionada de micropartículas a diferentes productos, como, por ejemplo, los de cuidado personal y cosméticos, ya ha sido prohibido en algunos países (Canadá, Irlanda, el Reino Unido, Estados Unidos, etc.). Con esta restricción se estima que se puedan evitar la liberación de aproximadamente 400 mil toneladas de MPs al medio ambiente durante los próximos 20 años [15].

Según su morfología, los MPs se pueden dividir en fibras, fragmentos, films, microesferas (pellets) y espumas [15]. En aguas residuales urbanas, la forma más común son las fibras, que representan el 49% del total, seguidas por los fragmentos (31%), los pellets (6,5%), los films (5,5%) y las espumas (3,5%) [33].

En cuanto al color de los microplásticos, se observa una amplia gama, siendo los más comunes en aguas residuales urbanas el beige, blanco, negro, azul y verde [34]. Aunque la



distinción por color no es una clasificación fundamental de cara a caracterizar los MPs, diversos autores la mencionan como una característica principal que influye en la ingesta por parte de muchos organismos acuáticos, ya que éstos tienden a consumir unas u otras micropartículas según su color [35].

Por último, según su composición química, los polímeros más comunes en las aguas residuales urbanas son polipropileno (PP), HDPE, polietileno de baja densidad (LDPE), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno (PET) [28]. Esto se debe a que estos 6 compuestos representan más del 90% de la producción mundial de plásticos [5].

En comparación con otros tipos de plásticos, la producción del PE es la mayoritaria [36]. Se estima que en 2026 la producción mundial del polietileno alcance los 121,4 millones de toneladas [37]. El PE es una resina termoplástica fabricada mediante la polimerización del etileno. Con el desarrollo de la industria petroquímica, la producción de polietileno ha crecido rápidamente, representando aproximadamente una cuarta parte del total de la producción de plásticos, y hasta un 40% de su producción se destina a la fabricación de productos plásticos desechables [38]. El polietileno es elástico, químicamente estable y poco biodegradable, y los métodos tradicionales de gestión de los residuos incluyen su depósito en vertederos (79%) y la incineración [39], [40]. Como consecuencia, millones de toneladas de PE se acumulan cada año en entornos terrestres o marinos [41], es por ello que se estima que cientos de millones de animales marinos mueren cada año debido a la contaminación por microplásticos de PE. Por otro lado, también se han estudiado los efectos nocivos que el polietileno puede causar en animales terrestres, especialmente en las lombrices [3].

Dependiendo de las condiciones de reacción y del sistema catalítico utilizado en la polimerización, se pueden producir cinco tipos diferentes de polietileno: LDPE, HDPE, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y polietileno de densidad ultra baja (ULDPE) [42]. Los más comunes en el medio ambiente son LDPE y HDPE [43], sus características se muestran en la Tabla 1.



Tabla 1. Propiedades de los polietilenos más utilizados (^a datos obtenidos en [44], ^b datos obtenidos en [45]).

	Densidad (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tensión a la ruptura (MPa)	Dureza (Shore D)	Calor específico (J/kg·°C)	Conductividad térmica (W/m·°C)	Coefficiente de dilatación térmica lineal (μm/m·°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)	Temperatura de ablandamiento Vicat (°C)	Temperatura de fusión (°C)
LDPE ^a	0,91-0,93	0,15-0,27	7,9-25	43-55	2.250	0,33	180-230	-100	92-98	105-114
HDPE ^a	0,94-0,96	0,69-1,70	30-40	55-70	390	0,28-0,48	20-255	-110	60-120	132-136
LLDPE ^a	0,92-0,94	0,23-0,60	9,6-26	45-57	2.300	0,33	36	-100	87-105	122-128
UHMWPE ^b	0,93	0,55-0,72	40	61-64	2.260	0,36	200	-100	75	130-135
ULDPE ^a	0,89-0,91	0,03-0,11	5-33	26-40	2.300	-	-	-100	60-95	114-123

2.2.- Problemas medioambientales derivados de los MPs

La contaminación por plásticos es una de las amenazas mundiales más importantes hoy en día y se considera uno de los principales indicadores para medir el impacto de la actividad humana en el medio ambiente [44] (Figura 3). Debido a su alta demanda, uso y mala gestión, los plásticos se están acumulando cada vez más en todos los ecosistemas. Además, su posterior degradación y fragmentación en plásticos más pequeños implica que van entrando en la cadena trófica, lo que tiene como consecuencia impactos físicos en la biota, como el atrapamiento, inanición y asfixia de diversas especies de vida silvestre [8], [45].

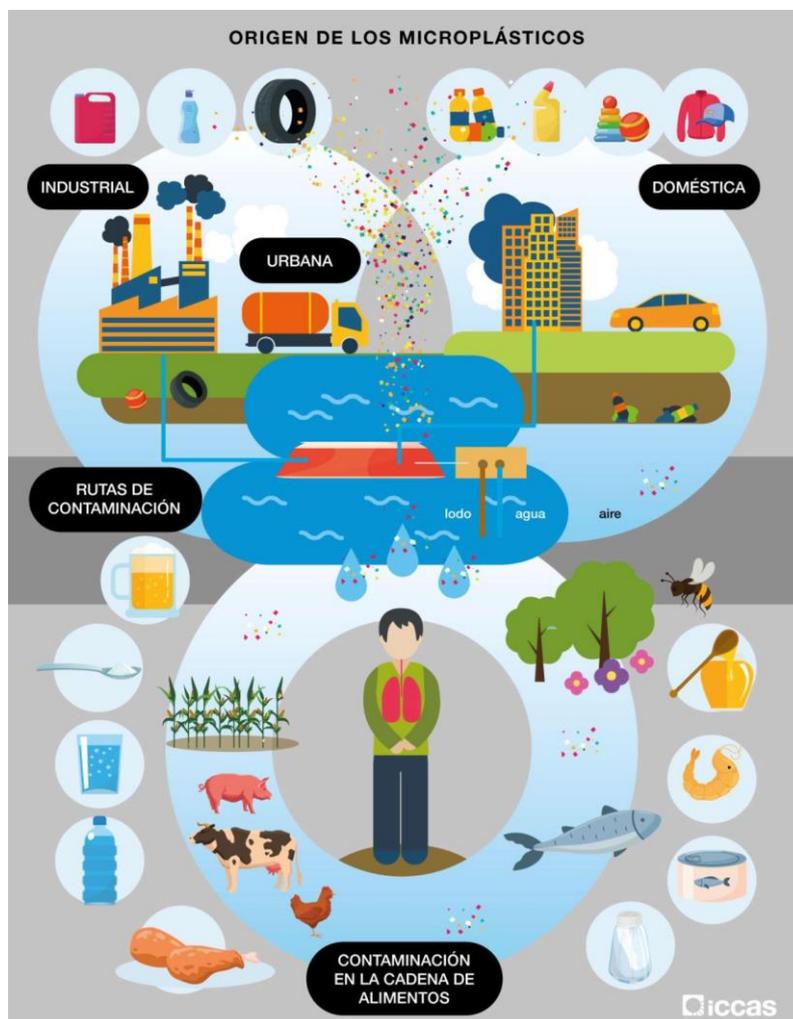


Figura 3. Ciclo de los MPs en el medioambiente [46].



Los ecosistemas más estudiados en cuanto a la presencia de MPs son los océanos. Aproximadamente el 10% del plástico producido termina en el océano. La continua entrada de basura plástica hace difícil determinar la cantidad exacta de microplásticos presentes en estos ecosistemas. No obstante, un estudio reciente estima que hay más de 5 trillones de partículas plásticas en la superficie del mar, lo que equivale a $2,7 \cdot 10^5$ toneladas flotando en el océano [47] y esta contaminación es visible en playas, ríos y lagos [48]. Los MPs pueden ser ingeridos por diversos animales acuáticos, bioacumulándose en sus tejidos y entrando así en la cadena alimentaria. Se ha demostrado que la ingesta de estos microcontaminantes tiene efectos tóxicos en la vida acuática (peces, ostras, mejillones y tortugas marinas) como citotoxicidad, respuesta inmune, estrés oxidativo y genotoxicidad, incluso en dosis mínimas de $10 \mu\text{g/mL}$ [49], [50], [51].

El impacto medioambiental generado por los MPs se ha estudiado también en el ámbito terrestre, donde se han examinado los efectos que estos microplásticos pueden ocasionar a diferentes seres vivos, como nematodos, oligoquetos, artrópodos, lombrices y roedores [52], [53]. Además, la naturaleza del suelo afecta a la migración de microplásticos, los cuales, a su vez, son capaces de modificar las propiedades del suelo, afectando a su estructura, función y diversidad microbiana [54], [55]. Estos cambios pueden tener repercusiones en la fauna y flora, además de plantear posibles riesgos sobre la calidad y seguridad alimentaria [56]. Asimismo, también se han encontrado MPs en la atmósfera de áreas urbanas, suburbanas e incluso en regiones remotas, lo que sugiere su posible transporte atmosférico a larga distancia [57]. Este transporte es significativo, ya que podría resultar en la deposición de MPs en suelos y masas de agua por efecto del viento y la lluvia [58].

Además, al ingresar en la cadena trófica, los MPs, tienen el potencial de afectar directamente a la salud humana (Figura 3). Se han encontrado microplásticos en diversas muestras biológicas como heces, esputo, saliva, sangre y placenta. El cáncer, las enfermedades intestinales, pulmonares, cardiovasculares, infecciosas e inflamatorias pueden ser inducidas en muchos casos por microplásticos [59]. Incluso se ha demostrado que los MPs pueden tener efectos citotóxicos en las células del cerebro humano [60]. Por otra parte, debido a su naturaleza hidrofóbica y a su gran área superficial, los microplásticos



adsorben fácilmente contaminantes liberados al medio ambiente como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), metales, antibióticos, etc., lo que incrementa sus potenciales efectos nocivos sobre la salud humana [61], [62].

Aproximadamente el 55% de los MPs que flotan en el océano son de PE [63]. Ciertos estudios citotóxicos indican que la exposición de renacuajos de *Physalaemus cuvieri* a MPs de PE a una concentración de 60 mg/L durante 7 días causa efectos mutagénicos, aumentando las anormalidades en los eritrocitos nucleares. Además, se encontraron microplásticos en las branquias, tracto gastrointestinal, hígado, tejidos musculares de la cola y sangre [64]. Por otro lado, también se han estudiado los efectos tóxicos que los microplásticos de PE pueden causar sobre animales terrestres, como las lombrices de tierra *Eisenia fétida*. Para ello, se expusieron, durante 21 días, en un suelo que contiene una concentración metálica de Cu^{2+} (100 mg/kg) y Ni^{2+} (40 mg/kg) y se añadieron diferentes cantidades de MPs de PE 0,01%, 0,05% y 0,1%. El aumento de la cantidad de MPs añadidos al suelo condujo a un aumento de la biodisponibilidad de los metales en el suelo y con ello, una mayor exposición de las lombrices a los contaminantes metálicos, que en concentraciones altas les producen un severo efecto tóxico [65]. Con respecto a la salud humana, Çobanoğlu *et al.* (2021) constataron efectos genotóxicos y citotóxicos de los microplásticos de PE en los linfocitos humanos [66].

2.3.- Presencia de los MPs en las EDARs

El agua es el principal medio de transporte de microplásticos [67], lo que implica que las EDARs reciban millones de MPs diariamente [68]. Estos MPs provienen de la escorrentía superficial y del agua residual doméstica e industrial. Además, no existe una correlación lineal entre la densidad de población y la concentración de MPs detectada en las EDARs, sugiriendo que otros factores, como las actividades agrícolas e industriales, influyen significativamente en este valor [12], [69]. También hay que considerar la variabilidad estacional, ya que en los periodos cálidos se observan mayores concentraciones de MPs debido a que la temperatura acelera la degradación y fragmentación de los residuos plásticos, mientras que la escasez de lluvias hace que los contaminantes estén más

concentrados en el agua residual [70]. Por otra parte, los MPs con menor densidad que el agua, como el PE, llegan en mayor cantidad a las EDARs ya que son menos propensos a la sedimentación [71].

Una EDAR se caracteriza por tener una serie de etapas diseñadas para reducir la contaminación del agua residual hasta niveles aceptables según los requerimientos establecidos para el agua tratada. En una EDAR convencional estas etapas incluyen el pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario (Figura 4) [10].

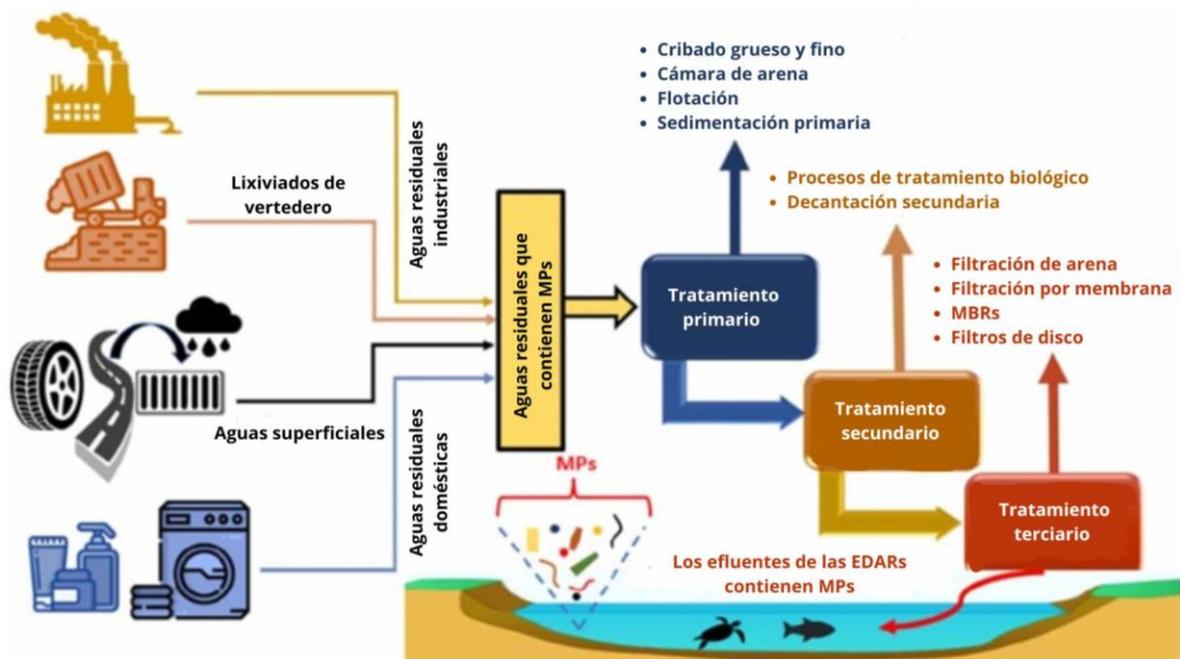


Figura 4. Fuentes emisoras de MPs y tratamientos existentes en una EDAR. Figura modificada de la referencia [72].

El agua residual que llega a una EDAR contiene una concentración muy variable de microplásticos, entre 0,28 y $3,14 \cdot 10^4$ MPs/L [73], siendo el PE uno de los MPs más abundantes ya que representan entre el 5% y el 60% de las partículas poliméricas [74]. Este agua llega en primer lugar al **pretratamiento**, que consiste en procesos físicos, como el desbaste y desarenado-desengrasado, cuyo propósito es eliminar los sólidos grandes presentes en las aguas residuales para prevenir problemas de obstrucción que pudiesen afectar al funcionamiento adecuado de la instalación. Durante esta etapa hasta el 45% de los MPs pueden ser eliminados del agua residual [10]. Además, también se ha analizado el



efecto que pueden tener el desbaste y el desengrasado sobre la eliminación del PE en una EDAR de Australia, donde un 22% de PE pueden ser retenido en esta etapa [75].

Tras el pretratamiento, las aguas residuales se conducen hasta el **tratamiento primario** donde se realiza un proceso de decantación. Esta etapa es fundamental, ya que permite eliminar una gran cantidad de sólidos en suspensión y, junto con el pretratamiento, logra una reducción notable en la concentración de MPs en el agua residual, alcanzando porcentajes de eliminación entre el 78% y el 98% con respecto al agua bruta [10]. Ziajahromi *et al.* (2017) [72] encontraron que el efluente primario contiene diferentes tipos de microplásticos, siendo el PET (35%) el más abundante, seguido del nailon (28%), el PE (23%), el PP (10%) y el PS (4%). La eliminación de MPs de tipo PE durante el tratamiento primario puede variar en función de la concentración inicial de MPs y de las condiciones operativas de la planta desde el 38% [70] hasta el 93% [76].

Una vez separados los lodos primarios, donde los MPs quedan retenidos, el efluente del tratamiento primario pasa al **tratamiento secundario**, que comúnmente incluye un proceso convencional de fangos activos (CAS). En este proceso, se fomenta la actividad microbiana para descomponer la materia orgánica disuelta y suspendida, promoviendo así una mayor depuración del agua. Posteriormente, se lleva a cabo una decantación secundaria para separar el agua tratada de los lodos secundarios. Ziajahromi *et al.* (2017) [72] determinaron que el efluente secundario contiene principalmente fibras de PET y partículas de PE, que en conjunto comprenden el 66% del total de microplásticos presentes en este efluente. Durante esta etapa, se ha observado que los MPs presentes en el agua residual pueden ser eliminados entre el 37% y el 88% con respecto a la concentración de MPs encontrados en el efluente primario [10], [15]. Al igual que se ha comentado anteriormente, también hay estudios que indican específicamente la eliminación de microplásticos de tipo PE, que puede variar entre 22% y 97% [70], [72].

Finalmente, la última etapa del proceso comprende un **tratamiento terciario**, que suele consistir en un proceso de desinfección, ya sea mediante cloración o radiación UV, aunque, en ocasiones, también incluye una etapa previa de coagulación-floculación. En la etapa de coagulación-floculación, se añaden productos químicos para aglutinar partículas finas y mejorar la clarificación del agua. Posteriormente, la desinfección tiene como objetivo



eliminar patógenos. En relación con el efluente tratado en la etapa secundaria, se ha observado que la coagulación-floculación logra eliminar aproximadamente entre un 47% y 82% de los MPs presentes [77], mientras que con la cloración se consigue una eliminación del 7% de los MPs [78]. Dentro de esta etapa también pueden emplearse otras tecnologías como la ozonización, la filtración con arena, etc. La selección de un proceso de tratamiento u otro depende en gran medida de la aplicación del agua tratada. Por ejemplo, una filtración rápida de arena (RSF) consigue una eficacia de eliminación del PE del 64% [79].

A pesar de que las EDARs son capaces de eliminar más del 90% de los MPs presentes en el agua residual bruta [15], la concentración de MPs en el efluente de estas instalaciones varía entre 0,01 y $2,97 \cdot 10^2$ MPs/L [80], los cuales terminan siendo vertidos a ríos y océanos. Es importante considerar que la mayoría de los MPs que son eliminados en las EDARs quedan atrapados en los lodos. Estos lodos son empleados frecuentemente como fertilizantes en tierras de cultivo, lo que conlleva la liberación de los MPs retenidos al medioambiente [10]. Se estima que los lodos contienen una concentración entre $7,91 \cdot 10^3$ y $240,3 \cdot 10^3$ de MPs por cada kg de lodo seco [81]. En cuanto a la composición química, los polímeros más abundantes en los lodos son PE, PP, poliamida (PA), PET, PS, PVC, polietersulfona (PES), poliuretano termoplástico (PU) y policarbonato (PC) [82]. Por ejemplo, un estudio llevado a cabo en una EDAR de China ha encontrado que un 9% de los microplásticos analizados en lodos mixtos deshidratados se corresponden con PE [83], mientras que este valor puede alcanzar el 21% cuando se analizaron lodos sin tratar y deshidratados en una EDAR de Francia [84].

2.4.- Técnicas de eliminación de MPs

La eliminación de MPs se ha convertido en un objetivo ambiental de alcance global con el fin de mitigar el impacto que estos micro contaminantes tienen sobre la fauna y flora. Existen, principalmente, dos formas de eliminación de microplásticos en entornos acuosos, en concreto, separación y degradación. La separación incluye varias tecnologías, como son la adsorción [85], la separación por densidad [86] y la coagulación-floculación [87], que se basan en las propiedades físico/químicas de los MPs [88].

La degradación de polímeros puede ocurrir mediante procesos físicos, químicos y/o biológicos. Estos procesos provocan cambios irreversibles en el material original [89]. En la Figura 5, se mencionan los diferentes tipos de degradación existentes. En el presente TFG se va a hacer hincapié en las técnicas de degradación que son detalladas a continuación.

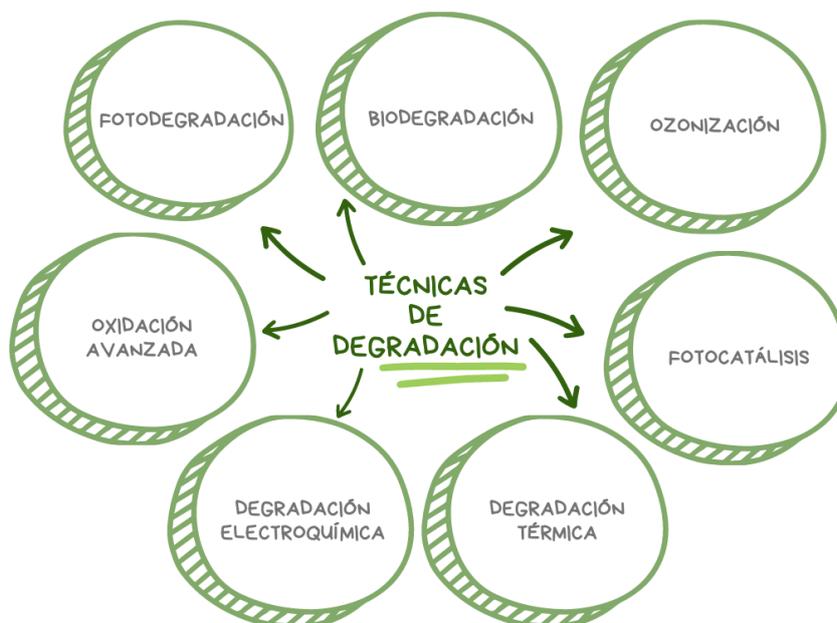


Figura 5. Diferentes técnicas de degradación de MPs en medio acuoso.

2.4.1.- Fotodegradación

La fotodegradación se basa en la degradación de polímeros en entornos naturales por la exposición a la radiación ultravioleta (UV) del sol. Este proceso rompe los enlaces químicos de los polímeros, generando radicales libres que inician una serie de reacciones en cadena, fragmentando el material. La eficacia de este método depende del tipo de polímero y de factores ambientales como la temperatura, el oxígeno y la humedad [90]. Existen estudios que analizan la degradación de MPs empleando una lámpara UVA340 que simula la luz solar natural, donde se ha demostrado que, con tiempos de irradiación de 30 a 90 días, se puede reducir la fuerza tensional de las micropartículas entre un 12% y un 68% [91].

El PE, al carecer de cromóforos, presenta resistencia natural a la fotodegradación. No obstante, durante su fabricación pueden introducirse impurezas o presentar defectos estructurales que actúan como cromóforos [92], facilitando así el proceso de degradación.

Durante este proceso, el PE experimenta la reacción de Norrish (Figura 6), que genera radicales libres, grupos vinilo terminales y grupos cetona, conduciendo a la rotura de la cadena principal [93]. Los radicales libres resultantes reaccionan con el oxígeno para formar radicales peroxi, que posteriormente se convierten en peróxidos. Durante la descomposición de estos peróxidos se generan compuestos como alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos o ésteres [94].

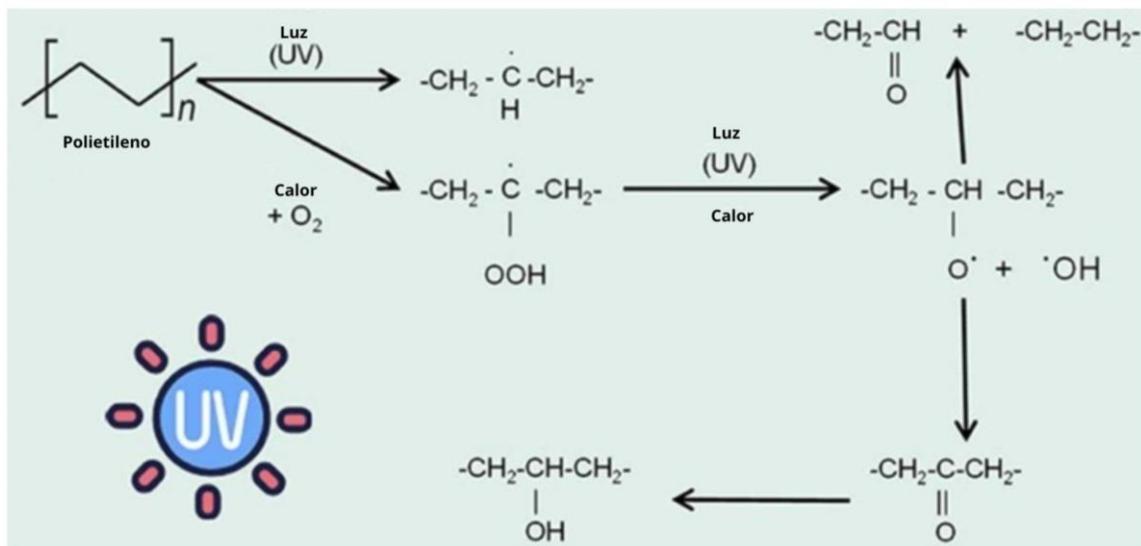


Figura 6. Reacción de Norrish en la fotodegradación del PE. Figura modificada de la referencia [3].

En vertederos abiertos, gran parte del PE se degrada mediante fotodegradación. Sin embargo, este proceso es lento y los residuos de PE enterrados bajo la superficie no están expuestos a la luz UV, lo que reduce significativamente la eficiencia de degradación [95].

Hebner y Maurer-Jones (2020) [96] estudiaron la irradiación UV a 234 nm de muestras films de PE, PP y PET en medios acuosos y vieron que se generan MPs de menor tamaño tras una exposición de 72 h. La cantidad de MPs generados y observados depende de la composición química de cada material y del estado en que se encuentre el medio acuoso. El PP es más susceptible a la irradiación UV que el PE y el PET. El efecto mecánico del agua también fomenta la degradación de MPs y, por ello, en un agua turbulenta la liberación de MPs aumenta en un ratio de 3,0, 2,6 y 2,3 para PE, PP y PET, respectivamente, en comparación con un agua estancada.



Recientemente, se estudió el envejecimiento simulado en el suelo de 4 tipos de MPs comerciales, PVC, PS, PP y LDPE. La potencia luminosa utilizada fue de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 30°C durante un tiempo comprendido entre 0 y 108 h, observándose un mayor cambio estructural y fragmentación en el PVC y PS en comparación con el PP y LDPE. Además, se detectó que a medida que aumenta el tiempo de exposición, también aumenta la degradación superficial. Otro factor que facilita la degradación de los MPs es la presencia de aditivos, los cuales se añaden a los plásticos durante su fabricación para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. Por lo general, una mayor cantidad de aditivos implica una menor degradación del plástico bajo la acción de luz UV. Los plásticos suelen presentar una media de 20 aditivos, lo que se corresponde con un 1-60% de su peso en masa. Sin embargo, el PVC es el plástico que mayor porcentaje de aditivos presenta (60%) y es curiosamente el que mayor facilidad a la degradación presenta. Esto se debe a que presenta aditivos más fácilmente lixiviados durante la irradiación, de manera que acaban actuando como cromóforos y, por lo tanto, fomentan la posterior degradación [97].

2.4.2.- Biodegradación

Otro método que cada vez está adquiriendo mayor relevancia, es el empleo de procesos de biodegradación mediante la acción de microorganismos que son capaces de degradar los polímeros [98]. Los microorganismos convierten los polímeros en CO_2 , CH_4 , H_2O , biomasa y sustancias inorgánicas [99]. Los MPs facilitan el crecimiento de microorganismos al proporcionar una superficie para la formación de biopelículas, esenciales para la biodegradación. Enzimas como oxidorreductasas, lipasas, esterases y cutinasas son liberadas por los microorganismos presente en estas biopelículas y degradan los MPs mediante procesos de oxidación e hidrólisis. La degradación completa requiere la acción de múltiples enzimas y puede tardar días o semanas en ser llevada a cabo [100].

Los microorganismos capaces de colonizar el PE fueron descubiertos en los años 70 y desde entonces se investiga su potencial para degradarlo por vía biológica. Esta biodegradación se define como el proceso mediante el cual los organismos vivos despolimerizan el PE y lo utilizan como fuente de alimento (Figura 7) [3]. Estudios recientes han demostrado que algunos organismos superiores, como larvas de ciertos insectos (polillas como *Galleria*

mellonella y *Achroia grisella*, y escarabajos como *Tenebrio molitor* y *Zophobas atratus*), pueden biodegradar MPs [101]. Por ejemplo, se ha descrito que las larvas *Achroia grisella* lograron degradar un 70% de HDPE en 8 días [102].

En comparación con otros métodos de degradación, la biodegradación ofrece beneficios como bajo coste y alta operabilidad. Además, no genera compuestos tóxicos, lo que la convierte en un interesante método desde el punto de vista ecológico y medioambiental para la degradación de MPs [3].

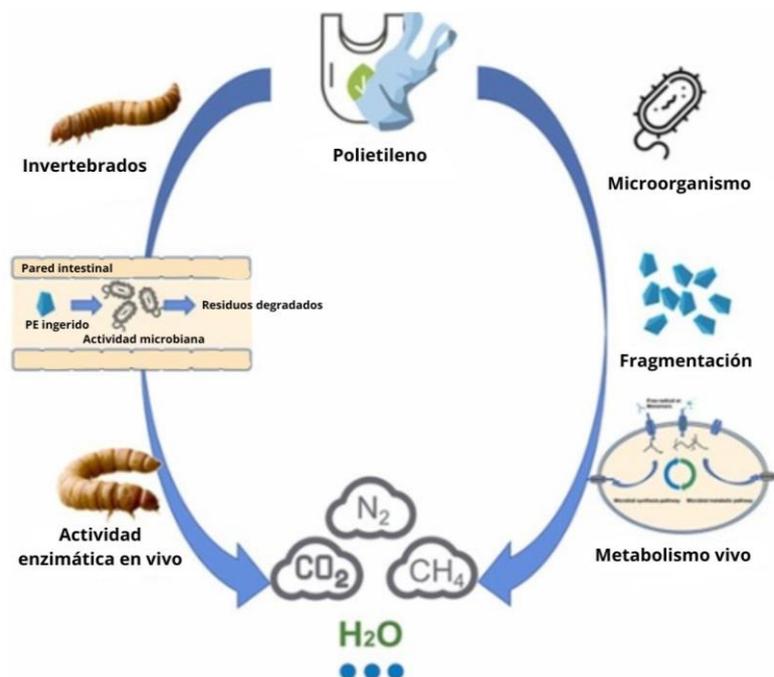


Figura 7. Esquema de la biodegradación del PE por invertebrados y microorganismos. Figura modificada de la referencia [3].

2.4.3.- Ozonización

La ozonización es un proceso de oxidación avanzada (AOP) utilizado para degradar microplásticos mediante el uso de ozono (O_3). Durante este proceso, se generan especies reactivas de oxígeno, incluyendo radicales hidroxilo (OH^\cdot), que juegan un papel crucial en la iniciación de la degradación de los MPs. Estos radicales provocan cambios significativos en la estructura química de los MPs al introducir grupos funcionales como hidroxilo (OH) y carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), además de modificar los grupos CH presentes en la matriz del plástico

[103]. Un ejemplo de cómo funciona el mecanismo de degradación de un polímero, en concreto PE, mediante un tratamiento de ozonización se muestra en la Figura 8.

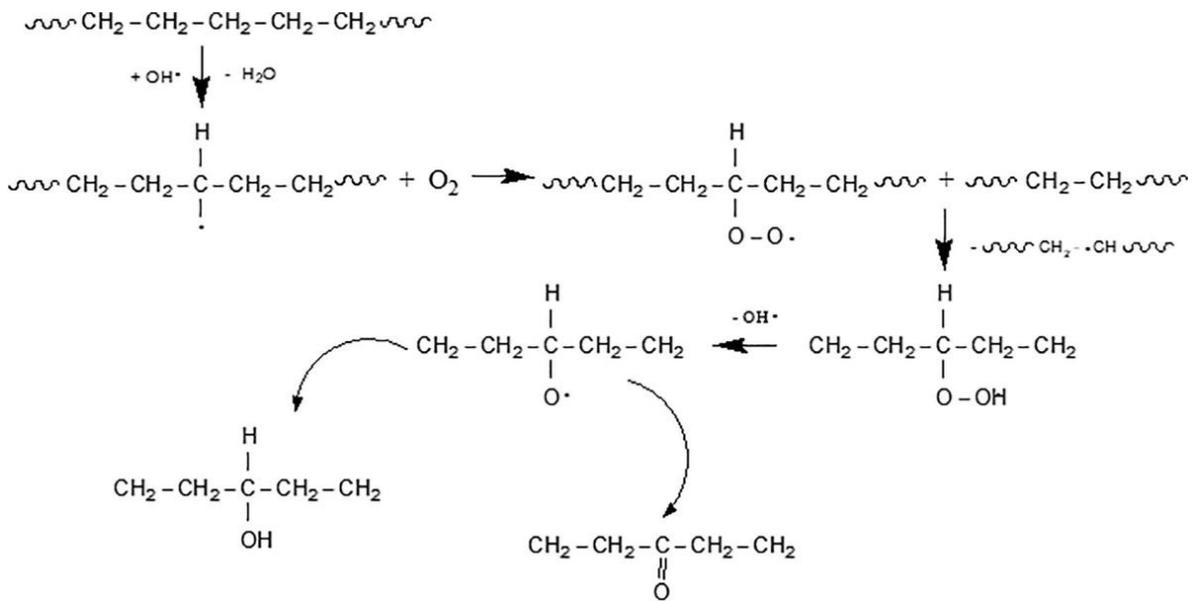


Figura 8. Mecanismo de degradación del PE [103].

Zhang *et al.* (2022) [104] analizaron el comportamiento de tuberías de plástico de distinta composición química (LDPE, HDPE, PP y PVC) cuando son expuestas al ozono, revelando variaciones significativas entre ellos. A medida que se prolonga la duración de la exposición, la cantidad de MPs liberados aumenta considerablemente, especialmente en el caso del LDPE, HDPE y PP. Estas tuberías pueden ser utilizadas para conducir el agua tratada proveniente de una estación de tratamiento de agua potable (ETAP). El tratamiento prolongado de envejecimiento de las tuberías con ozono (20 h) provoca la propagación de grietas en la superficie de estos materiales, facilitando así la generación y liberación de MPs. En concreto, la cantidad de MPs aportados al agua tratada puede aumentar en un 88%, 82% y 88% para el LDPE, HDPE y PP, respectivamente.

Según un estudio reciente, se observó a través del FTIR que la ozonización de MPs de PS puede aumentar la intensidad del grupo C=O [105]. Estos resultados sugieren que la ozonización puede alterar la estructura química de los microplásticos mediante la formación de nuevos grupos funcionales. Esta modificación química podría reducir la hidrofobicidad de los MPs, lo que los haría más propensos a ser degradados por procesos



biológicos [106]. Asimismo, la ozonización afecta significativamente a los parámetros físicos y químicos de los MPs, causando una pérdida de superficie que varía entre 1,3% y 26,7%, siendo el PE el más susceptible a la degradación [107].

Solís-Balbín *et al.* (2023) [108] estudiaron el uso de la ozonización para eliminar MPs procedentes de aguas residuales de una EDAR del sureste de España. Después de 5 h de borboteo de ozono en la disolución, se observó que la eliminación de MPs fue del 43%. En numerosas ocasiones, para caracterizar el grado de oxidación de MPs, se suele utilizar el IC, que cuantifica la concentración de grupos C=O en un material. En este sentido, Amelia *et al.* (2022) [103] realizaron tres pruebas con diferentes caudales de O₃ (1, 3, 5 L/min) y observaron un aumento significativo en el IC del PE, pasando de un valor inicial de 0,33 a 0,60, 0,67 y 0,67, respectivamente. Por lo tanto, el grado de oxidación (degradación de MPs de PE) aumentó de manera proporcional al incrementar el flujo de ozono. Este fenómeno se atribuye a una mayor generación de radicales OH[·] y otras especies oxidantes en la solución.

2.4.4.- Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso que combina la radiación ultravioleta visible (UV-VIS) con un catalizador para mejorar la eficacia de degradación de MPs con respecto a la fotodegradación tradicional. Este método se destaca por ser respetuoso con el medioambiente y su capacidad para descomponer contaminantes orgánicos, como los MPs, transformándolos en agua, CO₂ y ácidos minerales [109].

El catalizador más comúnmente utilizado en la fotocatálisis es el TiO₂, el cual, al absorber luz con suficiente energía, promueve la transferencia de electrones a la banda de conducción, dejando un hueco positivo [110]. Estas especies reaccionan con moléculas de H₂O, OH[·] y O₂ en la superficie del semiconductor, generando radicales altamente reactivos que inician la descomposición de los MPs. Este proceso conduce finalmente a la mineralización completa de los MPs en forma de agua y dióxido de carbono [111].

Zhao *et al.* (2007) [111] investigaron la degradación fotocatalítica en fase sólida del PE con TiO₂ bajo irradiación UV-VIS. El peso de la muestra de PE-TiO₂ (1% en peso de TiO₂)



disminuyó de manera constante alcanzando una reducción total del 42% en 300 h, mientras que la muestra de PE puro mostró solo una pérdida de peso del 0,39% bajo las mismas condiciones de experimentación. La eficacia observada en la degradación del PE-TiO₂ en comparación con el PE puro subraya el impacto positivo del TiO₂ como catalizador en la fotocatalisis. Este proceso promueve la descomposición del polímero en productos más simples, lo que muestra su potencial aplicación en la eliminación efectiva de contaminantes plásticos en diversas aplicaciones industriales y ambientales.

2.4.5.- Degradación térmica

La degradación térmica o termólisis implica la descomposición de MPs mediante altas temperaturas [112], [113], generando reacciones de oxidación térmica que producen radicales libres [114]. La pirólisis, la incineración y la gasificación son formas específicas de degradación térmica.

Un estudio realizado por Hu *et al.* (2023) [115] demostró que, tras someter envases plásticos para alimentos a un tratamiento con agua caliente a 100°C, se identificaron MPs liberados de envases de PP, PE y poliestireno expandido (EPS) en un tamaño comprendido entre 0,8 y 38 μm , siendo más del 96% de ellos menores de 10 μm . En promedio, se encontraron concentraciones de MPs de $1,90 \cdot 10^4$, $1,01 \cdot 10^5$ y $2,82 \cdot 10^6$ micropartículas/L para PP, PE y EPS, respectivamente. Del mismo modo, se estudió la liberación de MPs de biberones de PP cuando se someten a los procesos de esterilización o exposición al agua caliente durante 21 días [116]. Los autores demostraron que los biberones de PP pueden liberar hasta $1,62 \cdot 10^7$ MPs/L. De acuerdo con Shruti y Kutralam-Muniasamy (2024) [117], el uso de temperaturas superiores a 95-100°C pueden ser críticas para la degradación de MPs ya que están cerca de la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que implica cambios estructurales de los microplásticos.

Por otro lado, Hernandez *et al.* (2023) [118] estudiaron cómo varios factores ambientales, entre los que se incluye la temperatura, afectan a la descomposición de los microplásticos en entornos acuáticos. Para ello, se analizó la degradación de cuatro tipos de MPs (PES, PP, LDPE y HDPE) suspendidos en agua a 37°C, donde se detectó la liberación de



micropartículas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). La degradación a altas temperaturas liberó más micropartículas de LDPE y PS que de HDPE. Esto se debe a que el HDPE tiene una mayor temperatura de fusión, por lo que es menos susceptible a la degradación térmica. Por otro lado, en otro estudio, MPs de PE fueron expuestos a varios niveles de oxidación térmica a 90°C durante 20, 27 y 30 días, de modo que se obtuvieron 3 niveles de distintos de degradación. El efecto de la temperatura hizo que el material degradado presentase una disminución de la deformación por tracción a la rotura y un aumento de su densidad e índice de carbonilo [119].

2.4.6.- Degradación electroquímica

La degradación electroquímica se suele utilizar para eliminar contaminantes orgánicos no oxidantes o difíciles de oxidar y consiste en la generación *in situ* de radicales hidroxilos a través de mecanismos electroquímicos que se liberan durante la reacción anódica del agua. Estas especies son capaces de oxidar de manera total los MPs generando CO₂ y H₂O. Algunos ejemplos incluyen el proceso de electro oxidación (EO), el electro-Fenton (EF) o la electrocoagulación [120].

Kiendrebeogo *et al.* (2021) [121] estudiaron el proceso de EO de MPs utilizando un electrodo de ánodo de diamante dopado con boro (BDD). En este estudio, se empleó una solución de Na₂SO₄ (0,03 M) como electrolito de soporte y se aplicó una intensidad de corriente de 9 A durante 6 h de electrólisis, logrando una degradación de los MPs del 90%. Los resultados obtenidos mostraron que los microplásticos no se fragmentaron en partículas más pequeñas durante el proceso de EO, sino que se transformaron directamente en productos gaseosos, como CO₂.

El uso de una tecnología más avanzada como el EF, que utiliza la disolución convencional de Fenton (H₂O₂ con FeSO₄·7H₂O), también se estudió para degradar microplásticos de PVC utilizando un cátodo de TiO₂/C. Este método permitió eliminar el 56% del peso de los MPs después de una electrólisis potencioestática realizada a -0,7 V vs. Ag/AgCl a una temperatura de 100°C durante 6 h. La temperatura jugó un papel crucial en este proceso, ya que las temperaturas más altas fueron más favorables para la degradación del PVC [122].



La electrocoagulación es una tecnología altamente efectiva para eliminar microplásticos en aguas residuales. El uso de un ánodo de aluminio, a pH inicial neutro (7,2), permitió alcanzar la máxima eficiencia de eliminación, con tasas finales del 93% para PE, 92% para polimetilmetacrilato (PMMA) y 98% para acrilato de celulosa (CA) y el PP. Además, este proceso resultó más efectivo para eliminar microplásticos con una morfología de tipo fibra [123].

2.4.7.- Tratamientos de oxidación avanzada

Los tratamientos de oxidación avanzada se destacan por eliminar los MPs en ambientes acuosos a través de la generación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilo y sulfato. Estas especies son muy reactivas y son capaces de atacar con gran facilidad a las sustancias orgánicas. Existen numerosas técnicas como la reacción de Fenton, el método del persulfato y procesos de oxidación húmeda (WO) u oxidación húmeda con aire (WAO) [124].

A través de la técnica foto-Fenton, Piazza *et al.* (2021) [125] estudiaron la eliminación de microplásticos de PP y PVC en soluciones con una concentración de 19 MPs/L. Para ello, utilizaron como catalizador heterogéneo unas nanovarillas de ZnO recubiertas con una capa de SnOx y nanopartículas de hierro. Los MPs se expusieron a luz visible utilizando una lámpara de tungsteno-halógeno de 120 W con una intensidad de luz de aproximadamente 60 mW/cm². Los resultados obtenidos mostraron una reducción superior al 95% del volumen de los MPs después de 1 semana de irradiación.

Se estudio también la eliminación de MPs de UHMWPE mediante un proceso térmico de Fenton (Figura 9). La oxidación se realizó en un autoclave de teflón a 140°C, logrando una pérdida de peso del 96% tras 16 h y una eficiencia de mineralización del 76% en 12 h. La alta eficacia del tratamiento se debe a la combinación de la hidrólisis hidrotérmica y a la gran generación de radicales hidroxilo. Durante el tratamiento, se observaron dos etapas de degradación de MPs, el estiramiento de cadenas, que facilita la ruptura de las mismas, y la oxidación, que forma grupos carbonilo y reduce la cristalinidad [126].

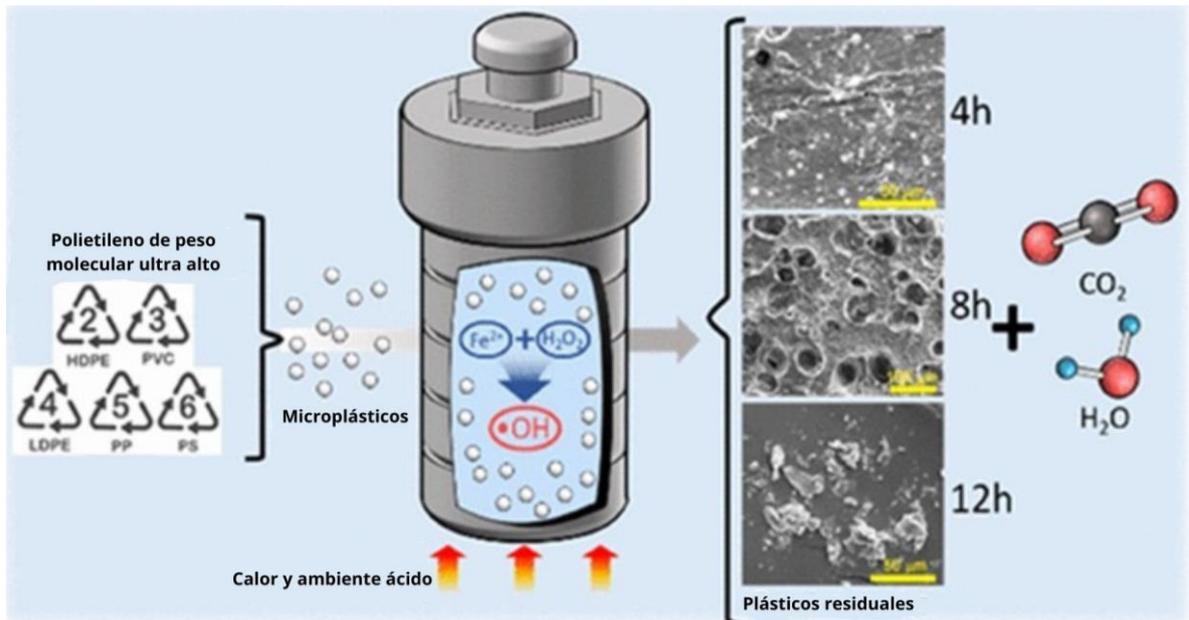


Figura 9. Esquema de la degradación de UHMWPE bajo el sistema térmico Fenton. Figura modificada de la referencia [127].

Ouyang *et al.* (2022) [128] investigaron el envejecimiento de MPs de PVC en una solución acuosa utilizando un sistema de persulfato activado por UV en una cámara de reacción equipada con una lámpara de mercurio de baja presión. El tratamiento de 35 h provocó la decoloración del PVC y alteraciones significativas en su morfología y propiedades químicas. La cristalinidad del PVC aumentó y su tamaño promedio disminuyó de 154 μm a 119 μm , produciendo partículas más pequeñas. La oxidación acelerada por el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y especies reactivas de oxígeno (ROS) promovió la ruptura de la cadena del polímero y la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno.

Por otro lado, Solís-Balbín *et al.* (2023) [108] llevaron a cabo la degradación de MPs procedentes de una EDAR mediante procesos de oxidación húmeda, en un reactor semicontinuo a 200°C y una presión de 50-60 bar durante 5 h, bajo una atmósfera de O_2 . Bajo estas condiciones experimentales lograron eliminar el 86% de los MPs presentes en el agua, lo que demuestra que la oxidación húmeda es una técnica altamente efectiva para reducir la concentración de MPs en aguas residuales.

En otro estudio se ha analizado la degradación de tres tipos comunes de microplásticos (PE, PS y PET), procedentes de lodos de depuradora, mediante una serie de experimentos de



oxidación húmeda con aire (WAO) utilizando un reactor de acero inoxidable de alta presión. Con unas condiciones de reacción de 240°C, 2 MPa y 120 min, los resultados mostraron que se eliminó un 44%, 68% y 1% de PE, PS y PET, respectivamente. Los radicales hidroxilos generados fueron clave para despolimerizar los MPs en compuestos alquílicos y posteriormente degradarlos en aldehídos y cetonas de bajo peso molecular, e incluso en CO₂ y H₂O [129].

3. Materiales y métodos

Con el objetivo de evitar una contaminación externa debido a la posible presencia de MPs, tanto en los experimentos llevados a cabo como en el lavado del material utilizado, se ha empleado agua destilada previamente filtrada a través de un filtro de acetato de celulosa de tamaño de poro de 0,45 μm (Ahlstrom – Munskjö) (Figura 10).



Figura 10. Montaje experimental utilizado para la filtración a vacío.

3.1.- Obtención de MPs

En los experimentos descritos en el presente trabajo, se ha utilizado como polímero modelo el HDPE, ya que es uno de los materiales más empleados para la elaboración de productos plásticos de un solo uso [130]. Asimismo, este tipo de polímero aparece con gran frecuencia en los efluentes tratados procedentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, ya que debido a su densidad tiende a flotar, dificultando su separación mediante los procesos de sedimentación frecuentemente empleados en los procesos de tratamiento [127], [131].

Para la preparación de los microplásticos modelo, se han empleado tapones verdes de HDPE provenientes de botellas comerciales de leche fermentada líquida (Figura 11a). Se ha utilizado este tipo de plástico durante todo el TFG para mantener la uniformidad y prevenir

posibles variaciones en los resultados debido a la posible presencia de diferentes compuestos. Para la preparación de las micropartículas se siguieron los siguientes pasos:

- 1) En primer lugar, los tapones se recortaron con tijeras (Figura 11b) con el objetivo de facilitar el sucesivo proceso de trituración de estos, utilizando un triturador eléctrico multifuncional de alta velocidad (High speed multifunction GRINDER, CG-700) que opera a 28.000 rpm/min (Figura 11c). Se ha trabajado con intervalos de 1 min de funcionamiento seguido de pausas de 5 min para evitar el sobrecalentamiento del equipo y de las partículas plásticas.
- 2) Tras la trituración, se ha dejado reposar el polvo fino resultante durante 24 h.
- 3) Posteriormente, se procedieron a tamizar los MPs obtenidos utilizando tamices superpuestos de 500, 250, 100 y 20 μm . Se recolectaron las fracciones correspondientes a cada rango de tamaños y se seleccionaron los MPs de 100 – 250 μm para llevar a cabo los diversos ensayos experimentales (Figura 11d y 11e). Esta elección se fundamenta en que varios estudios han revelado que la mayoría de los MPs hallados en muestras procedentes de distintos entornos naturales se encuentran dentro de este rango [132], [133].



Figura 11. Proceso de preparación de los MPs de HDPE empleados como modelo en este trabajo: tapones sin tratar (a), tapones troceados dentro del triturador (b), triturador eléctrico (c), tamiz con la fracción de 100 – 250 μm (d) y diferentes fracciones de MPs obtenidas (e).

3.2.- Tratamientos de oxidación avanzada

Los ensayos de oxidación avanzada se llevaron a cabo en un reactor *semi-batch* PARR serie 316SS, que consta de una vasija de 1 L de capacidad. Por medidas de seguridad es aconsejable llenar el reactor un 70% de su volumen total. El reactor y sus diversas partes se muestran en la Figura 12.

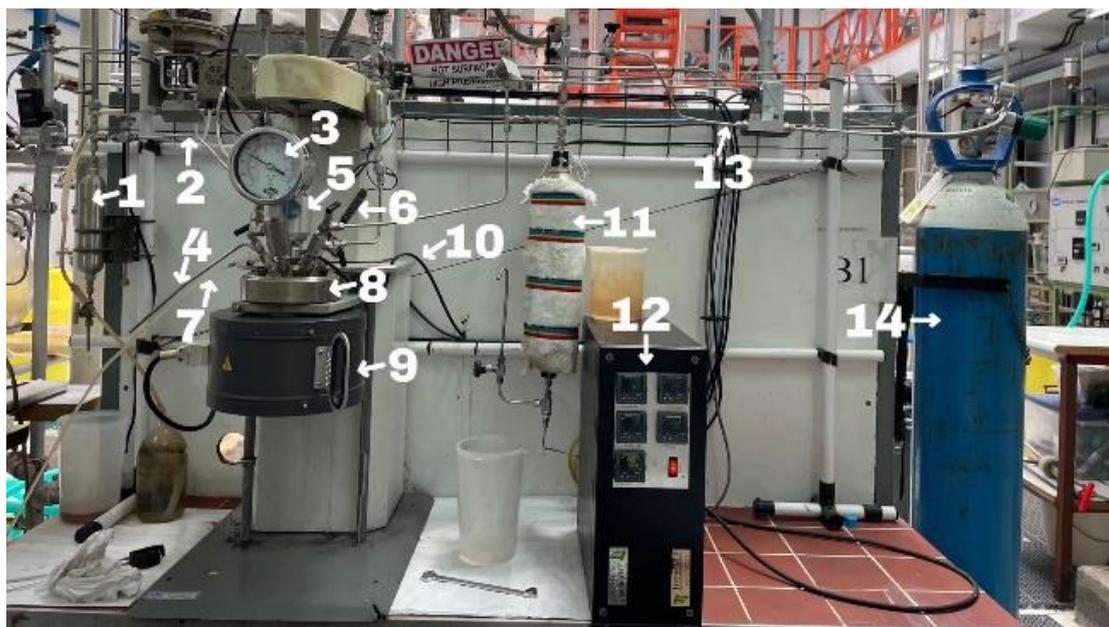


Figura 12. Reactor *semi-batch* PARR serie 316SS indicando las diferentes partes (1 - Condensador, 2 - Sistema de purga, 3 - Manómetro, 4 - Toma de muestras, 5 - Agitador, 6 - Sonda de temperatura, 7 - Entrada de la refrigeración, 8 - Recipiente del reactor, 9 - Manta calefactora, 10 - Salida de la refrigeración, 11 - Humidificador, 12 - Sistema de control, 13 - Entrada de oxígeno, 14 - Bombona de oxígeno).

Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2, donde se utiliza oxígeno industrial con una pureza del 99,995% como agente oxidante. La corriente gaseosa fue saturada por el humidificador antes de ingresar al reactor. Como sistema de seguridad, el equipo posee una válvula de alivio y un disco de ruptura, que evitan que la presión supere los 120 bar.

Los experimentos con MPs se preparan con una concentración inicial de aproximadamente 0,5000 g/L, utilizando para su preparación una balanza analítica. Se ha fijado un flujo gaseoso de 1.800 mL/min y 180 rpm de agitación para todos los experimentos. Por medidas de precaución la temperatura del humidificador se ha fijado 5°C superior a la temperatura



del reactor. Todos los experimentos, incluidos los ensayos de control llevados a cabo sin MPs, se han hecho por duplicado para verificar los resultados obtenidos.

Tabla 2. Condiciones de experimentación que se han utilizado en el reactor y autoclave.

	Experimento	Equipo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Tiempo de experimento (min)	Concentración inicial de MPs (g/L)
1	Oxidación avanzada	Reactor semi-batch	120	10	-	0,5074
2		PARR 316SS	220	50	-	0,5119
3	Tratamiento hidrotérmico	Autoclave Trade	105	0,5	10,20,30,60,	0,4988-0,5018
4		Raypa AES-75	135	2	90,120	0,4996-0,5020

Cabe destacar que el tiempo de reacción de la oxidación avanzada es hasta que el reactor alcance las condiciones fijadas, siendo aproximadamente de 30 min para las condiciones más bajas, y de 60-70 min para las condiciones más extremas. Además, se debe tener en cuenta el tiempo de enfriamiento, 1 h aproximadamente, ya que influye en la degradación. Lo mismo ocurre para el tratamiento hidrotérmico, donde se tarda 15 min en alcanzar 105°C, mientras que a 135°C este tiempo asciende a 60 min.

Antes de iniciar los experimentos, el equipo se limpió de manera exhaustiva con una disolución muy diluida de ácido sulfúrico, a 220°C y 50 bar, posteriormente, bajo las mismas condiciones planteadas anteriormente, se hizo un lavado final con agua destilada filtrada durante 5 h. De esta forma, se aseguró la total limpieza del reactor a fin de evitar posibles interferencias en los ensayos desarrollados.

3.3.- Tratamientos hidrotérmicos

Los ensayos de degradación térmica se llevaron a cabo en un autoclave Trade Raypa AES-75 que se muestra en la Figura 13. Debe señalarse que en el autoclave solo se puede programar la temperatura y el tiempo, de manera que la presión de trabajo viene dada por las propias condiciones seleccionadas (presión autógena). El equipo puede operar a una

temperatura comprendida entre 105 y 135°C, mientras que el tiempo de operación mínimo es de 5 min y el máximo de 120 min.



Figura 13. Autoclave Trade Raypa AES-75.

Las condiciones de experimentación aparecen reflejadas en la Tabla 2. La concentración de MPs que se utiliza es la misma que en los experimentos de oxidación avanzada, si bien el volumen cambia, ya que en este caso se utilizan 50 mL y se pesan aproximadamente 0,02500 g de microplásticos. Todos los experimentos, incluidos los ensayos de control realizados en ausencia de MPs, se han llevado a cabo por duplicado.

3.4.- Métodos analíticos

3.4.1.- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar la composición química de los MPs se ha utilizado la micro espectroscopía de FTIR. Los análisis se realizaron en la Unidad de Espectroscopía Molecular de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

El equipo empleado fue un espectrofotómetro FTIR Spotlight 200i de Perkin Elmer (Figura 14). Los análisis se hicieron en condiciones ambientales y el equipo puede operar en los modos de Transmisión, Reflexión y Reflectancia Total Atenuada en el rango de 4.000 a 550 cm^{-1} . Las muestras se depositaron en pastillas de KBr y se analizaron por transmisión mediante microscopía infrarroja. Los espectros generados se compararon automáticamente con una base de datos que está compuesta por aproximadamente 36.000 espectros de diversos compuestos de referencia.



Figura 14. Espectrofotómetro FTIR Spotlight 200i de Perkin Elmer [134].

3.4.2.- Gravimetría

Las muestras obtenidas del reactor y del autoclave se han analizado por gravimetría. Se trata de un método comúnmente empleado en numerosos estudios sobre la degradación de plásticos [135], [136]. De este modo, se puede seguir el proceso de degradación a través de la diferencia de pesada entre la muestra inicial y la final, tal y como se muestra en la Ecuación (1). Para ello, las muestras fueron filtradas sobre filtros de acetato de celulosa (0,45 μm , Ahlstrom – Munskjö) y, posteriormente secadas en placas de Petri semiabiertas dentro de una estufa a 80°C durante 24 h. Pasado este tiempo, las placas se colocaron en un desecador durante al menos 15 min y luego se pesaron en la balanza analítica.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{\text{peso MPs inicial} - \text{peso MPs final}}{\text{peso MPs inicial}} \times 100 \quad (1)$$

3.4.3.- Carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total presente en las muestras líquidas obtenidas tras la filtración, se ha determinado restando el carbono inorgánico del carbono total, utilizando el analizador TOC-V CSH de Shimadzu (Figura 15). El carbono inorgánico se encuentra en diversas formas, incluyendo minerales carbonatados. Asimismo, el dióxido de carbono disuelto en líquidos también es considerado carbono inorgánico. De esta manera, con la medida de TOC se busca seguir la degradación de microplásticos en compuestos carbonosos presentes en el agua, tal y como se ha hecho en otros estudios [137], [138].

Se realizó un calibrado con ftalato ácido de potasio para el carbono total y con bicarbonato de sodio y carbonato de sodio para el carbono inorgánico.



Figura 15. Analizador TOC-V CSH.

3.4.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la superficie de los microplásticos se ha llevado a cabo mediante la microscopía electrónica de barrido, empleando para ello el equipo MEB JEOL-6610LV (Figura 16). Este microscopio, con un cañón de electrones de filamento de tungsteno, opera entre 0,5 y 30 Kv y ofrece una resolución de hasta 3,0 nm, con aumentos desde x5 hasta x50.000. Para llevar a cabo dicho estudio, las muestras fueron sumergidas en etanol al 70% durante 20 min y luego secadas a 50°C durante 24 h. Posteriormente, se almacenaron en placas Petri selladas con Parafilm hasta su análisis. Para poder llevar a cabo los análisis, las

muestras deben estar completamente secas y ser conductoras, por lo que fueron sometidas a un proceso de metalización en frío con nanopartículas de oro (Sputtering Balzers SCD 004). Además del estudio morfológico, se ha realizado un análisis de la composición de las muestras mediante espectroscopía de rayos x de dispersión de energía (EDS). Se han analizado muestras iniciales y finales obtenidas en los diferentes ensayos realizados.



Figura 16. MEB JEOL-6610LV [139].

3.4.5.- Estereomicroscopía

Además del estudio de los microplásticos por SEM, la morfología de las micropartículas también ha sido analizada utilizando un estereomicroscopio Leica M205FA (Figura 17) en la Unidad de Microscopía Fotónica y Proceso de Imágenes de los Servicios Científico-Técnicos (SCTs) de la Universidad de Oviedo. Este equipo semiautomático es adecuado para estudios de transmisión, reflexión y fluorescencia. La observación de microplásticos se llevó a cabo con un aumento manual y con una cámara digital de alta resolución (Leica DFC310FX) que permite capturar y procesar imágenes con una resolución máxima de 1.392x1.040 píxeles (1,4 megapíxeles CCD). Se han observado tanto los MPs sin tratar, como las muestras obtenidas después de los diversos tratamientos ensayados.



Figura 17. Estereomicroscopio Leica M205FA.

Este equipo se ha utilizado para capturar imágenes de las diferentes muestras con el objetivo de medir el tamaño de las micropartículas analizadas. Para ello se ha utilizado el programa ImageJ proporcionado por la misma Unidad de Microscopía Fotónica y Proceso de Imágenes de la Universidad de Oviedo. En la Figura 18 se presenta a modo de ejemplo una captura de pantalla de esta herramienta digital.

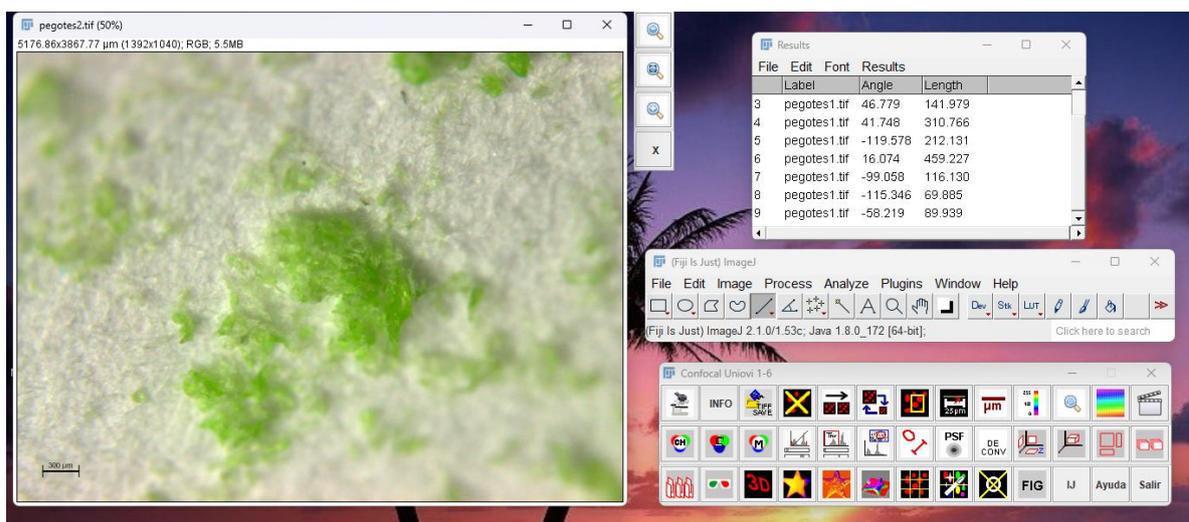


Figura 18. Captura de pantalla del programa empleado para el procesamiento de las imágenes obtenidas con el estereomicroscopio (ConfocalUniovi ImageJ).



4. Resultados y discusión

Teniendo en cuenta el estado del arte que se ha comentado anteriormente, resulta de especial interés el estudio de la eliminación de MPs en aguas residuales debido a su gran abundancia [44]. Además, entre los diferentes tipos de MPs, los de PE son especialmente importantes debido a que es uno de los polímeros más producidos a nivel mundial y más presente en las aguas residuales, con una alta persistencia y resistencia a la degradación natural en ambientes acuosos [36].

El presente TFG ha seguido el siguiente esquema para abordar la problemática de los MPs, y más específicamente, del PE. En primer lugar, se ha investigado la eliminación de PE (concretamente de HDPE) mediante un tratamiento de oxidación avanzada, utilizando un reactor *semi-batch* PARR serie 316SS. En segundo lugar, se ha aplicado un tratamiento hidrotérmico mediante el uso de un autoclave Trade Raypa AES-75. A continuación, se ha estudiado la cinética de degradación del HDPE, en el caso de este último tratamiento. Finalmente, se ha realizado una valoración económica de ambos tratamientos a nivel de laboratorio.

4.1.- Tratamientos avanzados de oxidación

En primer lugar, se han procedido a realizar los experimentos de oxidación avanzada en un reactor discontinuo bajo las condiciones experimentales que aparecen descritas en la Tabla 2 del apartado 3.2.-

Para comenzar, se ha realizado la degradación de MPs de HDPE utilizando la temperatura y presión máximas que el equipo puede alcanzar, 220°C y 50 bar. Una vez alcanzadas estas condiciones (tras 1 h de calentamiento), se tomó una muestra y se comprobó que estaba libre de MPs. Se paró el experimento y tras 60 min de enfriamiento (hasta que el reactor alcanzó una temperatura aproximada de 40-60°C), se abrió y se constató la ausencia total de MPs, indicando que se había logrado una degradación completa de los mismos (100%).

Ante esta situación, se decidió probar con las condiciones más suaves que permite el equipo (120°C y 10 bar) para evaluar la degradación del HDPE a lo largo del tiempo. Al alcanzar estas condiciones, tras 30 min de calentamiento, se tomó una muestra del reactor y no se observó ningún microplástico. Después de 15 min, se tomó otra muestra en la cual tampoco se detectaron MPs, por lo que se paró el experimento. Una vez enfriado el reactor, después de 30 min de enfriamiento, al abrirlo se observó que los MPs se habían aglomerado y por ello, no aparecían en la muestra tomada a través del toma muestras. Considerando los restos de HDPE aglomerados, se alcanzó una degradación media del $32,27 \pm 0,01$ % (Tabla A.1). La aglomeración del HDPE se debe a que las condiciones de trabajo están muy próximas a la temperatura de fusión, comprendida entre 132°C y 136°C (Tabla 1), donde el polímero entra en una fase fundida que coexiste con la fase acuosa. Dada la naturaleza hidrofóbica del HDPE, las moléculas tienden a unirse entre sí, formando aglomerados (Figura 19) en lugar de dispersarse en el agua a medida que se va enfriamiento el reactor.

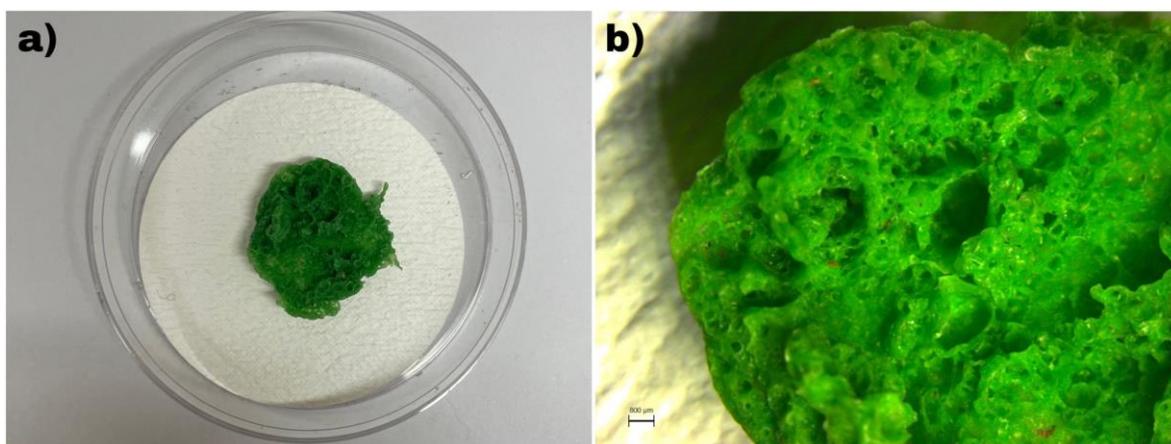


Figura 19. MPs de HDPE aglomerados tras el tratamiento de oxidación avanzada a 120°C y 10 bar: a) fotografía hecha con el móvil, b) fotografía hecha con el estereomicroscopio (escala: 300 μm).

Debido a la formación de estos aglomerados, se hizo imposible seguir la evolución de la oxidación del HDPE en el reactor con el tiempo mediante un análisis gravimétrico. Por ello, se intentó seguir el proceso de degradación mediante otro tipo de metodología. Como los MPs se suelen degradar en compuestos orgánicos de menor longitud de cadena, CO₂ y H₂O [140], se probó a utilizar el TOC para medir la concentración de materia orgánica existente en cada momento e intentar encontrar una correlación entre los resultados obtenidos y el



porcentaje de degradación de MPs. Los resultados obtenidos del TOC aparecen reflejados en la Tabla 3, donde el blanco hace referencia al ensayo llevado a cabo en las mismas condiciones, pero sin MPs.

Tabla 3. Medidas de TOC en los experimentos de oxidación avanzada.

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Tiempo toma de muestra (min)	TOC (ppm)
Blanco Experimento	220	50	0	7,28±2,62
			120	4,82±2,00
			0	221,70±44,70
			120	338,60±1,40
Blanco Experimento	120	10	0	1,08±0,01
			45	1,17±0,05
			0	2,31±0,80
			15	4,98±1,80
			45	11,50±3,20

En ambos experimentos, se observa un incremento en los valores del TOC a lo largo del tiempo y también al incrementarse la temperatura. Al aumentar la temperatura, aumenta la despolimerización y con ello la hidrólisis y degradación de los MPs lo que conduce a un aumento en el valor del TOC. Por ejemplo, Vo *et al.* (2023) [141] observaron que una pérdida de peso del 5% del PE conduce a un valor de TOC de 35 ppm, partiendo de una concentración inicial de PE de 1,2-1,6 g/L.

Dado que el reactor es un sistema cerrado, el valor de TOC en el experimento de 220°C y 50 bar a tiempo 0 (221,70±44,70 ppm) y tras el enfriamiento (338,65±1,45 ppm) tendría que ser el mismo, dado que se supone que a tiempo 0 ya se ha degradado todo el HDPE. Sin embargo, estos valores de TOC no coinciden. Este comportamiento se debe a que la degradación del HDPE genera una variedad de subproductos gaseosos y líquidos. Los principales gases producidos son propano y propileno (C₃), etano y etileno (C₂), y en menor proporción, butano y buteno (C₄). Además, se forman productos líquidos que abarcan un amplio rango de carbonos en su cadena polimérica (nC₅-nC₂₂), cuyos puntos de ebullición oscilan entre 36°C y 370°C [140]. Hay que tener en cuenta que el reactor se mantiene como un sistema cerrado durante todo el experimento, por lo que, en el interior se encuentran todos los productos generados derivados de la oxidación del HDPE, ya sea en fase gaseosa



y/o líquida. Al tomar la muestra en el tiempo 0 (una vez alcanzadas las condiciones programadas), como el sistema se encuentra a una presión y temperatura elevada, provoca que los productos más volátiles, es decir, aquellos cuya temperatura de ebullición sea inferior a la temperatura de reacción, se escapen a la atmósfera, perdiendo compuestos orgánicos generados. Los que presenten una menor volatilidad, es decir, mayor punto de ebullición que la temperatura de trabajo, son aquellos que permanecen en la muestra recogida. Esto explica el aumento de la concentración de materia orgánica, lo que se traduce en un mayor valor de TOC con respecto al blanco. Por otro lado, cuando se dan los experimentos por concluidos y el reactor se deja enfriar, hasta una temperatura aproximada de 60°C, los productos gaseosos generados que presentan puntos de ebullición entre 220°C y 60°C comienzan a condensar. Esta condensación hace que estas sustancias se disuelvan en la disolución presente en el sistema y como consecuencia, la cantidad de materia orgánica en la muestra final aumenta considerablemente con respecto a la muestra tomada a tiempo 0, lo que se refleja en un mayor valor de TOC, pasando de 221,70±44,70 ppm a 338,65±1,45 ppm. Todas aquellas sustancias cuyo punto de ebullición sea inferior a esta, se volatilizan.

La descomposición térmica del PE ocurre mediante la ruptura aleatoria de sus cadenas, produciendo monómeros y oligómeros. A temperaturas más altas, también pueden ocurrir reacciones como la ciclación y deshidrogenación de naftenos, así como la pirólisis de hidrocarburos, produciendo benceno, etileno, butadieno e hidrógeno. Se ha descrito que las especies que se generan durante la degradación del PE dependen de las condiciones de experimentación, influyendo así en los resultados del TOC. A bajas temperaturas, se forman productos como ceras, aceite de parafina y α -olefinas, mientras que a temperaturas más elevadas se generan gases y aceites ligeros [142]. Por ejemplo, la pirólisis del LDPE a 700°C puede llegar a generar hasta 38 productos distintos, que consisten principalmente en la formación de hidrocarburos (olefinas y parafinas) con pocos átomos de carbono en su estructura, siendo aproximadamente un 30% C_1+C_2 , 5% C_3 , 22% C_4 , 15% C_5 y 28% C_6+C_7 [143]. Sin embargo, la pirólisis térmica del HDPE a 500°C-650°C genera productos alifáticos hasta con 30 átomos de carbono en su estructura (C_{30}) con pocos residuos sólidos. Con el aumento de la temperatura, aumenta la generación de gases no condensables de cadenas

muy cortas (C_2 - C_4) y disminuye la fracción líquida (C_5 - C_9) [144]. De este modo, Hernández *et al.* (2007) [145] estudiaron la degradación de HDPE, y observaron que las parafinas lineales (C_{10} - C_{40}) y las 1-olefinas fueron los principales subproductos encontrados cuando la pirólisis se lleva a cabo a una temperatura de 500°C y/o 800°C . Por lo tanto, y aunque en el presente TFG no se han podido cuantificar los subproductos generados, es muy probable que exista alguna diferencia entre las especies generadas, tanto en concentración como en composición química en función de las distintas condiciones de experimentación.

Además, tanto la muestra inicial de MPs como el residuo plástico (Figura 19) generado tras la reacción a 120°C y 10 bar, se han analizado mediante SEM (Figura 20).

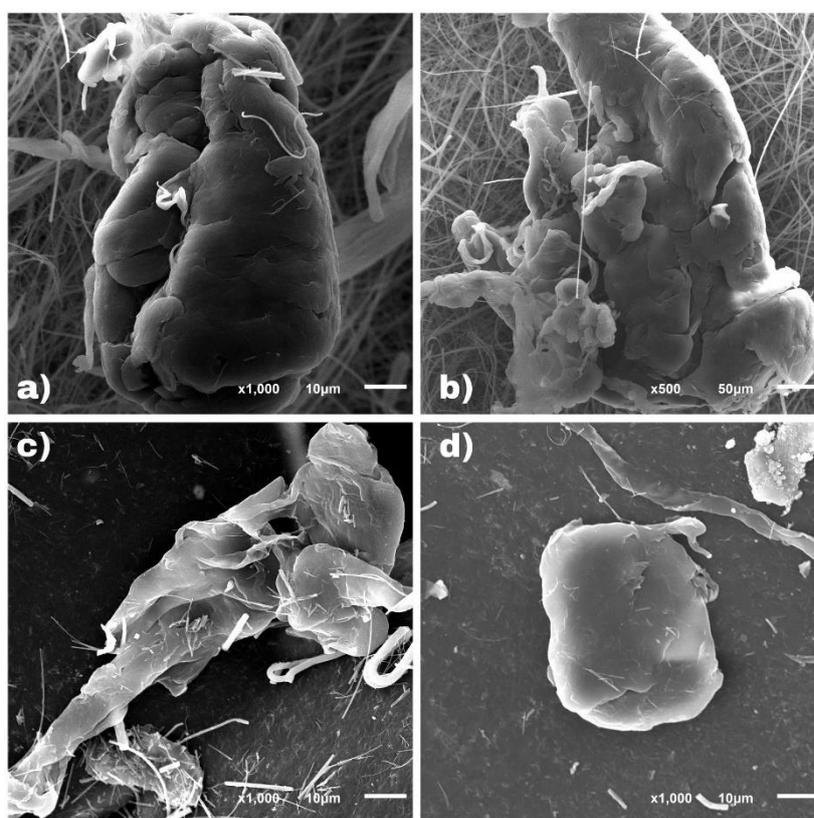


Figura 20. Fotografías tomadas en el SEM: a) y b) MPs iniciales, c) y d) MPs tras la degradación.

En las imágenes del SEM se pueden observar diferencias notables derivadas del tratamiento de oxidación. Como se puede ver, los MPs iniciales presentan una estructura más compacta y “gruesa”, mientras que tras la oxidación se observan múltiples capas finas con una superficie menos irregular.

Empleando el SEM, mediante EDS, se ha analizado el IC, que mide la cantidad de grupos carbonilo en una muestra, lo que puede servir como referencia de su nivel de oxidación. La muestra inicial presenta un índice carbonilo de $0,031 \pm 0,003$, mientras que el HDPE tratado a 120°C y 10 bar muestra un IC de 0,049. Así, se puede observar que el IC aumenta tras la degradación. Esto es debido a que durante la oxidación se introducen grupos carbonilo en la estructura del polímero, y a medida que la degradación avanza, la cantidad de estos grupos aumenta, lo que se refleja en un mayor índice carbonilo [118]. Hay que indicar que la estructura del material de partida (HDPE) es una cadena compuesta por C y H, por lo tanto, su valor inicial de IC debería de ser 0. Sin embargo, de acuerdo a los resultados comentados anteriormente, el material de partida ya presenta algo de oxígeno en su estructura. En la Figura 21 se muestra el espectro de las muestras de HDPE iniciales obtenido por FTIR.

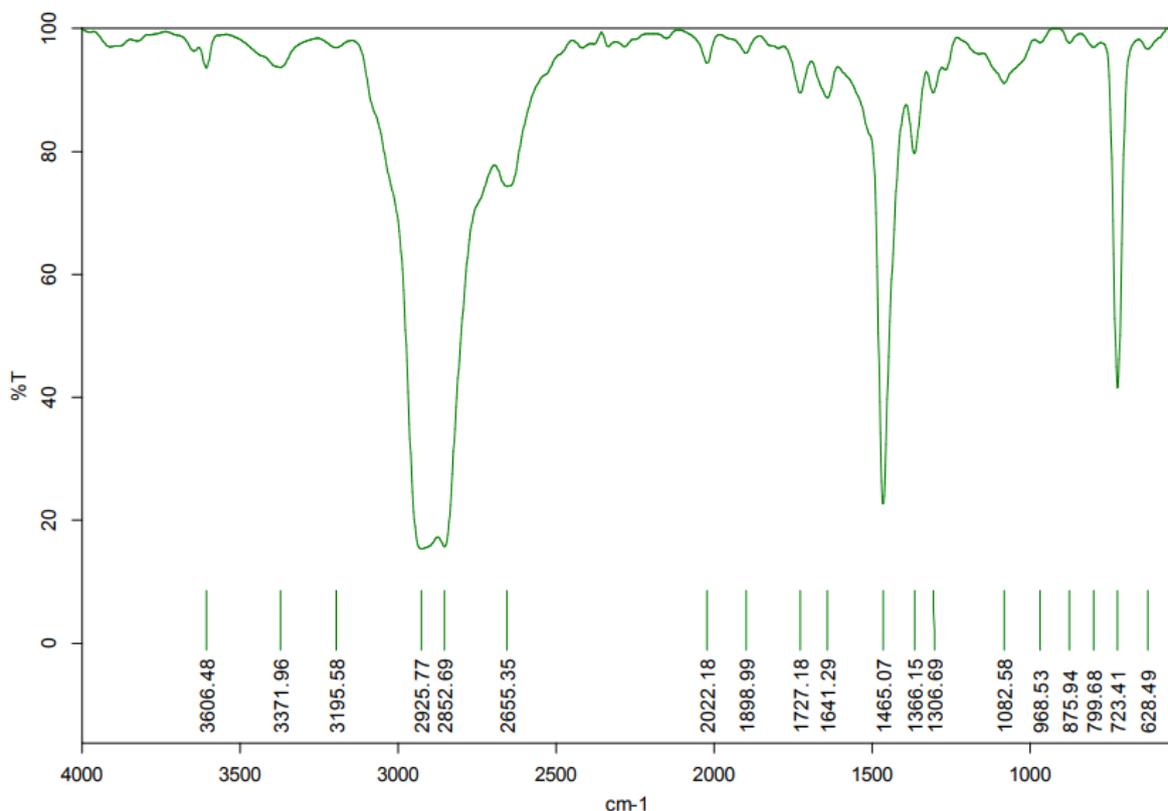


Figura 21. Espectro de FTIR de los MPs de HDPE iniciales.



De acuerdo a la bibliografía el espectro del HDPE puro presenta unas bandas características a 2.915 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-H), 2.845 cm^{-1} (estiramiento del enlace C-H), 1.472 cm^{-1} (flexión del CH_2), 1.462 cm^{-1} (flexión del CH_2), 730 cm^{-1} (balanceo del CH_2) y 717 cm^{-1} (balanceo del CH_2) [146]. Además, Pagès (2005) [147] observó que el HDPE oxidado da lugar a bandas correspondientes a grupos con O, tales como 1.068 cm^{-1} ($\text{RCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{R}'$), 1.360 cm^{-1} ($-\text{CO-CH}_3-$) y 1.738 cm^{-1} ($\text{R-CO-OR}'$). Estas bandas se pueden apreciar en el espectro anterior, confirmando que el HDPE de partida ya se encuentra algo oxidado. Asimismo, a partir del espectro de FTIR también se puede calcular el IC a partir de la intensidad relativa de la banda carbonilo (1.738 cm^{-1}) y la banda de referencia 1.465 cm^{-1} , como se indica en la bibliografía [148]. Esto da lugar a un valor de IC de 0,063, mientras que el obtenido en SEM era 0,031, a pesar de las diferencias debidas a la metodología empleada y a la propia heterogeneidad superficial de los MPs, ambas técnicas analíticas indican que existe una oxidación en el material inicial. Esto es atribuible a que, durante la trituración del HDPE para obtener los MPs, se genera calor originado por la fricción y sobrecalentamiento del equipo que provoca una ligera degradación superficial del material de partida. Por otra parte, también es posible que la aparición de estas bandas en el HDPE de partida sea debida a los aditivos que se les añaden a los plásticos durante el proceso de fabricación para mejorar sus propiedades. Entre los aditivos utilizados se incluyen colorantes, compuestos de tipo amino y éster. En particular, estos últimos contienen un grupo funcional C=O en su estructura, el cual podría detectarse mediante FTIR [149], [150].

4.2.- Tratamientos hidrotérmicos

De acuerdo con los resultados comentados, las características del HDPE y del propio equipo de oxidación no permitieron el seguimiento en continuo del proceso de degradación de manera adecuada. Por tanto, se decidió probar otro tipo de tratamiento para la eliminación de MPs, en concreto, un tratamiento hidrotérmico. Para ello se empleó un autoclave Trade Raypa AES-75 cuyo intervalo de operación comprende las temperaturas de $105\text{-}135^\circ\text{C}$ (ver material y métodos, apartado 3.3.-). Se trabajó en lotes y los resultados obtenidos a las temperaturas mínima y máxima del equipo a diferentes tiempos de tratamiento aparecen representados en la Figura 22 (Tabla A.2 y Tabla A.3)

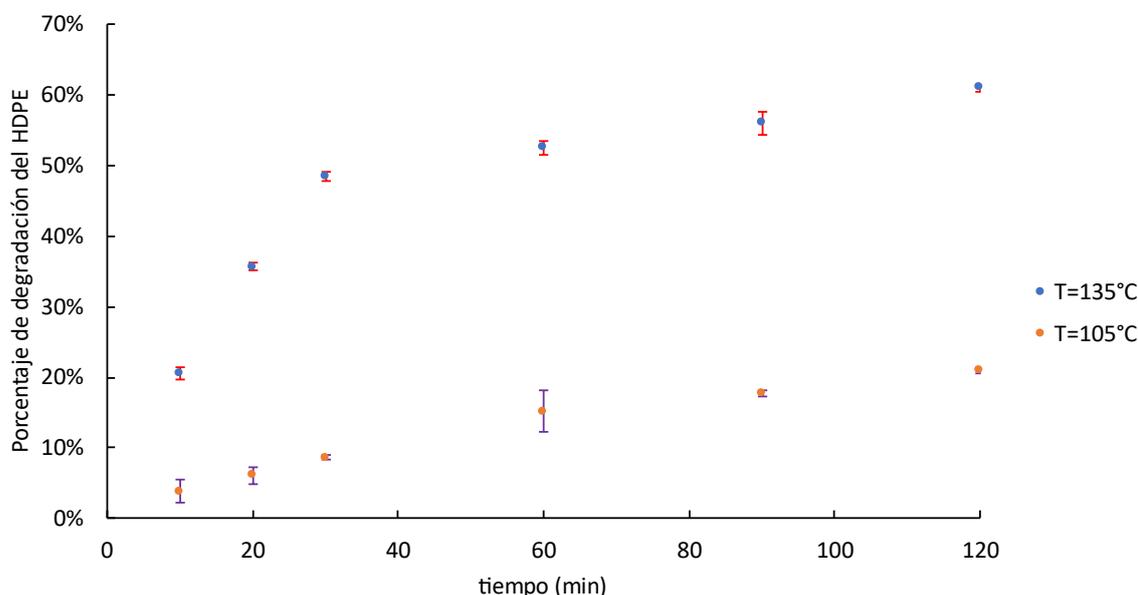


Figura 22. Evolución con el tiempo del porcentaje de degradación del HDPE para las dos temperaturas estudiadas en el tratamiento hidrotérmico.

Como se puede observar, la degradación de los microplásticos de HDPE a 135°C es superior que, a 105°C, alcanzando un 61% y 21%, respectivamente, tras 2 h de tratamiento hidrotérmico. A 135°C se observan dos etapas claras en el proceso, una primera donde la velocidad de degradación es alta, observándose un 48,4% menos de HDPE tras 30 min. Y, una segunda etapa, donde esta velocidad es menor, alcanzando prácticamente una meseta a los 60 min que se mantiene hasta los 120 min, donde se alcanza un 61% de degradación. Por el contrario, la tendencia de eliminación del HDPE a 105°C sigue una tendencia más lineal, ya que a los 30 min se ha conseguido degradar el 8,7% del HDPE, mientras que a los 120 min el 21%. Por tanto, la tasa de degradación del HDPE es considerablemente mayor a medida que aumenta la temperatura. Esto se debe a que la temperatura de trabajo (135°C) se encuentra en el intervalo del punto de fusión del HDPE (132-136°C), lo que facilita la ruptura de las cadenas poliméricas y, consecuentemente, el polímero presenta una mayor susceptibilidad a la degradación térmica. Estos resultados están en concordancia con diferentes estudios previos. Por ejemplo, Zhou *et al.* (2023) [151] analizaron la liberación de MPs de tres tipos de vasos de plástico (PP, PET y PE). Al aumentar la temperatura de 5°C



a 60°C, la abundancia de PET aumenta un 11-75%. En el caso del PP y PE, el número de MPs liberados a ambas temperaturas difieren muy poco, si bien los autores indican que el uso de temperaturas más elevadas afecta en mayor medida a la degradación de ambos polímeros. En este mismo sentido, Liu *et al.* (2022) [152] analizaron el calentamiento de materiales plásticos desechables (PP, PE y PS) en condiciones que simulan las que se dan durante el calentamiento de alimentos o bebidas. Para ello, trataron cada recipiente durante 60 min con agua caliente (100°C). El envase de PE liberó $1,07 \pm 0,51 \cdot 10^6$ MPs/mL, y mostró la mayor resistencia a la degradación en comparación con el PP y PS.

En particular, la degradación de MPs con tratamientos hidrotérmicos se ha estudiado en lodos de depuradora, por lo tanto, este tratamiento puede resultar de especial interés para una aplicación futura, que permita reducir o incluso eliminar la contaminación de MPs presentes en dichos residuos. Por ejemplo, Vo *et al.* (2023) [141] estudiaron un tratamiento hidrotérmico utilizando un autoclave, y una concentración comprendida entre 1,2 y 1,6 mg MPs/mL agua. Observaron que, en un rango de temperaturas entre 180°C y 300°C, se logra eliminar, respectivamente, entre un 2,5% y un 6,9% de PE. Por otro lado, Jiang *et al.* (2022) [153] estudió el tratamiento hidrotérmico a 170°C y 220°C durante 30 min de lodos secundarios deshidratados conteniendo más de 11 tipos de MPs distintos. Estos autores observaron que el tratamiento hidrotérmico a 170°C generaba un residuo final que contenía 6 tipos de MPs, principalmente poliolefina (PO, 36,2%), PE (17,4%), PA (17%), y PP (11,7%), de modo que se conseguían eliminar totalmente 5 polímeros. Al aumentar la temperatura a 220°C, se consiguió eliminar todos los MPs menos el PE y el PET, que permanecían en una proporción de 40% y 60%, respectivamente. Estos valores mejoraron con respecto a las condiciones utilizadas por Xu *et al.* (2022) [154], que realizó un tratamiento hidrotérmico en un autoclave de lodos secundarios deshidratados en condiciones más energéticas (260°C) durante 3 h y consiguió eliminar el 80% de los MPs, y específicamente, el 56% del PE.

Una vez realizados los experimentos de degradación, se estudió el aspecto final de los MPs, así como el tamaño de las partículas para comprobar el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre la morfología del HDPE (Figura 23).

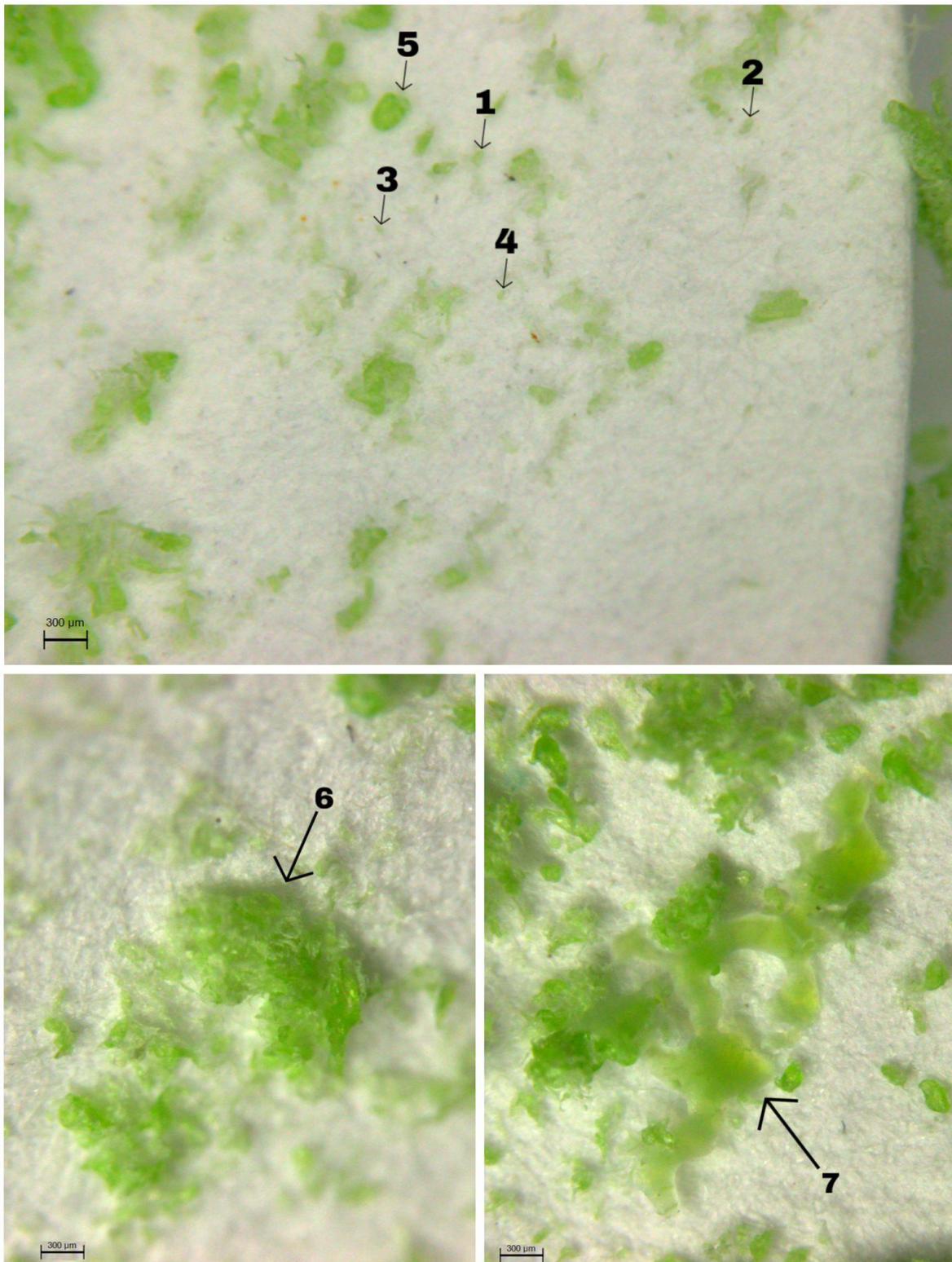


Figura 23. Fotografías realizadas con el estereomicroscopio de los MPs obtenidos tras el tratamiento hidrotérmico a 105°C durante 120 min (escala: 300 μm).



Como se puede observar en la Figura 23, se han seleccionado una serie de MPs de HDPE para medir sus tamaños. Se observa que algunas micropartículas como el MP-1 y MP-2 presentan un tamaño de 116 y 142 μm , respectivamente, encontrándose dentro del rango de los MPs de partida (100-250 μm). El transcurso del tratamiento hidrotérmico evidencia la degradación de HDPE, ya que se observan microplásticos de tamaño inferior al rango originalmente utilizado, como, por ejemplo, el MP-3 y el MP-4 que presenta un tamaño de 90 μm y 70 μm , respectivamente. Asimismo, se ha constatado la existencia de MPs de tamaños superiores al rango inicial (100-250 μm), lo que sugiere que los MPs, además de degradarse y formar partículas más pequeñas en tamaño, también tienden a aglomerarse. Como ejemplo, se pueden observar los MP-5, MP-6 y MP-7 que presentan tamaños de 311, 1.513 y 3.572 μm , respectivamente. Finalmente, el MP-7 es una partícula conformada por varios MPs, atribuible a las condiciones de reacción que provocan la fusión de los microplásticos al estar próximos a su punto de fusión. La generación de MPs de tamaño más pequeño y, sobre todo, la capacidad de aglomerarse debido a procesos de tratamiento térmicos ha sido descrito previamente por Solís-Balbín *et al.* (2023) [108].

El análisis de la morfología también fue llevado a cabo para los experimentos de degradación realizados a 135°C, como se muestra en la Figura 24. Se observa que los MPs se funden y posteriormente se unen como consecuencia del enfriamiento tras el tratamiento hidrotérmico. Como consecuencia de ello, se generan estructuras tridimensionales cíclicas. Asimismo, de forma visual se puede evidenciar que el tiempo de experimentación incide significativamente en la degradación, ya que, a los 90 minutos, la estructura resultante es más fina, observándose una menor cantidad de HDPE debido a una mayor degradación.

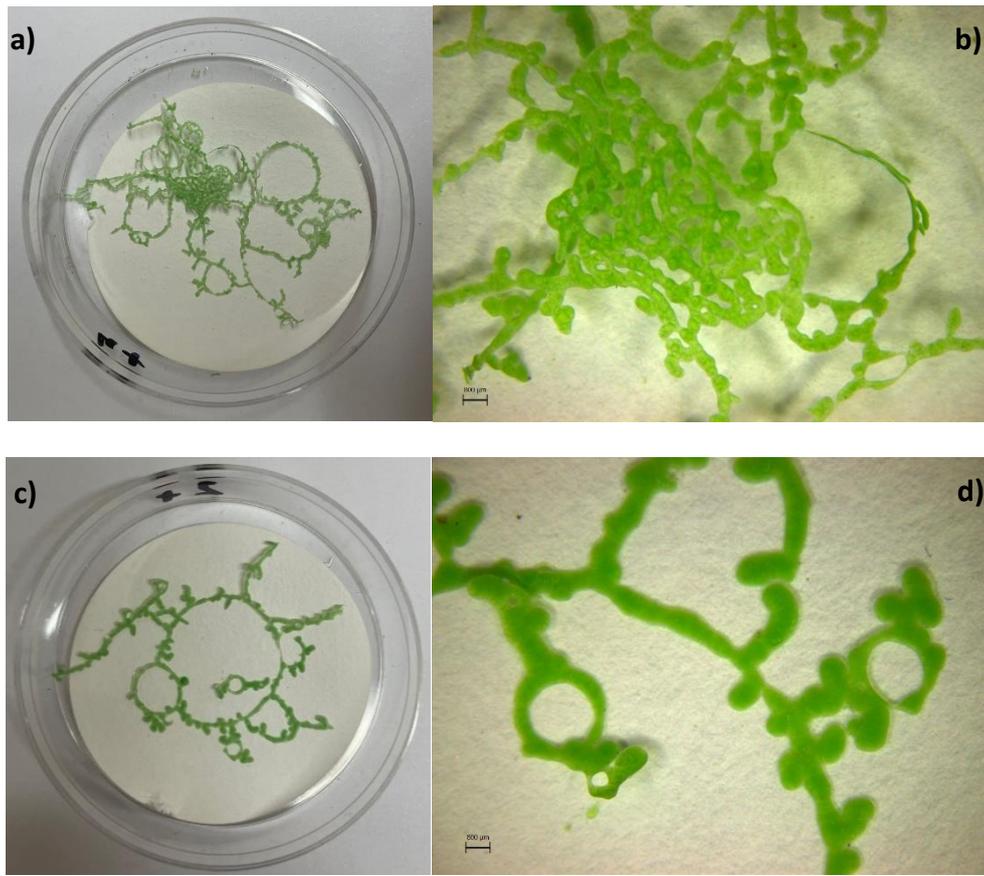


Figura 24. HDPE obtenido tras el tratamiento hidrotérmico: a) y b) 135°C durante 30 min, c) y d) 135°C durante 90 min. Escala 300 µm.

Los MPs y las partículas plásticas de HDPE obtenidos tras el tratamiento analizaron mediante SEM (Figura 25). Las imágenes SEM muestran que el tratamiento hidrotérmico a mayor temperatura y tiempo provoca un aumento en la degradación y alteración de la superficie del HDPE. A 105°C y 30 minutos, los MPs tienen una estructura relativamente lisa con algunas irregularidades, mientras que, a 105°C y 120 minutos, la superficie muestra más rugosidades y grietas. A 135°C y 30 minutos, se observan agujeros debido a la degradación y la superficie se vuelve más erosionada. Finalmente, a 135°C y 120 minutos, la superficie de los MPs se vuelve muy rugosa y fragmentada, indicando un alto grado de alteración morfológica.

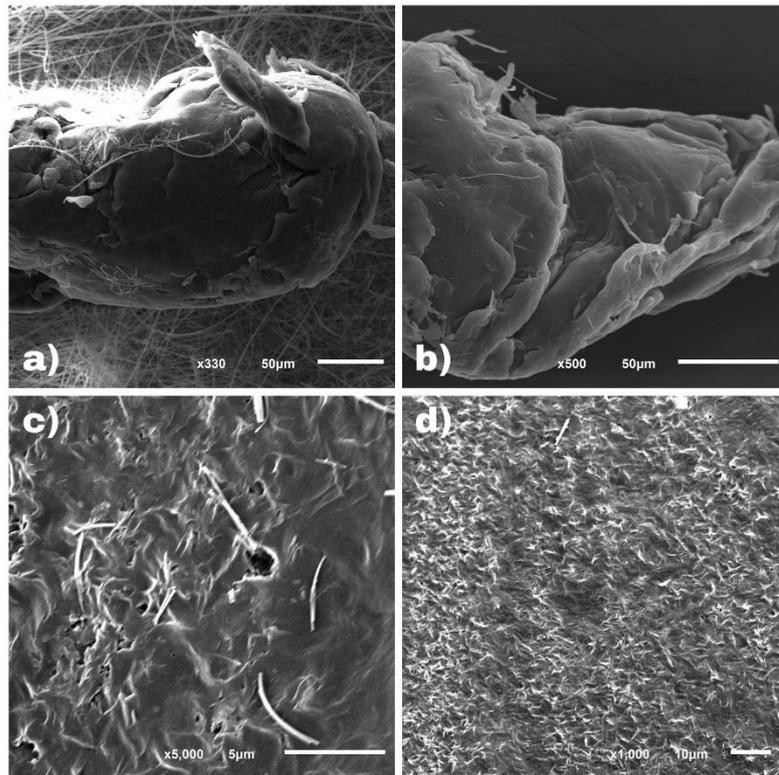


Figura 25. Fotografías tomadas del SEM de los MPs derivados del tratamiento hidrotérmico: a) 105°C y 30 min, escala 50 μm ; b) 105°C y 120 min, escala 50 μm ; c) 135°C y 30 min, escala 5 μm ; d) 135°C y 120 min, escala 10 μm .

Al igual que en el tratamiento de oxidación avanzada, el IC de las muestras observadas al SEM se obtuvo mediante EDS. No obstante, en este caso, los valores no presentan una tendencia clara que muestre un aumento del valor del IC a medida que aumenta la degradación de los MPs. Esto se debe a que la transferencia de oxígeno al sistema proviene del ambiente, con una concentración del 21% de O_2 , utilizando además botes cerrados, en contraste con el 99% de O_2 utilizado como un flujo continuo en el tratamiento de oxidación avanzada. Esto conlleva una oxidación no uniforme en la superficie del HDPE y, por lo tanto, el IC puede variar dependiendo de la zona en la que se mida la composición química, ya que el oxígeno se encuentra en cantidad limitada lo que a su vez dificulta el proceso de oxidación.

También se ha estudiado la evolución del TOC para los tratamientos hidrotérmicos, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.



Tabla 4. Medidas de TOC en los experimentos hidrotérmicos.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	% Degradación	TOC (ppm)
105	10	3,83	7,26±0,09
	30	8,66	7,65±4,47
135	10	20,64	9,06±2,58
	30	48,41	1,94±0,44
	90	56,07	7,32±1,56

En los experimentos a 105°C se ha visto que el valor del TOC es muy bajo y se mantiene prácticamente constante con el tiempo. A 135°C los valores de TOC difieren más, pero no siguen una tendencia. Esto se debe a que, a diferencia de los tratamientos de oxidación avanzada, los experimentos hidrotérmicos se realizan en un sistema prácticamente abierto, ya que, por medidas de seguridad, las botellas de vidrio donde se realizan los experimentos no pueden estar cerradas herméticamente. Esto permite que los productos generados durante la degradación y cuyo punto de ebullición sea menor de 135°C, se evaporen y “escapen” de la muestra.

4.3.- Cinética de degradación de los MPs

Para conocer la estabilidad del HDPE en función de la temperatura y poder optimizar las condiciones de operación, así como estudiar su velocidad de reacción, se ha llevado a cabo un estudio cinético. Para ello, se han utilizado los datos obtenidos en los experimentos realizados mediante el tratamiento hidrotérmico, ya que se dispone de datos a diferentes tiempos, empleando las cinéticas de primer y segundo orden.

Una reacción de primer orden es aquella cuya velocidad de reacción está determinada únicamente por la concentración de un reactivo [155]. Por esta razón, también se conoce como reacción unimolecular. La Ecuación (2) describe la velocidad de este tipo de reacción:

$$(-r_A) = k \cdot C_A \quad (2)$$

Donde k es la constante de velocidad, que representa la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración del reactivo C_A .



Sin embargo, para poder facilitar la determinación de k mediante el análisis gráfico de datos experimentales, se linealiza la ecuación anterior, dando lugar a la Ecuación (3).

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k \cdot t \quad (3)$$

Siendo C_{A0} la concentración inicial y t el tiempo. Por lo tanto, esta ecuación indica cuánta cantidad de reactivo permanece tras un tiempo determinado.

Una reacción de segundo orden es aquella cuya velocidad depende de uno de los dos siguientes casos: la ley de velocidad se basa en la concentración al cuadrado de un solo reactivo, o depende de las concentraciones de dos reactivos distintos [155]. En este TFG, se tiene en cuenta la primera opción, ya que únicamente se considera un reactivo, los MPs de HDPE. Esta reacción sigue la Ecuación (4).

$$(-r_A) = k \cdot C_A^2 \quad (4)$$

Al igual que en la cinética de primer orden, la ecuación anterior se linealiza para facilitar los cálculos, obteniéndose la Ecuación (5).

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot t \quad (5)$$

Al sustituir las concentraciones y los tiempos de experimentación en las Ecuaciones (3) y (5), se obtienen los ajustes mostrados en la Figura 26. A partir de estas gráficas, se determina el valor de la constante de velocidad k para los experimentos realizados a las dos temperaturas.

Como se puede observar, el ajuste experimental a las ecuaciones (3) y (5) da como resultado una peor regresión lineal a la cinética de primer orden, R^2 de 0,9698 y 0,8233 (Figura 26a y 26b) a 105°C y 135°C, respectivamente, mientras que para la cinética de segundo orden estos valores de R^2 son 0,9758 y 0,8884 (Figura 26c y 26d), respectivamente. A la temperatura de trabajo más baja (105°C) el ajuste es muy similar, mientras que existe una mayor diferencia a 135°C. Esto puede ser debido a la evolución de la degradación del HDPE con respecto al tiempo observado en la Figura 22, donde se ha comentado que la temperatura más baja (105°C) sigue una tendencia lineal, mientras que la temperatura de 135°C presenta dos etapas claramente diferenciadas, una primera (hasta los 30 min) donde la tasa de degradación es muy alta y luego se estabiliza hasta los 120 min de reacción. Para



la cinética de primer orden, se obtuvieron constantes de velocidad de $0,0018 \text{ min}^{-1}$ a 105°C y $0,0055 \text{ min}^{-1}$ a 135°C . En cambio, para una cinética de segundo orden, las constantes de velocidad aumentaron a $0,0021 \text{ min}^{-1}$ a 105°C y $0,0104 \text{ min}^{-1}$ a 135°C . Estos valores de k indican que la reacción de degradación se incrementa al aumentar la temperatura, tanto para cinéticas de primer como de segundo orden, dado que, en ambos casos, se observa que el valor de k es mayor a 135°C , lo que refleja una mayor velocidad de degradación a temperaturas más altas.

A priori, no es fácil determinar claramente a qué modelo cinético corresponde mejor el proceso de degradación de HDPE estudiado en este TFG. Por tanto, se calcularon los porcentajes teóricos de degradación para cada temperatura utilizando las ecuaciones (3) y (5) de ambos modelos cinéticos, y se muestran en la Figura 27 los datos experimentales y teóricos para ambos ajustes. Para ello, se han utilizado las constantes de velocidad k comentadas anteriormente, la concentración inicial de MPs ($0,5000 \text{ g/L}$) y el tiempo de reacción (10, 20, 30, 60, 90 y 120 min).

A pesar de que experimentalmente se observó un mejor ajuste a una cinética de segundo orden (Figura 26), al representar los datos experimentales frente a los teóricos, la reacción de degradación del HDPE se asemeja más a una cinética de primer orden (Figura 27). A 135°C , se observa un peor ajuste entre los datos experimentales y los teóricos, esto es debido a que durante la degradación se aprecian dos zonas claramente diferenciadas (Figura 22), algo que no ocurre a 105°C , donde la tendencia más lineal de degradación hace que los datos teóricos para ambas cinéticas se ajusten mejor a los datos experimentales.

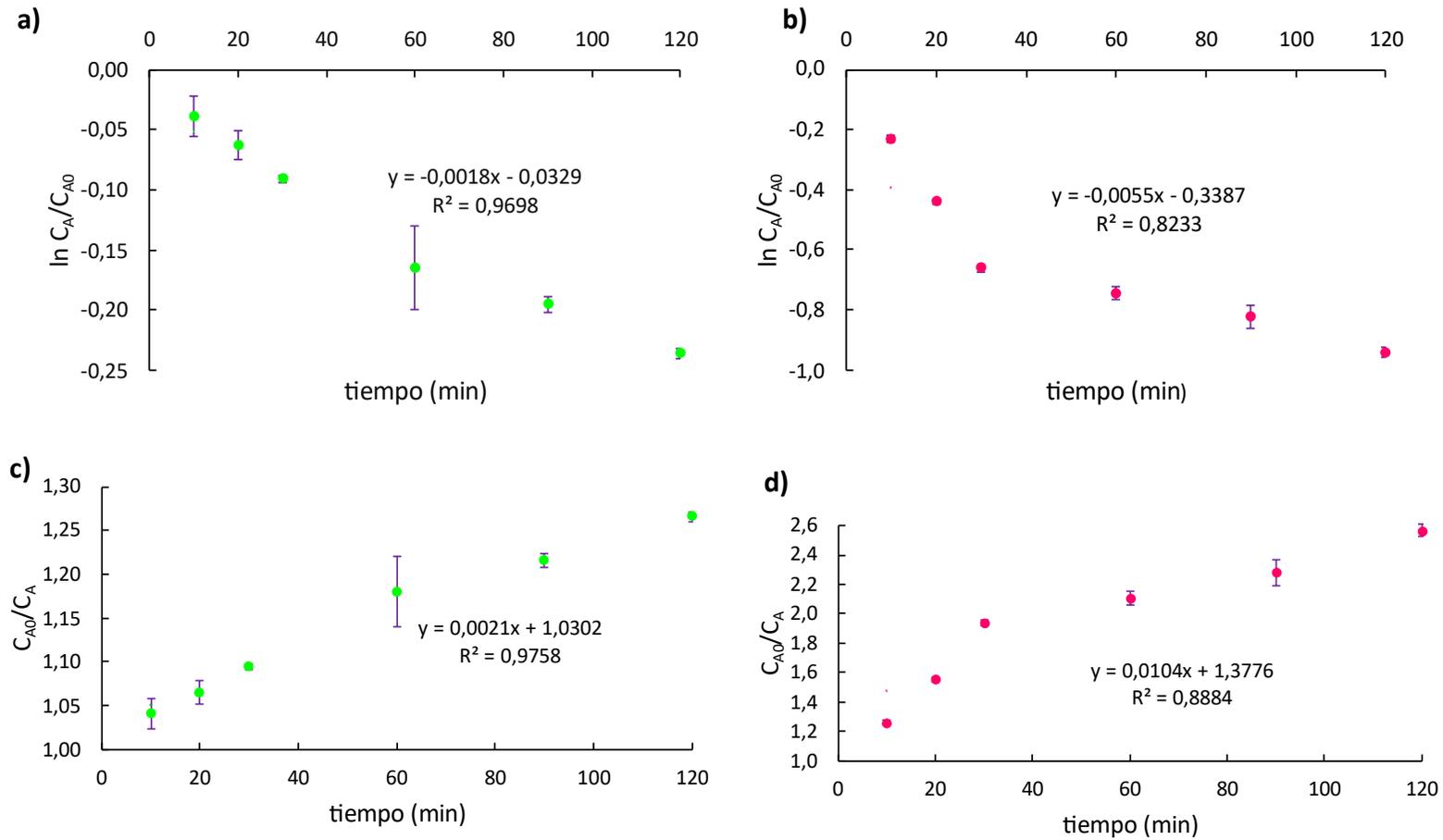
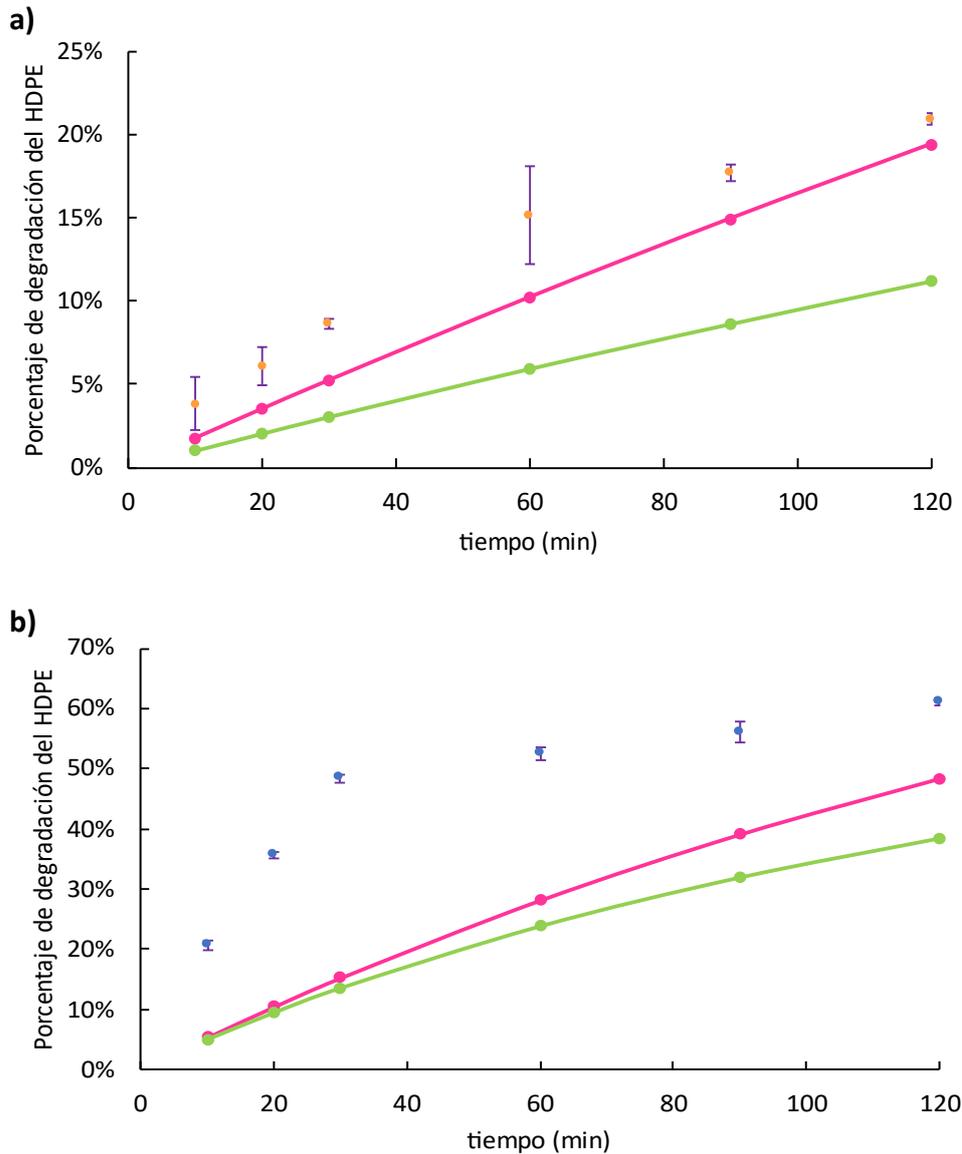


Figura 26. Ajustes a las cinéticas de degradación de los MPs de HDPE: a) 1^{er} orden a 105°C, b) 1^{er} orden a 135°C, c) 2^o orden a 105°C, d) 2^o orden a 135°C.



● experimental 105°C ● experimental 135°C —●— teórica 1º orden —●— teórica 2º orden

Figura 27. Comparación de los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos a partir de las cinéticas de degradación del HDPE, a) 105°C y b) 135°C. En el caso de los datos experimentales, se muestra el valor medio \pm SD, mientras que en el caso de los datos teóricos se muestra el valor medio, teniendo la SD una variación $< 1,69 \cdot 10^{-13}$ % en el caso de la cinética de primer orden y $< 0,30\%$ en segundo orden (ver Tabla A.6, Tabla A.7, Tabla A.8 y Tabla A.9).



Al-Salem y Lettieri (2010) [156] estudiaron la cinética de primer orden en la pirólisis del HDPE en un reactor de lecho fluidizado durante 10 min. Obtuvieron constantes cinéticas de 0,0136, 0,0243 y 0,0280 s⁻¹ a temperaturas de 500, 550 y 600°C, respectivamente, con un R² de 0,9181, y observaron que las temperaturas de operación tienen un efecto proporcional en la constante de degradación. Otro estudio [157] confirmó que la cinética de primer orden de la pirólisis del HDPE muestra un aumento en la *k* a medida que se incrementa la temperatura. En este caso, los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo durante 1 h, obteniéndose valores de *k* de 0,0169, 0,2716 y 0,8725 min⁻¹ a 450, 500 y 550°C, respectivamente. Esta misma tendencia se observa en los experimentos estudiados en el presente TFG, ya que cuando se opera a 105°C se obtiene un valor de la constante de velocidad igual a 0,0018 min⁻¹, mientras que, a 135°C, este valor asciende a 0,0055 min⁻¹ (Figura 26).

4.4.- Valoración económica de la eliminación de MPs en aguas residuales

Con el fin de optimizar los recursos y asegurar la elección del equipo que mejor se ajuste a las necesidades y objetivos del tratamiento, se ha llevado a cabo una valoración económica a escala de laboratorio para los tratamientos estudiados en este TFG. Debe considerarse que, aunque los resultados de esta valoración son limitados, el aspecto económico es básico para determinar la viabilidad y eficiencia de cualquier proceso de tratamiento a la hora de implementarlo a escala industrial.

Para realizar esta valoración, se han seleccionado dos experimentos que han logrado porcentajes de degradación de MPs similares (Figura 22), en concreto:

- Tratamiento de oxidación avanzada: 32,27±0,01 % de degradación de MPs a 120°C y 10 bar, durante un tiempo de 120 min.
- Tratamiento hidrotérmico: 35,70±0,01 % de degradación de MPs a 135°C, durante un tiempo de 20 min.

La comparación de estos experimentos permite evaluar cuál de los tratamientos es más rentable a escala de laboratorio, considerando los recursos utilizados y los costes asociados.



No se ha tenido en cuenta el coste fijo derivado de la compra del equipo, ni de mantenimiento o amortización del mismo. Por consiguiente, en esta valoración se tendrá en cuenta únicamente el coste del consumo eléctrico, asumiendo que en todo momento el equipo trabaja a la máxima potencia. Además, en el caso específico del tratamiento por oxidación, se añadirá también el coste del consumo de oxígeno. Este coste es significativo porque el O₂ utilizado proviene de una botella industrial, lo cual implica un gasto adicional que debe ser considerado en la evaluación económica. En ambos casos, dentro del tiempo total de funcionamiento (Tabla 5), se incluye el tiempo de calentamiento y del experimento. Sin embargo, en el tratamiento hidrotérmico, no se considera el tiempo de enfriamiento ya que, aunque durante el enfriamiento, el equipo permanece encendido, el consumo eléctrico en este caso únicamente es necesario para mantener encendida la pantalla del equipo. Además, este tiempo de enfriamiento tampoco se tiene en cuenta en el coste del consumo de O₂, debido a que en el enfriamiento no hay flujo de oxígeno. Asimismo, debe tenerse en cuenta que el volumen de los equipos utilizado es diferente, en el caso del reactor se podrían tratar 700 mL de agua residual, mientras que en el autoclave el volumen sería de 52,5 L.

La valoración económica indica que, para lograr aproximadamente un 30% de degradación de MPs de HDPE, el coste total del tratamiento hidrotérmico (0,0084 €) es 200 veces menor que el derivado del tratamiento de oxidación avanzada (1,6825€). Por lo tanto, el tratamiento hidrotérmico es un proceso más rentable y eficiente. Esto se debe, sobre todo, a la mayor capacidad para tratar un mayor volumen de agua y a la ausencia de costes adicionales significativos como el consumo de O₂, que incrementa considerablemente el coste de la oxidación. No obstante, es importante señalar que esta evaluación se ha realizado a escala de laboratorio, y es muy probable que los resultados varíen con el cambio a escala industrial.



Tabla 5. Costes asociados a cada tratamiento. ^a se considera el precio del kWh constante durante el experimento [158], ^b incluido el IVA (21%), ^c calculados para 1 L.

Tratamiento	Oxidación avanzada	Hidrotérmico
Equipo	Reactor <i>semi-batch</i> PARR serie 316SS	Autoclave Trade Raypa AES-75
Consumo eléctrico		
Potencia del equipo (kW)	1,5	3
Volumen del equipo (L)	0,7	52,5
Tiempo de funcionamiento (h)	2	1,33
Precio del kWh (€) ^a	0,11025	0,11025
Coste eléctrico total (€)	0,4725	0,0084
Consumo O₂		
Precio de la botella de O ₂ (€) ^b	60,5	-
Tiempo de consumo de una botella (h)	50	-
Tiempo de funcionamiento (h)	1	-
Coste de O₂ total (€)	1,21	-
Coste total (€) ^c	1,6825	0,0084



5. Conclusiones

En el presente TFG se ha evaluado la degradación de MPs de HDPE mediante un proceso de oxidación avanzada y un tratamiento hidrotérmico, donde las principales variables implicadas han sido el efecto de la temperatura, la concentración de oxígeno y el tiempo de experimentación. A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas:

- La oxidación avanzada elimina completamente los MPs de HDPE bajo condiciones extremas (220°C y 50 bar) durante 2 h. A condiciones más moderadas (120°C y 10 bar), se logra una degradación del $32,27\pm 0,01\%$, donde los MPs se aglomeran formando un macroplástico. Estos resultados destacan la efectividad de la oxidación avanzada para degradar MPs en aguas y también indican la influencia significativa de las condiciones de temperatura y presión en el proceso de tratamiento.
- El tratamiento hidrotérmico a 105°C muestra una eficacia variable en la eliminación de MPs, dependiendo del tiempo de experimentación. Después de 10 min, se elimina el $3,83\pm 0,02\%$ de los MPs, mientras que tras 120 min se alcanza una eliminación del $21,01\pm 0,00\%$. Estos resultados destacan la influencia significativa del tiempo de operación en la degradación efectiva de MPs mediante este método.
- Al aumentar la temperatura a 135°C en el tratamiento hidrotérmico, los MPs se degradan un $20,64\pm 0,01\%$ tras 10 min y un $61,02\pm 0,01\%$ tras 120 min. La degradación puede dividirse en dos etapas, una primera donde la degradación es alta, $48,41\pm 0,01\%$ tras 30 min, y una segunda, donde prácticamente se alcanza una meseta hasta alcanzar el $61,02\pm 0,01\%$ tras 120 min. En comparación con los resultados obtenidos a 105°C, se evidencia que, la temperatura influye considerablemente en la eficacia de eliminación. A mayor temperatura, mayor degradación en menos tiempo.
- El IC no permite realizar un correcto seguimiento de la degradación del HDPE en la oxidación avanzada y el tratamiento hidrotérmico. Este índice ha sido empleado en la bibliografía para degradaciones más lentas, específicamente para procesos de biodegradación, mientras que los procesos degradativos estudiados en el presente TFG implican condiciones extremas que causan una rápida descomposición de los MPs.



- El TOC tampoco permite realizar un seguimiento fiable de la degradación del HDPE en la oxidación avanzada y el tratamiento hidrotérmico. La influencia del sistema abierto o cerrado genera resultados muy variables, puesto que durante la degradación se generan compuestos orgánicos de menor peso molecular que pueden ser volátiles en función de la temperatura de experimentación.
- La visualización de las filtros con MPs en el estereomicroscopio tras la degradación hidrotérmica permitió corroborar que los MPs pueden sufrir dos tipos de cambios morfológicos. Pueden fragmentarse en partículas de menor tamaño al original, generando MPs más pequeños o bien, pueden aglomerarse y formar MPs de mayor tamaño. Además, en función de la temperatura de trabajo los MPs pueden fundirse y generar estructuras tridimensionales cíclicas.
- El análisis de los MPs mediante SEM permitió observar que, tras el proceso de tratamiento, los MPs se fragmentan superficialmente generando láminas y capas más finas.
- Se llevó a cabo un estudio cinético sobre la degradación del HDPE en los tratamientos hidrotérmicos a 105°C y 135°C y se observó que ambos procesos siguen una cinética de primer orden. Si bien, el ajuste es mejor a temperaturas más bajas (105°C), puesto que la velocidad de degradación del HDPE es más lineal, mientras que la degradación a 135°C presenta dos etapas bien diferenciadas.
- Tras una valoración económica, se concluye que la oxidación avanzada es 200 veces más costosa que el tratamiento hidrotérmico para degradar aproximadamente el 30% de los MPs de HDPE, con un coste de 1,68€ con respecto a los 0,0084€. Esta diferencia se debe a la limitada capacidad de tratamiento de volumen de la oxidación avanzada y al coste adicional del oxígeno necesario para el proceso.



6. Trabajos Futuros

Dado el gran número de estudios existentes sobre los MPs en los últimos años, se ha demostrado que se trata de un grave problema medioambiental, que afecta a la fauna, la flora y los seres humanos. La magnitud de esta cuestión demanda soluciones efectivas y sostenibles. En esta línea, los futuros trabajos podrían enfocarse en los aspectos comentados a continuación.

Uno de los principales enfoques debe ser la reducción de plásticos, especialmente los de HDPE, ya que este material es ampliamente utilizado, sobre todo en envases alimentarios, y contribuye significativamente a la contaminación por MPs. Para abordar este problema, es esencial implementar estrategias que reduzcan el uso de HDPE y otros plásticos convencionales, incluyendo políticas gubernamentales que limiten su producción y consumo, así como campañas de concienciación pública que eduquen sobre los impactos ambientales derivados del uso de plásticos y promuevan prácticas más sostenibles.

Otra línea de investigación importante es el desarrollo y uso de bioplásticos, una alternativa más sostenible a los plásticos convencionales debido a su biodegradabilidad y menores impactos ambientales asociados al ser obtenidos a partir de fuentes renovables. Se debe estudiar la viabilidad económica y funcionalidad de los bioplásticos en diversas aplicaciones, incluyendo su durabilidad, seguridad desde un punto de vista alimentario, y capacidad de producción a gran escala. Fomentar su adopción en la industria podría reducir la dependencia de plásticos convencionales, especialmente del tipo HDPE, y, por tanto, la cantidad de MPs liberados al medio ambiente.

La implementación de una economía circular, fomentando entre otras estrategias el reciclaje es crucial para abordar el problema de los MPs. Futuros trabajos deben enfocarse en desarrollar sistemas eficientes de recolección, clasificación y reciclaje de plásticos, además de promover políticas que apoyen la reutilización de materiales plásticos en nuevos productos, impulsando un uso más eficiente de los recursos y reduciendo la generación de residuos.

Finalmente, es vital la integración de técnicas de degradación de MPs en las EDARs. Aunque estas plantas eliminan contaminantes del agua, no son capaces de eliminar totalmente los



MPs presentes en el agua residual. En este contexto, la Nueva Directiva sobre Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas del Parlamento Europeo [159] tiene como objetivo reforzar la protección de la salud humana y del medio ambiente frente a los vertidos nocivos de aguas residuales urbanas. Una vez entren en vigor las nuevas medidas, se deberán eliminar más nutrientes de las aguas residuales urbanas y se aplicarán nuevas normas a los microcontaminantes, entre los que se incluyen los MPs. Por lo tanto, resultados como los obtenidos en el presente TFG son clave para seguir investigando en las posibles técnicas de eliminación de MPs en aguas residuales para su posterior implementación en estas instalaciones con el objetivo final de alcanzar los requerimientos exigidos en futuras normativas.



7. Anexos

Tabla A.1. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en la oxidación avanzada.

Experimento	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Volumen (mL)	Peso inicial de HDPE (g)	Tiempo (min)	Peso final de HDPE (g)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD
1	220	50	700	0,35830	120	0	100	100	0
1.2				0,35093		0	100		
2	120	10	700	0,35520	45	0,2372	33,22	32,27	0,01
2.2				0,35140		0,2420	31,32		



Tabla A.2. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en el tratamiento hidrotérmico a 105°C y un volumen de 50 mL.

Experimento	Tiempo (min)	Peso inicial de HDPE (g)	Concentración inicial de HDPE (g/L)	Peso final de HDPE (g)	Concentración final de HDPE (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD
1	10	0,02494	0,4988	0,02358	0,4716	5,45	3,83	0,02
1.2		0,02491	0,4982	0,02436	0,4872	2,21		
2	20	0,02495	0,4990	0,02372	0,4743	4,95	6,09	0,01
2.2		0,02509	0,5018	0,02327	0,4655	7,23		
3	30	0,02505	0,5010	0,02281	0,4562	8,94	8,66	0,00
3.2		0,02506	0,5012	0,02296	0,4592	8,38		
4	60	0,02509	0,5018	0,02055	0,4110	18,09	15,16	0,03
4.2		0,02503	0,5006	0,02197	0,4394	12,23		
5	90	0,02499	0,4998	0,02069	0,4139	17,19	17,73	0,01
5.2		0,02494	0,4988	0,02038	0,4077	18,26		
6	120	0,02500	0,5000	0,01984	0,3967	20,66	21,01	0,00
6.2		0,02498	0,4996	0,01965	0,3929	21,36		



Tabla A.3. Condiciones experimentales y porcentajes de degradación de MPs de HDPE obtenidos en el tratamiento hidrotérmico a 135°C y un volumen de 50 mL.

Experimento	Tiempo (min)	Peso inicial de HDPE (g)	Concentración inicial de HDPE (g/L)	Peso final de HDPE (g)	Concentración final de HDPE (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD
1	10	0,02510	0,5020	0,02014	0,4028	19,76	20,64	0,01
1.2		0,02504	0,5008	0,01965	0,3930	21,53		
2	20	0,02498	0,4996	0,01592	0,3184	36,27	35,70	0,01
2.2		0,02499	0,4998	0,01621	0,3242	35,13		
3	30	0,02501	0,5002	0,01306	0,2611	47,80	48,41	0,01
3.2		0,02508	0,5016	0,01279	0,2557	49,02		
4	60	0,02502	0,5004	0,01164	0,2328	53,48	52,50	0,01
4.2		0,02504	0,5008	0,01214	0,2428	51,52		
5	90	0,02503	0,5006	0,01141	0,2282	54,41	56,07	0,02
5.2		0,02505	0,5010	0,01059	0,2118	57,72		
6	120	0,02500	0,5000	0,00990	0,1980	60,40	61,02	0,01
6.2		0,02502	0,5004	0,00960	0,1920	61,63		



Tabla A.4. Parámetros necesarios para el cálculo de la cinética de primer y segundo orden a 105°C.

Experimentos	Tiempo (min)	C _{A0} (g/L)	C _A (g/L)	ln C _A /C _{A0}	C _{A0} /C _A	ln C _A /C _{A0}		C _{A0} /C _A	
						Media	SD	Media	SD
1	10	0,4988	0,4716	-0,06	1,06	-0,04	0,02	1,04	0,02
1.2		0,4982	0,4872	-0,02	1,02				
2	20	0,4990	0,4743	-0,05	1,05	-0,06	0,01	1,07	0,01
2.2		0,5018	0,4655	-0,08	1,08				
3	30	0,5010	0,4562	-0,09	1,10	-0,09	0,00	1,09	0,00
3.2		0,5012	0,4592	-0,09	1,09				
4	60	0,5018	0,4110	-0,20	1,22	-0,17	0,03	1,18	0,04
4.2		0,5006	0,4394	-0,13	1,14				
5	90	0,4998	0,4139	-0,19	1,21	-0,20	0,01	1,22	0,01
5.2		0,4988	0,4077	-0,20	1,22				
6	120	0,5000	0,3967	-0,23	1,26	-0,24	0,00	1,27	0,01
6.2		0,4996	0,3929	-0,24	1,27				



Tabla A.5. Parámetros necesarios para el cálculo de la cinética de primer y segundo orden a 135°C.

Experimentos	Tiempo (min)	C _{A0} (g/L)	C _A (g/L)	ln C _A /C _{A0}	C _{A0} /C _A	ln C _A /C _{A0}		C _{A0} /C _A	
						Media	SD	Media	SD
1	10	0,5020	0,4028	-0,22	1,25	-0,23	0,01	1,26	0,01
1.2		0,5008	0,3930	-0,24	1,27				
2	20	0,4996	0,3184	-0,45	1,57	-0,44	0,01	1,56	0,01
2.2		0,4998	0,3242	-0,43	1,54				
3	30	0,5002	0,2611	-0,65	1,92	-0,66	0,01	1,94	0,02
3.2		0,5016	0,2557	-0,67	1,96				
4	60	0,5004	0,2328	-0,77	2,15	-0,74	0,02	2,11	0,04
4.2		0,5008	0,2428	-0,72	2,06				
5	90	0,5006	0,2282	-0,79	2,19	-0,82	0,04	2,28	0,09
5.2		0,5010	0,2118	-0,86	2,37				
6	120	0,5000	0,1980	-0,93	2,53	-0,94	0,02	2,57	0,04
6.2		0,5004	0,1920	-0,96	2,61				



Tabla A.6. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de primer orden a 105°C.

Experimento	Tiempo	C _{A0} (g/L)	ln C _{A0}	ln C _A	C _A (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD	Error SD (%)
1	10	0,4988	-0,6956	-0,7136	0,4899	1,78	1,78	8,85·10 ⁻¹⁸	4,96·10 ⁻¹⁴
1.2		0,4982	-0,6968	-0,7148	0,4893	1,78			
2	20	0,4990	-0,6951	-0,7311	0,4814	3,54	3,54	3,14·10 ⁻¹⁷	8,89·10 ⁻¹⁴
2.2		0,5018	-0,6896	-0,7256	0,4841	3,54			
3	30	0,5010	-0,6911	-0,7451	0,4747	5,26	5,26	4,91·10 ⁻¹⁸	9,33·10 ⁻¹⁵
3.2		0,5012	-0,6908	-0,7448	0,4749	5,26			
4	60	0,5018	-0,6896	-0,7976	0,4504	10,24	10,24	0	0
4.2		0,5006	-0,6919	-0,7999	0,4494	10,24			
5	90	0,4998	-0,6935	-0,8555	0,4251	14,96	14,96	4,39·10 ⁻¹⁷	2,93·10 ⁻¹⁴
5.2		0,4988	-0,6956	-0,8576	0,4242	14,96			
6	120	0,5000	-0,6931	-0,9091	0,4029	19,43	19,43	2,78·10 ⁻¹⁷	1,43·10 ⁻¹⁴
6.2		0,4996	-0,6939	-0,9099	0,4025	19,43			



Tabla A.7. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de primer orden a 135°C.

Experimento	Tiempo	C _{A0} (g/L)	ln C _{A0}	ln C _A	C _A (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD	Error SD (%)
1	10	0,5020	-0,6892	-0,7442	0,4751	5,35	5,35	9,02·10 ⁻¹⁷	1,69·10 ⁻¹³
1.2		0,5008	-0,6915	-0,7465	0,4740	5,35			
2	20	0,4996	-0,6939	-0,8039	0,4476	10,42	10,42	2,19·10 ⁻¹⁷	2,11·10 ⁻¹⁴
2.2		0,4998	-0,6935	-0,8035	0,4477	10,42			
3	30	0,5002	-0,6927	-0,8577	0,4241	15,21	15,21	1,96·10 ⁻¹⁷	1,29·10 ⁻¹⁴
3.2		0,5016	-0,6900	-0,8550	0,4253	15,21			
4	60	0,5004	-0,6923	-1,0223	0,3597	28,11	28,11	5,55·10 ⁻¹⁷	1,97·10 ⁻¹⁴
4.2		0,5008	-0,6915	-1,0215	0,3600	28,11			
5	90	0,5006	-0,6919	-1,1869	0,3052	39,04	39,04	3,93·10 ⁻¹⁷	1,01·10 ⁻¹⁴
5.2		0,5010	-0,6911	-1,1861	0,3054	39,04			
6	120	0,5000	-0,6931	-1,3531	0,2584	48,31	48,31	5,55·10 ⁻¹⁷	1,15·10 ⁻¹⁴
6.2		0,5004	-0,6923	-1,3523	0,2586	48,31			



Tabla A.8. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de segundo orden a 105°C.

Experimento	Tiempo	C_{A0} (g/L)	$1/C_{A0}$	C_A (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD	Error SD (%)
1	10	0,4988	2,0048	0,4936	1,04	1,04	$6,17 \cdot 10^{-6}$	0,06
1.2		0,4982	2,0072	0,4930	1,04			
2	20	0,4990	2,0040	0,4888	2,05	2,06	$5,64 \cdot 10^{-5}$	0,27
2.2		0,5018	1,9928	0,4914	2,06			
3	30	0,5010	1,9960	0,4857	3,06	3,06	$5,92 \cdot 10^{-6}$	0,02
3.2		0,5012	1,9952	0,4859	3,06			
4	60	0,5018	1,9928	0,4720	5,95	5,94	$6,69 \cdot 10^{-5}$	0,11
4.2		0,5006	1,9976	0,4709	5,93			
5	90	0,4998	2,0008	0,4567	8,63	8,62	$7,89 \cdot 10^{-5}$	0,09
5.2		0,4988	2,0048	0,4558	8,62			
6	120	0,5000	2,0000	0,4440	11,19	11,19	$3,98 \cdot 10^{-5}$	0,04
6.2		0,4996	2,0016	0,4437	11,18			



Tabla A.9. Cálculo de los porcentajes de degradación teóricos según una cinética de segundo orden a 135°C.

Experimento	Tiempo	C _{A0} (g/L)	1/C _{A0}	C _A (g/L)	Degradación (%)	Media degradación (%)	SD	Error SD (%)
1	10	0,5020	1,9920	0,4771	4,96	4,96	5,64·10 ⁻⁵	0,11
1.2		0,5008	1,9968	0,4760	4,95			
2	20	0,4996	2,0016	0,4526	9,41	9,42	1,71·10 ⁻⁵	0,02
2.2		0,4998	2,0008	0,4527	9,42			
3	30	0,5002	1,9992	0,4327	13,50	13,52	1,63·10 ⁻⁴	0,12
3.2		0,5016	1,9936	0,4337	13,53			
4	60	0,5004	1,9984	0,3813	23,79	23,80	7,25·10 ⁻⁵	0,03
4.2		0,5008	1,9968	0,3816	23,81			
5	90	0,5006	1,9976	0,3409	31,91	31,91	8,68·10 ⁻⁵	0,03
5.2		0,5010	1,9960	0,3411	31,92			
6	120	0,5000	2,0000	0,3079	38,42	38,43	9,46·10 ⁻⁵	0,02
6.2		0,5004	1,9984	0,3080	38,44			



8. Bibliografía

- [1] G. Cedeño, K. Crooks, M. Soto, N. Terán, y A. Walters, «CONCIENCIA AMBIENTAL FRENTE AL INADECUADO MANEJO DEL PLÁSTICO POR EL SER HUMANO», *Las Enfermeras Hoy*, vol. 1, n.º 2, Art. n.º 2, feb. 2022.
- [2] M. Ogonowski, Z. Gerdes, y E. Gorokhova, «What we know and what we think we know about microplastic effects – A critical perspective», *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, vol. 1, pp. 41-46, 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2017.09.001.
- [3] Z. Yao, H. J. Seong, y Y.-S. Jang, «Environmental toxicity and decomposition of polyethylene», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 242, p. 113933, 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113933.
- [4] «Plásticos - Situación en 2022», Plastics Europe, Enabling a sustainable future.
- [5] Mu. Ramkumar, K. Balasubramani, M. Santosh, y R. Nagarajan, «The plastisphere: A morphometric genetic classification of plastic pollutants in the natural environment», *Gondwana Res.*, vol. 108, pp. 4-12, ago. 2022, doi: 10.1016/j.gr.2021.07.004.
- [6] «The global threat from plastic pollution». Accedido: 16 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abg5433>
- [7] «Microplastics increase the marine production of particulate forms of organic matter - IOPscience». Accedido: 16 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/ab59ca/meta>
- [8] M. A. Browne, T. Galloway, y R. Thompson, «MICROPLASTIC--AN EMERGING CONTAMINANT OF POTENTIAL CONCERN? | Integrated Environmental Assessment & Management | EBSCOhost». Accedido: 19 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://openurl.ebsco.com/contentitem/doi:10.1002%2Fieam.5630030412?sid=ebsco:plink:crawler&id=ebsco:doi:10.1002%2Fieam.5630030412>
- [9] D. Sol, C. Solís-Balbín, A. Laca, A. Laca, y M. Díaz, «A standard analytical approach and establishing criteria for microplastic concentrations in wastewater, drinking water and



tap water», *Sci. Total Environ.*, vol. 899, p. 165356, 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.165356.

[10] P. Masiá *et al.*, «Bioremediation as a promising strategy for microplastics removal in wastewater treatment plants», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 156, p. 111252, 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111252.

[11] D. Sol, A. Laca, A. Laca, y M. Díaz, «Wastewater Treatment Approaches to Remove Microplastics: Microfibre incidence and fate», en *Polluting Textiles*, Routledge, 2022.

[12] Z. Long *et al.*, «Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China», *Water Res.*, vol. 155, pp. 255-265, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.02.028.

[13] Y. Liu *et al.*, «A systematic review of microplastics emissions in kitchens: Understanding the links with diseases in daily life», *Environ. Int.*, vol. 188, p. 108740, 2024, doi: 10.1016/j.envint.2024.108740.

[14] D. Sol *et al.*, «Contribution of household dishwashing to microplastic pollution», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, n.º 15, pp. 45140-45150, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-25433-7.

[15] D. Sol, A. Laca, A. Laca, y M. Díaz, «Approaching the environmental problem of microplastics: Importance of WWTP treatments», *Sci. Total Environ.*, vol. 740, p. 140016, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140016.

[16] Z. Zhang y Y. Chen, «Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review», *Chem. Eng. J.*, vol. 382, p. 122955, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122955.

[17] S. Franzellitti, L. Canesi, M. Auguste, R. H. G. R. Wathsala, y E. Fabbri, «Microplastic exposure and effects in aquatic organisms: A physiological perspective», *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 68, pp. 37-51, 2019, doi: 10.1016/j.etap.2019.03.009.



- [18] T. S. M. Amelia, W. M. A. W. M. Khalik, M. C. Ong, Y. T. Shao, H.-J. Pan, y K. Bhubalan, «Marine microplastics as vectors of major ocean pollutants and its hazards to the marine ecosystem and humans», *Prog. Earth Planet. Sci.*, vol. 8, n.º 1, p. 12, 2021, doi: 10.1186/s40645-020-00405-4.
- [19] N. H. Mohamed Nor, M. Kooi, N. J. Diepens, y A. A. Koelmans, «Lifetime Accumulation of Microplastic in Children and Adults», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, n.º 8, pp. 5084-5096, 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c07384.
- [20] Z. Yan, Y. Liu, T. Zhang, F. Zhang, H. Ren, y Y. Zhang, «Analysis of Microplastics in Human Feces Reveals a Correlation between Fecal Microplastics and Inflammatory Bowel Disease Status», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, n.º 1, pp. 414-421, 2022, doi: 10.1021/acs.est.1c03924.
- [21] S. Li, J. I. Keenan, I. C. Shaw, y F. A. Frizelle, «Could Microplastics Be a Driver for Early Onset Colorectal Cancer?», *Cancers*, vol. 15, n.º 13, p. 3323, 2023, doi: 10.3390/cancers15133323.
- [22] M. Cetin *et al.*, «Higher number of microplastics in tumoral colon tissues from patients with colorectal adenocarcinoma», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 21, n.º 2, pp. 639-646, 2023, doi: 10.1007/s10311-022-01560-4.
- [23] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, y M. H. Lamoree, «Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood», *Environ. Int.*, vol. 163, p. 107199, 2022, doi: 10.1016/j.envint.2022.107199.
- [24] A. Kaushik, A. Singh, V. Kumar Gupta, y Y. K. Mishra, «Nano/micro-plastic, an invisible threat getting into the brain», *Chemosphere*, vol. 361, p. 142380, 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.142380.
- [25] J. Codrington *et al.*, «Detection of microplastics in the human penis», *Int. J. Impot. Res.*, pp. 1-7, 2024, doi: 10.1038/s41443-024-00930-6.



- [26] S. D. Richardson y S. Y. Kimura, «Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues», *Anal. Chem.*, vol. 92, n.º 1, pp. 473-505, 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.9b05269.
- [27] «Microplastics in the seas | Science». Accedido: 17 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1254065>
- [28] S. Xu, J. Ma, R. Ji, K. Pan, y A.-J. Miao, «Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects», *Sci. Total Environ.*, vol. 703, p. 134699, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134699.
- [29] D. Xanthos y T. R. Walker, «International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 118, n.º 1, pp. 17-26, 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.048.
- [30] A. L. Andrady, «Microplastics in the marine environment», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, n.º 8, pp. 1596-1605, 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [31] F. SOMMER *et al.*, «Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment, Aerosol Air Waul. Res», vol. 18, 2028 2014.
- [32] Thomson RC, «Plastic debris in the marine environment: consequences and solutions.», 2006.
- [33] M. Kooi y A. A. Koelmans, «Simplifying Microplastic via Continuous Probability Distributions for Size, Shape, and Density», *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 6, n.º 9, pp. 551-557, 2019, doi: 10.1021/acs.estlett.9b00379.
- [34] C. Edo, M. González-Pleiter, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, y R. Rosal, «Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge», *Environ. Pollut.*, vol. 259, p. 113837, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113837.
- [35] J. M. Ríos, «The role of color in the intake of microplastic fragments by zebrafish (Danio rerio)», *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 38, 2022, doi: 10.20937/rica.54523.



- [36] D. Danso, J. Chow, y W. R. Streit, «Plastics: Environmental and Biotechnological Perspectives on Microbial Degradation», *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 85, n.º 19, pp. e01095-19, 2019, doi: 10.1128/AEM.01095-19.
- [37] M. Biswas y A. N. Bhaskarwar, «Utilization of Polyethylene and Polypropylene Wastes in Construction Materials: Conventional and Foam Concretes», en *From Waste to Wealth*, R. K. Arya, G. D. Verros, O. P. Verma, y C. M. Hussain, Eds., Singapore: Springer Nature, 2024, pp. 1251-1265. doi: 10.1007/978-981-99-7552-5_56.
- [38] «Polyethylene: Properties, Production and Applications». Accedido: 18 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9695646>
- [39] L. Canopoli, B. Fidalgo, F. Coulon, y S. T. Wagland, «Physico-chemical properties of excavated plastic from landfill mining and current recycling routes», *Waste Manag.*, vol. 76, pp. 55-67, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.043.
- [40] H. Ritchie, V. Samborska, y M. Roser, «Plastic Pollution», *Our World Data*, 2023, Accedido: 18 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
- [41] K. Ugwu, A. Herrera, y M. Gómez, «Microplastics in marine biota: A review», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 169, p. 112540, 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112540.
- [42] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, y L. C. de Santa Maria, «Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações», *Polímeros*, vol. 13, pp. 01-13, 2003, doi: 10.1590/S0104-14282003000100005.
- [43] N. P. Cheremisinoff, «P», en *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*, N. P. Cheremisinoff, Ed., Boston: Butterworth-Heinemann, 2001, pp. 200-255. doi: 10.1016/B978-0-08-050282-3.50021-4.
- [44] T. Stanton, M. Johnson, P. Nathanail, W. MacNaughtan, y R. L. Gomes, «Freshwater microplastic concentrations vary through both space and time», *Environ. Pollut.*, vol. Volume 263, Part B, 2020.



- [45] C. A. Choy *et al.*, «The vertical distribution and biological transport of marine microplastics across the epipelagic and mesopelagic water column», *Sci. Rep.*, vol. 9, n.º 1, p. 7843, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-44117-2.
- [46] ICCAS, «5 de junio: Día Mundial del Medioambiente». Accedido: 21 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://iccas.org.ar/es/actualidad/item/144-5-de-junio-dia-mundial-del-medioambiente>
- [47] M. Eriksen *et al.*, «Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea», *PLOS ONE*, vol. 9, n.º 12, p. e111913, 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0111913.
- [48] A. H. Abu-Hilal y T. H. Al-Najjar, «Plastic pellets on the beaches of the northern Gulf of Aqaba, Red Sea», *Aquat. Ecosyst. Health Manag.*, vol. 12, n.º 4, pp. 461-470, 2009, doi: 10.1080/14634980903361200.
- [49] J. M. Hipfner *et al.*, «Two forage fishes as potential conduits for the vertical transfer of microfibrils in Northeastern Pacific Ocean food webs», *Environ. Pollut.*, vol. 239, pp. 215-222, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.009.
- [50] A. G. M. Caron, C. R. Thomas, K. L. E. Berry, C. A. Motti, E. Ariel, y J. E. Brodie, «Ingestion of microplastic debris by green sea turtles (*Chelonia mydas*) in the Great Barrier Reef: Validation of a sequential extraction protocol», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, pp. 743-751, 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.062.
- [51] Y. Matsuguma *et al.*, «Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution», *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 73, n.º 2, pp. 230-239, 2017, doi: 10.1007/s00244-017-0414-9.
- [52] X. Chen, J. Zhuang, Q. Chen, L. Xu, X. Yue, y D. Qiao, «Polyvinyl chloride microplastics induced gut barrier dysfunction, microbiota dysbiosis and metabolism disorder in adult mice», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 241, p. 113809, 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113809.



- [53] K. Sun, Y. Song, F. He, M. Jing, J. Tang, y R. Liu, «A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics», *Sci. Total Environ.*, vol. 773, p. 145403, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145403.
- [54] P. He, L. Chen, L. Shao, H. Zhang, y F. Lü, «Municipal solid waste (MSW) landfill: A source of microplastics? -Evidence of microplastics in landfill leachate», *Water Res.*, vol. 159, pp. 38-45, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.04.060.
- [55] M. C. Rillig y A. Lehmann, «Microplastic in terrestrial ecosystems», *Science*, vol. 368, n.º 6498, pp. 1430-1431, 2020, doi: 10.1126/science.abb5979.
- [56] J.-J. Guo *et al.*, «Source, migration and toxicology of microplastics in soil», *Environ. Int.*, vol. 137, p. 105263, 2020, doi: 10.1016/j.envint.2019.105263.
- [57] Y. Zhang, S. Kang, S. Allen, D. Allen, T. Gao, y M. Sillanpää, «Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives», *Earth-Sci. Rev.*, vol. 203, p. 103118, 2020, doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103118.
- [58] Y.-B. Zhao, P.-P. Gao, y H.-G. Ni, «A Chemical Time Bomb: Future Risks of Microplastics», *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 230, n.º 11, p. 268, 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4320-9.
- [59] A. I. Osman *et al.*, «Microplastic sources, formation, toxicity and remediation: a review», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 21, n.º 4, pp. 2129-2169, 2023, doi: 10.1007/s10311-023-01593-3.
- [60] G. F. Schirinzi, I. Pérez-Pomeda, J. Sanchís, C. Rossini, M. Farré, y D. Barceló, «Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells», *Environ. Res.*, vol. 159, pp. 579-587, 2017, doi: 10.1016/j.envres.2017.08.043.
- [61] J. Li, K. Zhang, y H. Zhang, «Adsorption of antibiotics on microplastics», *Environ. Pollut.*, vol. 237, pp. 460-467, 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.02.050.



- [62] «Microplastics with adsorbed contaminants: Mechanisms and Treatment - ScienceDirect». Accedido: 20 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010021000214>
- [63] M. N. Issac y B. Kandasubramanian, «Effect of microplastics in water and aquatic systems», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, n.º 16, pp. 19544-19562, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-13184-2.
- [64] A. P. da Costa Araújo *et al.*, «How much are microplastics harmful to the health of amphibians? A study with pristine polyethylene microplastics and *Physalaemus cuvieri*», *J. Hazard. Mater.*, vol. 382, p. 121066, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121066.
- [65] M. Li, Y. Liu, G. Xu, Y. Wang, y Y. Yu, «Impacts of polyethylene microplastics on bioavailability and toxicity of metals in soil», *Sci. Total Environ.*, vol. 760, p. 144037, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144037.
- [66] H. Çobanoğlu, M. Belivermiş, E. Sıkdokur, Ö. Kılıç, y A. Çayır, «Genotoxic and cytotoxic effects of polyethylene microplastics on human peripheral blood lymphocytes», *Chemosphere*, vol. 272, p. 129805, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129805.
- [67] O. S. Alimi, J. Farner Budarz, L. M. Hernandez, y N. Tufenkji, «Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, n.º 4, pp. 1704-1724, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b05559.
- [68] E. D. Okoffo, S. O'Brien, J. W. O'Brien, B. J. Tschärke, y K. V. Thomas, «Wastewater treatment plants as a source of plastics in the environment: a review of occurrence, methods for identification, quantification and fate», *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 5, n.º 11, pp. 1908-1931, 2019, doi: 10.1039/C9EW00428A.
- [69] D. Eerkes-Medrano, R. C. Thompson, y D. C. Aldridge, «Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs», *Water Res.*, vol. 75, pp. 63-82, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.012.



- [70] J. Bayo, S. Olmos, y J. López-Castellanos, «Microplastics in an urban wastewater treatment plant: The influence of physicochemical parameters and environmental factors», *Chemosphere*, vol. 238, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124593.
- [71] K. T. Kim y S. Park, «Enhancing Microplastics Removal from Wastewater Using Electro-Coagulation and Granule-Activated Carbon with Thermal Regeneration», *Processes*, vol. 9, n.º 4, Art. n.º 4, 2021, doi: 10.3390/pr9040617.
- [72] S. Ziajahromi, P. A. Neale, L. Rintoul, y F. D. L. Leusch, «Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics», *Water Res.*, vol. 112, pp. 93-99, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.01.042.
- [73] W. Liu *et al.*, «A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms», *Environ. Int.*, vol. 146, p. 106277, 2021, doi: 10.1016/j.envint.2020.106277.
- [74] I. Ali *et al.*, «Micro- and nanoplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies – A critical review», *Chem. Eng. J.*, vol. 423, p. 130205, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130205.
- [75] S. Raju *et al.*, «Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant», *Water Res.*, vol. 173, p. 115549, 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115549.
- [76] M. Lares, M. C. Ncibi, M. Sillanpää, y M. Sillanpää, «Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology», *Water Res.*, vol. 133, pp. 236-246, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.01.049.
- [77] «Tratamientos para la eliminación de microplásticos en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas: microfibras», Interempresas. Accedido: 24 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.interempresas.net/Agua/Articulos/376370->



Tratamientos-eliminacion-microplasticos-Estaciones-Depuradoras-Aguas-Residuales-urbanas.html

[78] X. Liu, W. Yuan, M. Di, Z. Li, y J. Wang, «Transfer and fate of microplastics during the conventional activated sludge process in one wastewater treatment plant of China», *Chem. Eng. J.*, vol. 362, pp. 176-182, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.033.

[79] J. Talvitie, A. Mikola, A. Koistinen, y O. Setälä, «Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies», *Water Res.*, vol. 123, pp. 401-407, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.07.005.

[80] K. Conley, A. Clum, J. Deepe, H. Lane, y B. Beckingham, «Wastewater treatment plants as a source of microplastics to an urban estuary: Removal efficiencies and loading per capita over one year», *Water Res. X*, vol. 3, 2019, doi: 10.1016/j.wroa.2019.100030.

[81] A. M. Mahon *et al.*, «Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, n.º 2, pp. 810-818, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b04048.

[82] C. Casella, D. Sol, A. Laca, y M. Díaz, «Microplastics in Sewage Sludge: A review», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, n.º 23, pp. 63382-63415, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-27151-6.

[83] Q. Xu *et al.*, «Investigation of the microplastics profile in sludge from China's largest Water reclamation plant using a feasible isolation device», *J. Hazard. Mater.*, vol. 388, p. 122067, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122067.

[84] B. El Hayany *et al.*, «Microplastics from lagooning sludge to composts as revealed by fluorescent staining- image analysis, Raman spectroscopy and pyrolysis-GC/MS», *J. Environ. Manage.*, vol. 275, p. 111249, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111249.

[85] N. Mendoza Muñoz, «Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos», nov. 2018, Accedido: 22 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <http://zaloamati.azc.uam.mx//handle/11191/6723>



- [86] R. M. Blair, S. Waldron, V. R. Phoenix, y C. Gauchotte-Lindsay, «Microscopy and elemental analysis characterisation of microplastics in sediment of a freshwater urban river in Scotland, UK», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n.º 12, pp. 12491-12504, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04678-1.
- [87] B. Ma, W. Xue, C. Hu, H. Liu, J. Qu, y L. Li, «Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 359, pp. 159-167, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.155.
- [88] F. H. Saboor, S. Hadian-Ghazvini, y M. Torkashvand, «Microplastics in Aquatic Environments: Recent Advances in Separation Techniques», *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 66, n.º 2, Art. n.º 2, 2022, doi: 10.3311/PPch.18930.
- [89] M. Brebu, «Environmental Degradation of Plastic Composites with Natural Fillers— A Review», *Polymers*, vol. 12, n.º 1, Art. n.º 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010166.
- [90] M. E. Iñiguez, J. A. Conesa, y A. Fullana, «Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment», *Waste Manag.*, vol. 79, pp. 339-345, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.006.
- [91] L. Cai, J. Wang, J. Peng, Z. Wu, y X. Tan, «Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments», *Sci. Total Environ.*, vol. 628-629, pp. 740-747, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.079.
- [92] A. Fairbrother *et al.*, «Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, pp. 153-160, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.002.
- [93] A. Koriem, A. M. Ollick, y M. Elhadary, «The effect of artificial weathering and hardening on mechanical properties of HDPE with and without UV stabilizers», *Alex. Eng. J.*, vol. 60, n.º 4, pp. 4167-4175, 2021, doi: 10.1016/j.aej.2021.03.024.
- [94] T. P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, y F. R. Wurm, «Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, n.º 1, pp. 50-62, 2019, doi: 10.1002/anie.201805766.



- [95] A. Alassali, H. Moon, C. Picuno, R. S. A. Meyer, y K. Kuchta, «Assessment of polyethylene degradation after aging through anaerobic digestion and composting», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 158, pp. 14-25, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.014.
- [96] T. S. Hebner y M. A. Maurer-Jones, «Characterizing microplastic size and morphology of photodegraded polymers placed in simulated moving water conditions», *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 22, n.º 2, pp. 398-407, 2020, doi: 10.1039/C9EM00475K.
- [97] H. Wang, J. Zhu, Y. He, J. Wang, N. Zeng, y X. Zhan, «Photoaging process and mechanism of four commonly commercial microplastics», *J. Hazard. Mater.*, vol. 451, p. 131151, 2023, doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.131151.
- [98] M. Alexander, *Biodegradation and Bioremediation*. Gulf Professional Publishing, 1999.
- [99] Zeenat, A. Elahi, D. A. Bukhari, S. Shamim, y A. Rehman, «Plastics degradation by microbes: A sustainable approach», *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 33, n.º 6, p. 101538, 2021, doi: 10.1016/j.jksus.2021.101538.
- [100] S. Li *et al.*, «Recent advances in biodegradation of emerging contaminants - microplastics (MPs): Feasibility, mechanism, and future prospects», *Chemosphere*, vol. 331, p. 138776, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138776.
- [101] A. Rodríguez-Carreón, Y. Ortiz-Rivera, C. C. Hernández-Peña, y C. Figueroa, «Biodegradation of plastic foams by insect larvae: a sustainable strategy?», *TIP Rev. Espec. En Cienc. Quím.-Biológicas*, vol. 24, 2021, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2021.311.
- [102] H. Kundungal, M. Gangarapu, S. Sarangapani, A. Patchaiyappan, y S. P. Devipriya, «Efficient biodegradation of polyethylene (HDPE) waste by the plastic-eating lesser waxworm (*Achroia grisella*)», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n.º 18, pp. 18509-18519, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05038-9.
- [103] D. Amelia *et al.*, «Effect of advanced oxidation process for chemical structure changes of polyethylene microplastics», *Mater. Today Proc.*, vol. 52, pp. 2501-2504, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.10.438.



- [104] X. Zhang, T. Lin, y X. Wang, «Investigation of microplastics release behavior from ozone-exposed plastic pipe materials», *Environ. Pollut.*, vol. 296, p. 118758, 022, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118758.
- [105] L. Tian *et al.*, «Mineralisation of ¹⁴C-labelled polystyrene plastics by *Penicillium variable* after ozonation pre-treatment», *New Biotechnol.*, vol. 38, pp. 101-105, 2017, doi: 10.1016/j.nbt.2016.07.008.
- [106] S. A. Snyder, E. C. Wert, D. J. Rexing, R. E. Zegers, y D. D. Drury, «Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater», *Ozone Sci. Eng.*, vol. 28, n.º 6, pp. 445-460, 2006, doi: 10.1080/01919510601039726.
- [107] S. Ziembowicz y M. Kida, «The effect of water ozonation in the presence of microplastics on water quality and microplastics degradation», *Sci. Total Environ.*, vol. 929, p. 172595, 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.172595.
- [108] C. Solís-Balbín, D. Sol, A. Laca, A. Laca, y M. Díaz, «Destruction and entrainment of microplastics in ozonation and wet oxidation processes», *J. Water Process Eng.*, vol. 51, p. 103456, 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103456.
- [109] M. A. Aramendía *et al.*, «Effect of the redox treatment of Pt/TiO₂ system on its photocatalytic behaviour in the gas phase selective photooxidation of propan-2-ol», *Catal. Today*, vol. 128, n.º 3-4, pp. 235-244, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.07.009.
- [110] K. Nakata y A. Fujishima, «TiO₂ photocatalysis: Design and applications», *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, n.º 3, pp. 169-189, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [111] X. u Zhao, Z. Li, Y. Chen, L. Shi, y Y. Zhu, «Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation», *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 268, n.º 1, pp. 101-106, 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.012.
- [112] P. L. Corcoran, «Degradation of Microplastics in the Environment», en *Handbook of Microplastics in the Environment*, T. Rocha-Santos, M. F. Costa, y C. Mouneyrac, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 531-542. doi: 10.1007/978-3-030-39041-9_10.



- [113] M. E. Grigore, «Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers», *Recycling*, vol. 2, n.º 4, Art. n.º 4, 2017, doi: 10.3390/recycling2040024.
- [114] M. Pirsahab, H. Hossini, y P. Makhdoumi, «Review of microplastic occurrence and toxicological effects in marine environment: Experimental evidence of inflammation», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 142, pp. 1-14, 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.050.
- [115] J.-L. Hu *et al.*, «Analysis of microplastics released from plastic take-out food containers based on thermal properties and morphology study», *Food Addit. Contam. - Part A*, vol. 40, n.º 2, pp. 305-318, 2023, doi: 10.1080/19440049.2022.2157894.
- [116] D. Li *et al.*, «Microplastic release from the degradation of polypropylene feeding bottles during infant formula preparation», *Nat. Food*, vol. 1, n.º 11, pp. 746-754, 2020, doi: 10.1038/s43016-020-00171-y.
- [117] V. C. Shruti y G. Kutralam-Muniasamy, «Migration testing of microplastics in plastic food-contact materials: Release, characterization, pollution level, and influencing factors», *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 170, p. 117421, 2024, doi: 10.1016/j.trac.2023.117421.
- [118] L. M. Hernandez, J. Grant, P. S. Fard, J. M. Farner, y N. Tufenkji, «Analysis of ultraviolet and thermal degradations of four common microplastics and evidence of nanoparticle release», *J. Hazard. Mater. Lett.*, vol. 4, p. 100078, 2023, doi: 10.1016/j.hazl.2023.100078.
- [119] T. M. Karlsson, M. Hassellöv, y I. Jakubowicz, «Influence of thermooxidative degradation on the in situ fate of polyethylene in temperate coastal waters», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 135, pp. 187-194, 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.07.015.
- [120] P. R. Sutkar, R. D. Gadewar, y V. P. Dhulap, «Recent trends in degradation of microplastics in the environment: A state-of-the-art review», *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 11, p. 100343, 2023, doi: 10.1016/j.hazadv.2023.100343.
- [121] M. Kiendrebeogo, M. R. Karimi Estahbanati, A. Khosravanipour Mostafazadeh, P. Drogui, y R. D. Tyagi, «Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study



for polystyrene», *Environ. Pollut.*, vol. 269, p. 116168, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116168.

[122] F. Miao *et al.*, «Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode», *J. Hazard. Mater.*, vol. 399, p. 123023, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123023.

[123] M. Shen *et al.*, «Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process», *Chem. Eng. J.*, vol. 428, p. 131161, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131161.

[124] X. Wang, Y. Dai, Y. Li, y L. Yin, «Application of advanced oxidation processes for the removal of micro/nanoplastics from water: A review», *Chemosphere*, vol. 346, p. 140636, 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140636.

[125] V. Piazza, A. Uheida, C. Gambardella, F. Garaventa, M. Faimali, y J. Dutta, «Ecosafety Screening of Photo-Fenton Process for the Degradation of Microplastics in Water», *Front. Mar. Sci.*, vol. 8, 2022, doi: 10.3389/fmars.2021.791431.

[126] K. Hu *et al.*, «Degradation of Microplastics by a Thermal Fenton Reaction», *ACS EST Eng.*, vol. 2, n.º 1, pp. 110-120, 2022, doi: 10.1021/acsestengg.1c00323.

[127] «Polyolefins Plastics Europe», Plastics Europe. Accedido: 10 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://plasticseurope.org/plastics-explained/a-large-family/polyolefins-2/>

[128] Z. Ouyang *et al.*, «The aging behavior of polyvinyl chloride microplastics promoted by UV-activated persulfate process», *J. Hazard. Mater.*, vol. 424, p. 127461, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127461.

[129] L. Wang, H. Li, y J. Cai, «Degradation of microplastics during wet air oxidation treatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 474, p. 145653, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.145653.



- [130] A. Luqman *et al.*, «Microplastic Contamination in Human Stools, Foods, and Drinking Water Associated with Indonesian Coastal Population», *Environments*, vol. 8, n.º 12, Art. n.º 12, 2021, doi: 10.3390/environments8120138.
- [131] A. Menéndez-Manjón *et al.*, «Long-Term Occurrence and Fate of Microplastics in WWTPs: A Case Study in Southwest Europe», *Appl. Sci.*, vol. 12, n.º 4, Art. n.º 4, 2022, doi: 10.3390/app12042133.
- [132] P. L. M. J. H. Lawan *et al.*, «Microplastic Contamination in Shrimps from the Negombo Lagoon—Sri Lanka», *Water*, vol. 16, n.º 3, Art. n.º 3, 2024, doi: 10.3390/w16030447.
- [133] M. Cordova y A. Wahyudi, «MICROPLASTIC IN THE DEEP-SEA SEDIMENT OF SOUTHWESTERN SUMATRAN WATERS», *Mar. Res. Indones.*, vol. 41, pp. 27-36, 2016, doi: 10.14203/mri.v41i1.99.
- [134] B. A. Newrick, «Degradación de microplásticos procedentes de envases alimentarios mediante el empleo de microorganismos, Trabajo Fin de Máster, Universidad de Oviedo.» 2023.
- [135] H. S. Auta, C. U. Emenike, y S. H. Fauziah, «Screening of Bacillus strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation», *Environ. Pollut. Barking Essex 1987*, vol. 231, n.º Pt 2, pp. 1552-1559, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.09.043.
- [136] H. S. Auta, C. U. Emenike, B. Jayanthi, y S. H. Fauziah, «Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by Bacillus sp. and Rhodococcus sp. isolated from mangrove sediment | Request PDF», vol. 127, 2018, Accedido: 10 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.036>
- [137] M. Zarghami Qaretapeh, S. Kouchakipour, M. Hosseinzadeh, y K. Dashtian, «Cuttlefish Bone-Supported CoFe₂O₄ nanoparticles enhance persulfate Fenton-like process for the degradation of polystyrene nanoplastics», *Chem. Eng. J.*, vol. 490, p. 151833, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151833.



- [138] Y. C. Mayer, A. S. G. Ferrofino, E. C. Molinari, M. Leobono, R. M. Zacur Martínez, y D. R. Ercoli, «Biodegradabilidad de plásticos bajo condiciones de compostaje aeróbico», *Actas XIII Simp. Argent. Polímeros*, 2019, Accedido: 16 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/162710>
- [139] A. Naita Fernández, «Análisis de la eliminación de microplásticos en aguas residuales mediante procesos de tratamiento con carbón activo, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Oviedo.» 2022.
- [140] Y. Sakata, Md. A. Uddin, y A. Muto, «Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, n.º 1, pp. 135-155, 1999, doi: 10.1016/S0165-2370(99)00013-3.
- [141] T.-P. Vo, J. Rintala, L. Dai, W.-D. Oh, y C. He, «The role of ubiquitous metal ions in degradation of microplastics in hot-compressed water», *Water Res.*, vol. 245, p. 120672, 2023, doi: 10.1016/j.watres.2023.120672.
- [142] S. M. FakhreHoseini y M. Dastanian, «Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model», *J. Chem.*, vol. 2013, n.º 1, p. 487676, 2013, doi: 10.1155/2013/487676.
- [143] İ. Çit, A. Sinağ, T. Yumak, S. Uçar, Z. Mısırlıoğlu, y M. Canel, «Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET», *Polym. Bull.*, vol. 64, n.º 8, pp. 817-834, 2010, doi: 10.1007/s00289-009-0225-x.
- [144] L. Rodríguez-Luna, D. Bustos-Martínez, y E. Valenzuela, «Two-step pyrolysis for waste HDPE valorization», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 149, pp. 526-536, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.11.038.
- [145] M. del Remedio Hernández, Á. N. García, y A. Marcilla, «Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, n.º 2, pp. 272-281, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.03.009.



- [146] M. R. Jung *et al.*, «Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, pp. 704-716, 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.061.
- [147] P. Pagès, «Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques», en *Thermal analysis. Fundamentals and applications to material characterization, 2005*, ISBN 84-9749-100-9, págs. 121-140, Servizo de Publicacións, 2005, pp. 121-140. Accedido: 1 de julio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1986781>
- [148] R. S. Gomes, A. N. Fernandes, y W. R. Waldman, «How to Measure Polymer Degradation? An Analysis of Authors' Choices When Calculating the Carbonyl Index», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 58, n.º 17, pp. 7609-7616, 2024, doi: 10.1021/acs.est.3c10855.
- [149] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, y P. Purnell, «An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling», *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 179-199, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- [150] A. C. Jerdy *et al.*, «Impact of the presence of common polymer additives in thermal and catalytic polyethylene decomposition», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 325, p. 122348, 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122348.
- [151] G. Zhou *et al.*, «How many microplastics do we ingest when using disposable drink cups?», *J. Hazard. Mater.*, vol. 441, p. 129982, 2023, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129982.
- [152] G. Liu *et al.*, «Disposable plastic materials release microplastics and harmful substances in hot water», *Sci. Total Environ.*, vol. 818, p. 151685, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151685.
- [153] C. Jiang *et al.*, «Hydrothermal pretreatment reduced microplastics in sewage sludge as revealed by the combined micro-Fourier transform infrared (FTIR) and Raman imaging analysis», *Chem. Eng. J.*, vol. 450, p. 138163, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.138163.



- [154] Z. Xu y X. Bai, «Microplastic Degradation in Sewage Sludge by Hydrothermal Carbonization: Efficiency and Mechanisms», *Chemosphere*, vol. 297, p. 134203, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134203.
- [155] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Courier Corporation, 2012.
- [156] S. M. Al-Salem y P. Lettieri, «Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, n.º 12, pp. 1599-1606, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2010.03.012.
- [157] H. Li, O. Mašek, A. Harper, y R. Ocone, «Kinetic study of pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) waste at different bed thickness in a fixed bed reactor», *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 99, n.º 8, pp. 1733-1744, 2021, doi: 10.1002/cjce.24123.
- [158] «Red Eléctrica de España». Accedido: 4 de julio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.esios.ree.es/es/pvpc>
- [159] «Commission proposes rules for cleaner air and water», European Commission - European Commission. Accedido: 10 de julio de 2024. [En línea]. Disponible en: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_6278