



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Gandia

Adsorción de cobre sobre microplásticos presentes en
sistemas marinos

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Evaluación y Seguimiento Ambiental de
Ecosistemas Marinos y Costeros

AUTOR/A: Granero Mazon, Germán

Tutor/a: González Romero, Juan Andrés

Cotutor/a: Mengual Cuquerella, Jesús

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITÈCNICA SUPERIOR DE GANDIA

Máster en Eval. Amb. Ecosist. Marinos y costeros



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA
SUPERIOR DE GANDIA

“Adsorción de cobre sobre microplásticos presentes en sistemas marinos”

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Autor/a:

Germán Granero Mazón

Tutor/a:

Juan Andrés González Romero

Jesús Mengual Cuquerella

GANDIA, 2022

Resumen

Los microplásticos es un tema recurrente en nuestra actualidad debido a su gran uso y producción que ocasiona un incremento de residuos perjudiciales para los ecosistemas y para nuestra salud. Además, estos microplásticos pueden interactuar con ciertos contaminantes presentes en el agua como, entre otros, los metales pesados. Los metales pesados pueden provocar grandes efectos tóxicos en la biota marina y dada su retención se acumula a lo largo de la cadena trófica hasta llegar al ser humano. La presencia de microplásticos en el agua puede presentar afinidad con ciertos metales pesados como el cobre. Con la unión a los plásticos, aumenta su área de afección y su impacto en el medio. Así, en este trabajo se ha estudiado la capacidad de adsorción de cobre por parte de diferentes tipos de plásticos (PEAB, PEBD, PP y PVC) presentes en el agua marina. Se ha determinado, la capacidad máxima de adsorción y el coeficiente de reparto bajo diferentes condiciones químicas (concentración de cobre, salinidad y pH) tanto en agua de mar como en agua dulce, determinándose tanto el equilibrio de adsorción como el proceso cinético para los distintos tipos de plástico considerados. Además, se ha cuantificado la capacidad de desorción de cobre previamente adsorbido. Se ha observado que la capacidad de retención de cobre aumenta con la concentración inicial de cobre y la salinidad. Por último, se ha modelizado tanto el proceso cinético como el equilibrio de adsorción con diferentes modelos comúnmente utilizados en la literatura.

Palabras clave: *Adsorción; cobre; microplásticos; modelización; agua de mar*

Abstract

Microplastics is a recurring issue in our current times due to their large use and production, which causes an increase in waste that is harmful to ecosystems and to our health. In addition, these microplastics can interact with certain pollutants present in water such as, among others, heavy metals. Heavy metals can cause major toxic effects in marine biota and, given their retention, they accumulate along the food chain until they reach humans. The presence of microplastics in water can have an affinity for certain heavy metals such as copper. By binding to plastics, their area of affection and their impact on the environment increases. Thus, in this work the adsorption capacity of copper by different types of plastics (PEAB, LDPE, PP and PVC) present in seawater has been studied. The maximum adsorption capacity and the partition coefficient were determined under different chemical conditions (copper concentration, salinity and pH) in both seawater and freshwater, determining both the adsorption equilibrium and the kinetic process for the different types of plastic considered. In addition, the desorption capacity of previously adsorbed copper has been quantified. It has been observed that the copper retention capacity increases with the initial copper concentration and salinity. Finally, both the kinetic process and the adsorption equilibrium have been modeled with different models commonly used in the literature.

Key words: *Adsorption; copper; microplastics; modeling; seawater*

Agradecimientos

En primer lugar, debo agradecer a mi tutor Juan Andrés González Romero por haber atendido mis dudas y siempre haberme aconsejado y guiado. Finalmente, he de agradecer a Merce y a Santiago por la ayuda que me han dado en todo momento.

INDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Importancia de los plásticos.....	1
1.2. Tipos de plásticos.....	2
1.2.1. Polietileno Tereftalato (PET).....	3
1.2.2. Polietileno de alta densidad (PEAD).....	3
1.2.3. Policloruro de Vinilo (PVC).....	3
1.2.4. Polietileno de baja densidad (PEBD).....	4
1.2.5. Polipropileno (PP).....	4
1.2.6. Poliestireno (PS).....	4
1.2.7. Otros plásticos.....	5
1.3. Metales pesados en el medio marino.....	5
1.3.1. Efectos de la unión de los metales y el plástico.....	6
1.4. Mecanismos de adsorción.....	6
1.4.1. Adsorción física.....	6
1.4.2. Adsorción química.....	7
1.5. Modelización del proceso de adsorción.....	7
1.5.1. Modelización del equilibrio de adsorción.....	8
1.5.2. Modelización del proceso cinético.....	10
2. Objetivos.....	11
3. Metodología.....	12
3.1. Materiales.....	12
3.1.1. Agua.....	12
3.1.2. Microplásticos.....	13
3.1.3. Disoluciones de cobre.....	13
3.2. Metodología experimental.....	14
3.2.1. Procedimiento experimental.....	14
3.2.2. Técnicas de análisis.....	16
3.2.3. Tratamiento de los datos experimentales.....	19
3.3. Modelización.....	20
3.3.1. Calibración de los modelos.....	20
4. Resultados y discusión.....	22
4.1. Ensayos cinéticos.....	22
4.1.1. Influencia del tiempo de contacto.....	22
4.1.2. Influencia de la concentración de cobre.....	24
4.1.3. Influencia de la salinidad.....	26
4.2. Coeficiente de distribución o reparto.....	27

4.2.1.	Correlación entre el pH y el coeficiente de reparto.....	28
4.3.	Capacidad de liberación del cobre adsorbido (desorción).....	29
4.3.1.	Modelización en agua de mar.....	30
4.3.2.	Modelización en agua desionizada.....	32
4.4.	Ensayos de equilibrio de adsorción.....	34
4.4.1.	Modelización en agua de mar.....	34
4.4.2.	Modelización en agua desionizada.....	36
5.	Conclusión.....	39
6.	Bibliografía.....	40

INDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Evolución de la producción global del plástico. Fuente: Ritchie y Roser, (2020).....	1
Figura 2:	Clasificación de los tipos de plástico según su reciclaje. Fuente: Betancourt Justicia, (2020).....	2
Figura 3:	Molécula del plástico Polietileno Tereftalato (PET). Fuente: Lu et al., (2015).	3
Figura 4:	Molécula del plástico polietileno de alta densidad. Fuente: Sepe, (2021).....	3
Figura 5:	Molécula del plástico Policloruro de Vinilo (PVC). Fuente: Estrada, (2010)....	3
Figura 6:	Molécula del plástico Polietileno de baja densidad (PEBD). Fuente: Sepe, (2021).	4
Figura 7:	Molécula del plástico Polipropileno (PP). Fuente: Ramos et al., (2015).	4
Figura 8:	Molécula del plástico Poliestireno (PS). Fuente: Steinmetz, (2007).	4
Figura 9:	Adsorción física mediante fuerzas electrostáticas. Fuente: Tipos de adsorción, (2015).....	7
Figura 10:	Adsorción química entre el adsorbato y el adsorbente. Fuente: Tipos de adsorción, (2015).....	7
Figura 11:	Ecuaciones de los modelos de la isoterma de adsorción. Fuente: (Tractz et al., 2018).....	8
Figura 12:	Ejemplo del experimento de exposición de una serie.....	14
Figura 13:	Imagen del espectrofotómetro UV-1600PC. Fuente: Elaboración propia. ..	16
Figura 14:	Absorbancia a 484 nm en función de la concentración de cobre para agua dulce y marina.	17
Figura 15:	Fotografía del equipo de ión selectivo pH/ION 7320. Fuente: Elaboración propia.	18
Figura 16:	Recta de calibrado para la obtención de la concentración de cobre a partir de la ISE (mV). Fuente: Elaboración propia.	18
Figura 17:	Ejemplo de la utilización de la herramienta Solver en Excel. Fuente: Elaboración propia.....	21
Figura 18:	Gráfica de barras comparativa de la concentración final (mg/L) frente a al tiempo de exposición (h) para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.	22
Figura 19:	Eliminación (%) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L) para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.	24
Figura 20:	Eliminación (%) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L) para el agua desionizada. Fuente: Elaboración propia.....	25

Figura 21: Gráfica de barras comparativa de concentración final frente a la concentración para las tres disoluciones (1) agua de mar, (2) agua salobre, (3) agua desionizada. Fuente: Elaboración propia.	26
Figura 22: KD (L/Kg) en función de la concentración de cobre inicial (mg/L) y salinidad del agua para PEAD (a), PEBD (b), PP (c) y PVC (d).	27
Figura 23: KD (L/Kg) en función de la cantidad de cobre inicial (mg/L) para distintos tipos de plástico en agua dulce (a) y marina (b).	27
Figura 24: KD (L/kg) en función del pH final y la salinidad del agua para PEAD (a), PEBD (b), PP (c) y PVC (d).	28
Figura 25: Representación de la capacidad de adsorción (mg/g) después de la desorción frente a la concentración inicial de los diferentes plásticos (mg/L). Fuente: Elaboración propia.	29
Figura 26: Representación gráfica de la cinética de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo pseudo segundo y primer orden para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.	30
Figura 27: Representación gráfica de la cinética de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo pseudo segundo y primer orden. Fuente: Elaboración propia.	32
Figura 28: Representación gráfica del equilibrio de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo de Langmuir Y Freundlich. Fuente: Elaboración propia.	34
Figura 29: Representación gráfica del equilibrio de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo de Langmuir Y Freundlich. Fuente: Elaboración propia.	36

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tipos de agua utilizados para los diferentes ensayos según su salinidad.	12
Tabla 2: Concentraciones de cobre (mg/L) utilizadas en las diferentes disoluciones necesarias para los ensayos experimentales.	13
Tabla 3: Coeficientes necesarios para calcular la concentración de cobre a partir de su absorbancia. Fuente: Elaboración propia.	17
Tabla 4: Valores de la capacidad de adsorción de cada plástico según su concentración inicial.	29
Tabla 5: Parámetros de la cinética de adsorción del cobre en los microplásticos para el agua salada.	30
Tabla 6: Parámetros del modelo de pseudo segundo y primer orden realizado en otros estudios.	31
Tabla 7: Parámetros de la cinética de adsorción del cobre en los microplásticos para el agua desionizada.	32
Tabla 8: Parámetros del modelo de pseudo segundo y primer orden realizado en otros estudios.	33
Tabla 9: Parámetros del equilibrio de adsorción del cobre para los diferentes plásticos en agua salada.	34
Tabla 10: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich realizados en otros estudios.	35
Tabla 11: Parámetros del equilibrio de adsorción del cobre para los diferentes plásticos en agua desionizada.	36
Tabla 12: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich realizado en otros estudios.	37

TABLA DE ACRÓNIMOS

q	Capacidad de adsorción del soluto (mg/g)
q _{max}	Capacidad máxima de saturación (mg/g)
C _e	Concentración en fase acuosa tras el equilibrio (mg/L)
K _L	Constante de Langmuir (L/mg)
K _F	Constante de Freundlich ((mg/g)/(mg/L)) ⁿ
n	Constante adimensional de Freundlich
K ₁	Constante de primer orden (1/min)
K ₂	Constante de segundo orden (g/mg·min)
T	Tiempo transcurrido en el experimento (horas)
DIL	Factor de dilución calculado para cada tipo de ensayo
ABS	Valor de la absorbancia obtenida por el espectrofotómetro (abs)
a	Coefficiente para calcular la concentración de cobre
b	Coefficiente para calcular la concentración de cobre
c	Coefficiente para calcular la concentración de cobre
R	Relación de la masa de plástico con el volumen de la disolución (g/L)
KD	Coefficiente de reparto del cobre (L/kg)

1. Introducción

1.1. Importancia de los plásticos.

Hoy en día, los plásticos se han convertido en un material indispensable para nuestras vidas cotidianas debido a su fácil manejabilidad, bajo coste de producción y alta durabilidad (Wang *et al.*, 2022). Su aplicación abarca todos sectores tales como industriales, comerciales, medicinales, embalaje, automotrices, etc. (Godoy *et al.*, 2019 y Shen *et al.*, 2021). Debido a su gran uso y al aumento de la población y de las tecnologías, su producción ha aumentado exponencialmente desde la década de 1950, alcanzando una cantidad superior a 350 millones de toneladas en 2015 (Wang *et al.*, 2022; Godoy *et al.*, 2019; Gao *et al.*, 2019; Shen *et al.*, 2021) (Figura 1). Además, con el incremento de la producción del plástico junto con la mala gestión, la generación de desechos y residuos ha aumentado de la misma manera (Gao *et al.*, 2019). Cabe destacar que aproximadamente el 10 % de los residuos plásticos llegan a los océanos mediante la escorrentía superficial, por el viento o por los vertidos de aguas residuales antrópicos (Gao *et al.*, 2019 y Wang *et al.*, 2022). Es un tema importante a debido a que cada año se vierten más de 8 millones de toneladas de residuos a los océanos de los cuales el 80% son envases, por lo que los mayores contaminantes que están afectando a la biota mariana son los plásticos (Godoy *et al.*, 2019 y Shen *et al.*, 2021).

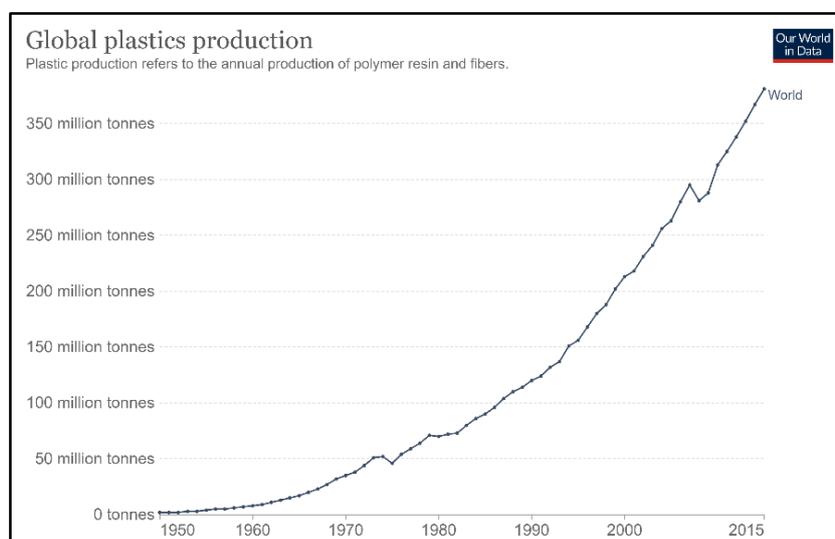


Figura 1: Evolución de la producción global del plástico. Fuente: Ritchie y Roser, (2020).

Con la llegada accidental de residuos plásticos al mar ha originado su acumulación debido a su densidad ligera y a su dureza lo que les confiere un transporte fácil y una resistencia a la biodegradación (Mendoza, 2018). Aunque presentan una gran defensa al envejecimiento por procesos biológicos, cuando son expuestos a radiaciones ultravioleta y la acción física de las corrientes marinas se degradan y se fragmentan en trozos más pequeños, llegando a alcanzar un tamaño menor a 5 mm (Mendoza, 2018). Estos fragmentos se les confiere el nombre de microplásticos (MP) y son transportados

con mayor facilidad en los océanos llegando a alcanzar áreas más extensas lo que aumenta su peligrosidad (Cutroneo *et al.*, 2020). La acumulación continua de MP en los océanos supone un riesgo para la biota marina provocando efectos perjudiciales cuando pasan a su tracto digestivo (Torres Bayona, 2016). Se ha demostrado que provocan asfixia, inanición, debilidad muscular y trastornos motrices (Wang *et al.*, 2022). Además, debido a su tamaño reducido, su alta hidrofobicidad, su gran superficie específica y a su gran tendencia a interactuar con los microbios, pueden adsorber con gran facilidad contaminantes tóxicos (Wang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021). Esta capacidad les confiere ser unos importantes transportadores de contaminantes en el sistema marino. Entonces los plásticos en el medio acuático suponen ser muchos más peligrosos debido a que los contaminantes adheridos a ellos pueden llevarlos a áreas mucho más extensas provocando una toxicidad compleja y ser transmitidos a lo largo de las cadenas alimentarias hasta llegar a nosotros (Godoy *et al.*, 2019).

1.2. Tipos de plásticos.

Los plásticos se pueden clasificar y diferenciar según sus usos. Los utilizados en las industrias se conocen como termoestables debido a que son rígidos y presentan una temperatura de fusión de más de 200 °C (Mendoza, 2018). A diferencia de los termoestables, existen los termoplásticos que no son tan rígidos y que a temperaturas relativamente altas son moldeables (Mendoza, 2018). La joya de la corona de los plásticos son los commodities, debido a que son los más utilizados y de aplicaciones domésticas (Mendoza, 2018). Se caracterizan por presentar materiales de bajo costo y de fácil fabricación. Estos plásticos se pueden clasificar con diferentes códigos del 1 al 7 (Figura 2).



Figura 2: Clasificación de los tipos de plástico según su reciclaje. Fuente: Betancourt Justicia, (2020)

1.2.1. Polietileno Tereftalato (PET).

El PET es utilizado en mayor medida para el sector alimentario. Es utilizado para la creación de botellas de plástico y es el plástico más utilizado a día de hoy (Betancourt Justicia, 2020). Es de color transparente y resistente e impermeable a los gases (Figura 3).

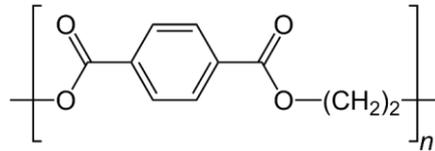


Figura 3: Molécula del plástico Polietileno Tereftalato (PET). Fuente: Lu et al., (2015).

1.2.2. Polietileno de alta densidad (PEAD).

Al principio, este plástico se utilizaba para la creación de algunas tuberías, pero en la actualidad se crean botellas de detergentes, persianas y utensilios domésticos con él (Betancourt Justicia, 2020). Presenta una buena rigidez y resistencia (Figura 4).

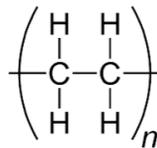


Figura 4: Molécula del plástico polietileno de alta densidad. Fuente: Sepe, (2021).

1.2.3. Policloruro de Vinilo (PVC).

Es uno de los plásticos más antiguos que existe. Se utiliza en envases no alimentarios como las tuberías, tubos, cables y mangueras. Es bastante resistente, rígido y presenta resistencia al calor (Figura 5) (Betancourt Justicia, 2020).

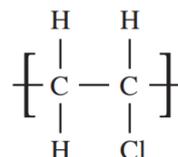


Figura 5: Molécula del plástico Policloruro de Vinilo (PVC). Fuente: Estrada, (2010).

1.2.4. Polietileno de baja densidad (PEBD).

Fue el primer polietileno creado. Este presenta una densidad inferior al primero por lo que es clasificado de manera diferente. Se utiliza para la fabricación de bolsas, juguetes y cubiertos. Es flexible, ligero y bastante resistente (Figura 6) (Betancourt Justicia, 2020).

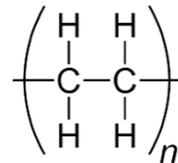


Figura 6: Molécula del plástico Polietileno de baja densidad (PEBD). Fuente: Sepe, (2021).

1.2.5. Polipropileno (PP).

Este material se descubrió al intentar convertir el propileno en gasolina. Se usa para la creación de tapones de botella, bolsas y recipientes de comida. Es bastante resistente a la temperatura (Figura 7) (Betancourt Justicia, 2020).

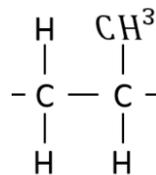


Figura 7: Molécula del plástico Polipropileno (PP). Fuente: Ramos et al., (2015).

1.2.6. Poliestireno (PS).

Este material fue descubierto por accidente al preparar una medicación. Se utiliza para la fabricación de envases, ganchos de ropa y aparatos electrónicos. Puede presentar diferentes características según sea expandido, de cristal o de alto impacto (Figura 8) (Betancourt Justicia, 2020).

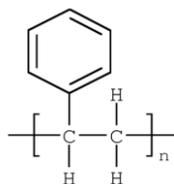


Figura 8: Molécula del plástico Poliestireno (PS). Fuente: Steinmetz, (2007).

1.2.7. Otros plásticos.

En este grupo aparecen todo tipo de plásticos que no se pueden clasificar con los diferentes tipos de plásticos anteriores, donde se recogen algunos como el nylon o el estireno. Este grupo es en mayor medida no reciclable al ser muy difícil su descomposición (Betancourt Justicia, 2020).

1.3. Metales pesados en el medio marino.

En el medio marino, los plásticos no son la única principal preocupación, sino que también son los metales pesados. Muchas actividades antrópicas, como las industriales, las agrícolas y la lixiviación minera suponen ser una entrada de metales pesados a los mares y océanos mediante los ríos, escorrentía superficial y aguas subterráneas (Yu *et al.*, 2022). La peligrosidad de los metales pesados recae en su resistencia a la biodegradación y a su dificultad en ser eliminados de los organismos (Yu *et al.*, 2022). Esto hace que se desestabilicen los ecosistemas debido a la bioacumulación en los tejidos y órganos de los organismos marinos llegando a concentraciones excesivas que afecten negativamente a la vida útil de ellos que incluso les provoque la muerte (Jaishankar *et al.*, 2014). Además, se pueden acumular a lo largo de la cadena alimentaria de los organismos marinos y llegar hasta nosotros en cantidades alarmantes, es lo que se le conoce como biomagnificación (Jaishankar *et al.*, 2014 y Yu *et al.*, 2022).

Algunos metales pesados como el arsénico pueden provocar carcinogénesis durante una exposición crónica (Jaishankar *et al.*, 2014). Otros como el mercurio produce efectos neurotóxicos que provocan cambios neurológicos y comportamientos adversos (Jaishankar *et al.*, 2014). El hierro cuando no se une a la proteína que generan una gran cantidad de radicales libres tóxicos para el organismo (Jaishankar *et al.*, 2014). Provoca efectos corrosivos en el tracto intestinal, daños en las mitocondrias y microsomas (Jaishankar *et al.*, 2014).

El cobre es uno de los metales pesados más comunes en los sistemas marinos debido al deterioro de los revestimientos antifouling presentes en embarcaciones donde su concentración aumenta cerca de costa concretamente en puertos (Wang *et al.*, 2022). Además, el cobre es uno de los metales más utilizados en la ganadería, en la industria química y en la farmacéutica (Liu *et al.*, 2007 y Wang *et al.*, 2020). Debido al uso constante de este metal, las concentraciones aumentan en el ambiente llegando a los océanos por escorrentía (Wang *et al.*, 2022). Igual que los diferentes metales pesados, el cobre puede acumularse en los organismos marinos y concentrarse continuamente llegando a afectar a los ecosistemas marinos (Mann *et al.*, 2002). Se ha visto que el cobre provoca estrés oxidativo en los organismos, retardo del crecimiento de las larvas, dificultades motoras e incluso la muerte (Mann *et al.*, 2002).

1.3.1. Efectos de la unión de los metales y el plástico.

Lo más importante es que el cobre y los MP pueden coexistir en el agua por lo que puede ser transportados con mayor facilidad (Wang *et al.*, 2022; Gao *et al.*, 2021b; Wang *et al.*, 2020; Godoy *et al.*, 2019; Purwiyanto *et al.*, 2020). Esta interacción hace que pueda afectar aún más su destino ambiental, disponibilidad y por lo tanto incrementa su peligrosidad y toxicidad en el medio marino (Wang *et al.*, 2020 y Vedolin *et al.*, 2018). Por lo tanto, resulta ser más difícil la evaluación de su futuro destino y los efectos que puedan afectar a las diferentes comunidades marinas (Wang *et al.*, 2020). Gracias a la acción de los plásticos se elevaría la presencia de estos contaminantes en el entorno humano por lo que resultaría mucho más fácil su exposición. Se ha visto en algunos estudios que una ingesta a largo plazo de estas partículas con metales pesados podría generar toxicidad crónica (Brennecke *et al.*, 2016). Además, se ha demostrado en algunos casos una elevada concentración de metales en plásticos en multitud de ambientes debido a su incorporación en la naturaleza o en el proceso de producción (Godoy *et al.*, 2019). Como consecuencia, sería muy oportuno y de gran importancia conocer el comportamiento que existe entre los plásticos y el cobre en el ambiente marino para poder elaborar medidas pertinentes para poder regular y minimizar los impactos que puedan generar.

1.4. Mecanismos de adsorción.

La adsorción es un proceso por el cual las moléculas de un compuesto en estado líquido o gaseoso se acumulan en la superficie de un cuerpo adsorbente (Garces y Coavas, 2012). Los materiales que se adhieren al adsorbente se denominan adsorbatos (Garces y Coavas, 2012). Por otro lado, la desorción es el caso contrario donde las moléculas son liberadas del adsorbente (Fernández, 2011). La cantidad del material adsorbido depende del nivel de adsorción y desorción del elemento y también del equilibrio de adsorción. El mecanismo de adsorción puede producirse por diferentes maneras que son la “adsorción física” y la “adsorción química” (Garces y Coavas, 2012). En la adsorción física, están implicadas las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals, mientras que en la adsorción química los enlaces químicos como los covalentes están implicados en la unión (Garces y Coavas, 2012).

1.4.1. Adsorción física.

Este tipo de adsorción presenta una unión más rápida que la química, pero mucho más lenta. En este proceso los iones del soluto se unen a la superficie del adsorbente debido a la atracción de la fuerza electrostática (Figura 9). Esta unión se origina al presentar cargas de signo contrario entre el soluto y el adsorbente (Fernández, 2011). La adsorción por las fuerzas de Van der Waal, a diferencia de la adsorción por la fuerza electrostática, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente y presenta movilidad en la interfase (Fernández, 2011).

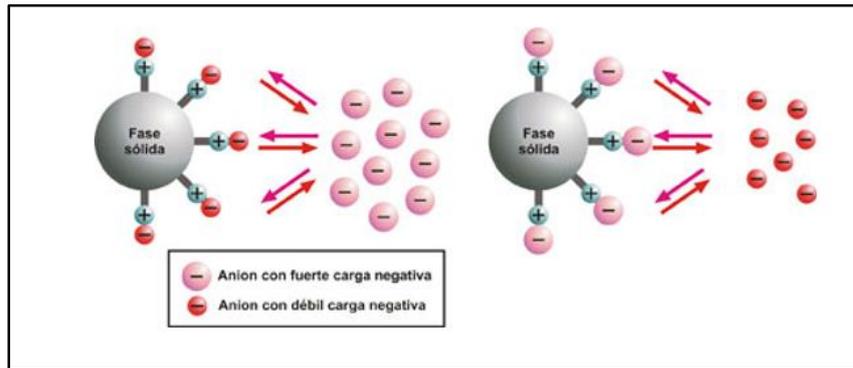


Figura 9: Adsorción física mediante fuerzas electrostáticas. Fuente: Tipos de adsorción, (2015).

1.4.2. Adsorción química.

Este proceso se origina cuando existe una interacción química entre el adsorbato y adsorbente. A diferencia de la adsorción física, esta interacción es más lenta pero mucho más fuerte (Figura 10). En esta adsorción, el adsorbato sufre una especie de transformación que modifica su naturaleza química y se origina una unión de gran fuerza (Fernández, 2011).

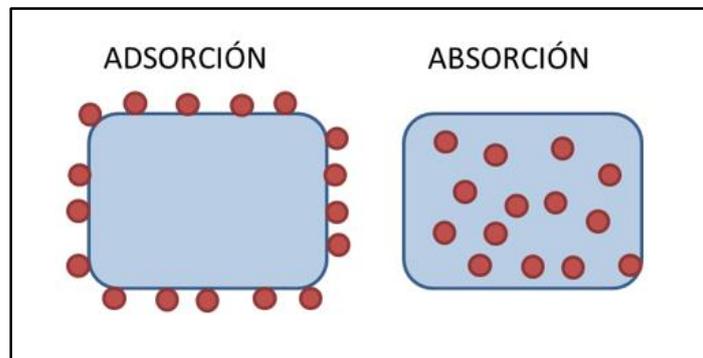


Figura 10: Adsorción química entre el adsorbato y el adsorbente. Fuente: Tipos de adsorción, (2015).

1.5. Modelización del proceso de adsorción.

A la hora de obtener los diferentes valores de adsorción presentes en la interacción entre los microplásticos y los metales pesados se utiliza la modelización del mecanismo de adsorción. Existen diferentes modelos encargados de obtener la capacidad de adsorción y el comportamiento de los diferentes plásticos con sus respectivos contaminantes. Los modelos de adsorción están divididos en dos grupos que

corresponden al equilibrio y a la cinética. Para el equilibrio existen diferentes modelos como el Langmuir, Freundlich, Hacskeylo y LeVan, BET-theory y Bubinin-Raduskevish. Por otro lado, para la cinética, los modelos existentes son el pseudo primer orden, pseudo segundo orden, difusión intraparticulada y Elovich (Largitte y Pasquier, 2016).

1.5.1. Modelización del equilibrio de adsorción.

Los modelos más utilizados e importantes son las isothermas de Langmuir y Freundlich (Figura 11). El modelo de Langmuir fue desarrollado por Irving Langmuir, que considera que los gases al ser adsorbidos por el sólido forman una capa monomolecular (Hermida, 2012). Langmuir relaciona la unión del material a la superficie del adsorbente con la concentración material en el medio en el que se encuentre. El modelo de Freundlich ha sido desarrollado por Erwin Finlay Freundlich, relaciona la concentración del soluto en la superficie del adsorbente con la concentración del soluto presente en el medio (Hermida, 2012).

Modelo de Isotherma	Ecuación	Ecuación lineal
Langmuir (1906)	$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_e}{q_m}$ (1)
Freundlich (1918)	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ (2)
Temkin (1941)	$q_e = \frac{RT}{b} K_t C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e$ (3)
Elovich (1962)	$\frac{q_e}{q_m} = K_c C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_c q_m) - \frac{q_e}{q_m}$ (4)

Figura 11: Ecuaciones de los modelos de la isoterma de adsorción. Fuente: (Tractz et al., 2018).

1.5.1.1. Modelo de adsorción lineal.

El modelo lineal es el ajuste frecuente para la determinación de los parámetros de la isoterma. Gracias a este modelo se pueden anticipar fácilmente los mecanismos de adsorción y las afinidades superficiales.

1.5.1.2. Coeficiente de reparto.

El coeficiente de reparto o también llamado coeficiente de partición (KD), es un parámetro de gran utilidad que nos permite obtener de manera cuantitativa la hidrofobicidad de una sustancia. Esto permite saber cómo será su comportamiento en la interacción de la unión de distintos cuerpos en diferentes fluidos (Fisioanatomía, s. f.). Es importante conocer el coeficiente de reparto de los adsorbatos para estudiar con mayor facilidad el nivel de solubilidad en un sistema formado por dos fases inmiscibles entre sí, como pueden ser el agua de mar y los microplásticos (Fisioanatomía, s. f. y Cardona, 2007).

El coeficiente de reparto KD se obtiene mediante la ecuación (1) que representa una relación entre la fase en solución del adsorbato y la fase sólida que lo adsorbe (Cardona, 2007):

$$KD = \frac{q_e \cdot 1000}{[Cu]_{fin}} \quad (1)$$

El coeficiente de reparto de este estudio KD (L/Kg) se obtiene a partir de la división entre la capacidad de adsorción q_e (mg/g), es decir la cantidad de cobre adsorbido por los plásticos y la concentración final de cobre [Cu]_{fin} (mg/L) presente en el agua después del ensayo de exposición.

1.5.1.3. Isoterma del Langmuir.

La ecuación de Langmuir presenta una ecuación (2) que relaciona la capacidad de adsorción del material a la superficie del adsorbente con la concentración del material presente en el medio.

$$q = \frac{C_e q_{max} K_L}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Donde la q (mg/g) es la capacidad de adsorción del soluto y q_{max} (mg/g), corresponde a la máxima capacidad de saturación. C_e (mg/L) es la concentración en fase acuosa tras el equilibrio y K_L (L/mg) corresponde a la constante de Langmuir.

1.5.1.4. Isoterma de Freundlich.

La isoterma de Freundlich cuya ecuación (3) es parecida a la del modelo de Langmuir debido a que relaciona la capacidad de adsorción con la cantidad de soluto en el medio.

$$q = K_F C_e^n \quad (3)$$

La variable q (mg/g) es la capacidad de adsorción, C_e (mg/L), corresponde a la concentración en fase acuosa tras el equilibrio. K_F ((mg/g) / (mg/L))ⁿ, es la constante de Freundlich y n es la constante adimensional de Freundlich.

1.5.2. Modelización del proceso cinético.

La modelización del proceso cinético nos proporciona información importante de la tasa de adsorción, la afinidad del adsorbente y de los diferentes mecanismos de intercambio de masas (Largitte y Pasquier, 2016). Existen tres etapas en un proceso de adsorción. En primer lugar, la transferencia de masa externa consiste en una transferencia del adsorbato de a la superficie externa del adsorbente. En segundo lugar, se produce la difusión interna del adsorbato donde el soluto se adhiere en los poros internos del adsorbente y, finalmente, la adsorción del adsorbato a los lugares activos del adsorbente (Wang y Guo, 2020).

Existen varios modelos cinéticos de adsorción, siendo los más utilizados el pseudo primer orden y pseudo segundo orden que están desarrollados para describir el proceso cinético de adsorción (Largitte y Pasquier, 2016).

1.5.2.1. Modelo de pseudo primer orden.

El modelo cinético de pseudo primer orden permite obtener el comportamiento de la velocidad de adsorción de los iones de los metales en un medio acuoso mediante la forma lineal con la ecuación (4):

$$q = q_{max}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Donde k_1 , corresponde a la constante de primer orden, q_{max} es la pendiente que se obtiene experimentalmente al representar el modelo lineal y pertenece a la capacidad de adsorción máxima y finalmente t corresponde al tiempo de cada punto obtenido.

1.5.2.2. Modelo de pseudo segundo orden.

El modelo cinético de pseudo segundo orden permite obtener el comportamiento de la velocidad de adsorción de los iones de los metales en un medio acuoso mediante la forma lineal de segundo orden con la siguiente ecuación (5):

$$q = \frac{(k_2 q_{max}^2)t}{1 + k_2 q_{max} t} \quad (5)$$

Donde K_2 , es la constante de segundo orden y q_{max} es la capacidad de adsorción máxima que se calcula exponencialmente mediante la representación del modelo lineal de la ecuación 5.

2. Objetivos

Debido a los impactos que conllevar la presencia de cobre en el medio ambiente y el importante papel que los microplásticos pueden ejercer como transportadores del mismo, resulta de gran importancia establecer el comportamiento químico existente entre los plásticos y el cobre en el ambiente marino.

En este sentido, el objetivo principal del presente trabajo es estudiar la capacidad de adsorción de cobre por parte de los plásticos presentes en el agua, tanto en condiciones de agua marina como de agua dulce.

Para poder alcanzar este objetivo principal, se han propuesto los siguientes objetivos secundarios:

- Estudiar la capacidad de adsorción de cobre sobre los plásticos en función del tipo de agua (salina y dulce) en el medio que se encuentren.
- Evaluar el efecto de la naturaleza del material de plástico.
- Evaluar el efecto de las condiciones químicas del sistema (concentración de cobre, salinidad y pH) sobre la capacidad de retención de cobre por parte de los plásticos.
- Determinar el efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de retención de cobre.
- Estudiar la capacidad de liberación del cobre previamente retenido por el plástico, caracterizando el proceso de desorción del cobre contenido.
- Modelizar los procesos cinéticos y de equilibrio con el fin de encontrar qué modelos reproducen mejor el comportamiento observado experimentalmente.

3. Metodología

En este capítulo, se describe los diferentes materiales y metodologías experimentales empleadas durante el desarrollo del presente estudio.

3.1. Materiales.

Entre los principales materiales empleados, se encuentran los distintos tipos de agua utilizados, así como los diferentes microplásticos.

3.1.1. Agua.

Para la obtención del agua de mar, se recolectó agua de mar en la zona del Puerto de Gandía (Tabla 1). En total se dispuso de 10 L de agua marina para poder disponer de un volumen suficiente para la realización de todo el trabajo. El agua de mar recogida se dejó reposar durante 24 horas y, posteriormente, se filtró mediante un sistema de filtrador a vacío. Para ello, se utilizó un filtro de 0,47 micras. El agua resultante fue almacenada para su futuro uso.

Por su parte, como agua dulce, se optó por utilizar un agua sintética. De este modo se pretende aislar las posibles interferencias de otros componentes presentes en el agua de origen natural, con el propósito de caracterizar la interacción entre el cobre y los plásticos. Para ello, se utilizó agua desionizada procedente del instrumento desionizador cargado con una tesina de intercambio. El equipo desionizador está conectado al agua corriente, permitiendo la eliminación de gran parte de las sustancias disueltas del agua.

Por último, en algunos de los ensayos se utilizó un agua preparada con una salinidad intermedia (agua salobre). Para la preparación del agua salobre, se mezcló el agua de mar con agua desionizada para conseguir una disolución de agua con un 10 % de agua de mar y 90 % de agua desionizada.

Tabla 1: Tipos de agua utilizados para los diferentes ensayos según su salinidad.

<i>Tipo de agua</i>	<i>Salinidad (psu)</i>	<i>pH</i>
<i>Agua de mar</i>	54	8,2
<i>Agua desionizada</i>	0,03	6,2
<i>Agua salobre</i>	6,18	6,3

3.1.2. Microplásticos.

En este trabajo, se seleccionaron 4 tipos de plásticos que fueron: polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de baja densidad (PEBD), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP). Para la obtención de los microplásticos se utilizó plástico “real” en lugar de esferas comerciales.

Para ello se recolectaron diferentes materiales constituidos por un único tipo de plástico. Entre ellos, tapones de botellas de agua (PEAD), cubiteras (PEBD), tubería (PVC) y vial de laboratorio (PP).

Para obtener del microplástico PEAD y PP, el material original fue lavado y troceado. Posteriormente se trituroó en húmedo usando una batidora doméstica y secado en estufa a 104 °C durante 24 horas. Posteriormente, se tamizó y recolectó la fracción entre 1 y 2 mm de tamaño para su uso en este trabajo, que corresponden con unas dimensiones aptas para los experimentos y consistentes con las empleadas por otros trabajos de la literatura (Mendoza, 2018; Gao *et al.*, 2019; Brennecke *et al.*, 2016). En el caso del PEBD y PVC, los materiales fueron lavados. No obstante, debido a la dificultad para su troceado, se optó por un proceso de limado. En este sentido, con la ayuda de una escofina de mediacaña de carpintero se pudo limar los diferentes plásticos con facilidad obteniendo trozos de pequeño tamaño. El material obtenido tras el limado fue tamizado y recolectada la fracción entre 1 y 2 mm. Una vez obtenidos los plásticos con el tamaño deseado, fueron almacenados para su posterior uso.

3.1.3. Disoluciones de cobre.

Para la obtención de las disoluciones de cobre que se utilizaron durante el trabajo, se utilizó el reactivo de cobre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Scharlau Chemie S.A., Spain) para la preparación de las diferentes concentraciones objetivo. En primer lugar, se preparó una disolución madre de cobre de 200 mg/L con agua desionizada. A partir de esta disolución se prepararon el resto de disoluciones, tanto con agua de mar como de agua desionizada. En la tabla 2 se muestra las diferentes disoluciones de cobre que fueron preparadas. Para ello, se utilizó matraces aforados de 250 ml donde se diluyó, con el tipo de agua correspondiente, una alícuota de la disolución madre.

Tabla 2: Concentraciones de cobre (mg/L) utilizadas en las diferentes disoluciones necesarias para los ensayos experimentales.

Agua desionizada	Agua salobre	Agua de mar
0,5	2	1
2,5		2,5
5		5
10		10
15		15
20		20

3.2. Metodología experimental.

A continuación, se describe las diferentes técnicas experimentales utilizadas en el trabajo, así como las técnicas analíticas empleadas para la determinación del cobre disuelto y los parámetros de calidad del agua como pH y salinidad.

3.2.1. Procedimiento experimental.

Para los ensayos de adsorción se preparó 50 mL de una disolución de cobre con la concentración deseada (Tabla 2), que se introdujeron en un matraz Erlenmeyer con tapón de 100 mL de capacidad. A continuación, con ayuda de una balanza de precisión (Sartorius BP310S Basic Plus Balance), se pesó la masa del plástico necesaria para mantener una relación solido-líquido de 1 g/L. Esta relación resulta similar a las empleadas en trabajos similares (Gao et al., 2021b) y resulta suficiente como para detectar los cambios en el cobre presente en la solución. A continuación, se introduce un imán agitador y se colocan en agitación a 180 rpm en una cámara de incubación con temperatura controlada de 20 °C. De este modo, se asegura que los plásticos queden sumergidos durante todo el proceso (Figura 12). Una vez finalizado el tiempo de contacto establecido en cada tipo de ensayo, se filtró una alícuota del líquido para proceder a la determinación del cobre remanente en solución tras el proceso. La cantidad de cobre retenida se obtuvo por diferencia entre la concentración inicial y final del proceso de contacto. El pH y la salinidad fueron determinados in-situ en el Erlenmeyer tras la finalización del proceso.

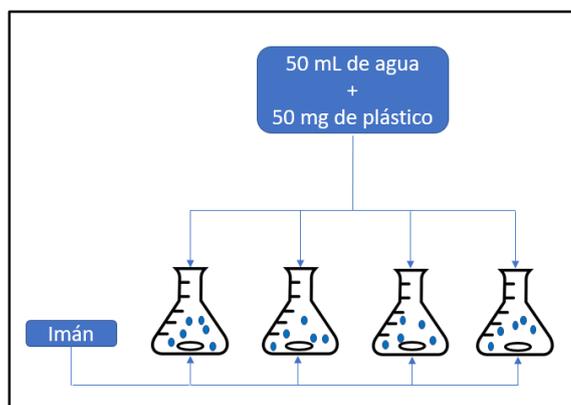


Figura 12: Ejemplo del experimento de exposición de una serie.

Para este trabajo se realizaron 3 tipos de ensayos, como son los experimentos de equilibrio, cinética y de desorción para responder a los objetivos del trabajo.

3.2.1.1. Ensayos cinéticos de adsorción.

Para los ensayos cinéticos, las muestras se dejaron en agitación durante 168 horas (una semana). Durante este tiempo, se siguió la evolución de la concentración de cobre durante el proceso de adsorción en diferentes instantes. En total, se tomaron 9 mediciones, correspondientes a los siguientes tiempos de 0,58; 1,33; 5,25; 20; 28,5; 45,5; 72; 144 y 168 horas. En este ensayo se empleó una concentración de 20 mg/L de cobre para todos los experimentos. El ensayo se realizó empleando dos tipos de agua (desionizada y agua de mar) y los 4 tipos de microplásticos preparados.

Para la determinación de cobre, ésta fue realizada inicialmente mediante el método de ion selectivo. No obstante, dado que la presencia elevada de cloruros constituía una interferencia que dificultaba la determinación de cobre en el agua salina, se utilizó el método fotométrico para este tipo de agua. No obstante, esta técnica fue empleada también con los ensayos realizados con agua destilada, no detectándose diferencias significativas entre ambas técnicas de determinación de cobre.

3.2.1.2. Ensayos de equilibrio de adsorción.

Para los ensayos correspondientes al equilibrio de adsorción, las muestras se dejaron en agitación durante 496 horas (4 días). En este experimento se utilizó tanto agua desionizada como agua de mar con sus correspondientes concentraciones (véase tabla 2). Al finalizar el tiempo de contacto, se determinó el cobre remanente en solución mediante el método fotométrico. Este método fue utilizado para ambos tipos de agua. En el caso de las muestras de agua marina, a continuación, se procedió a la determinación de la reversibilidad del proceso mediante la realización de un ensayo de desorción.

3.2.1.3. Ensayos de desorción.

Este ensayo se realizó después de finalizar con los experimentos de equilibrio. Únicamente fue realizado con las muestras de agua marina. Para ello, una vez finalizado el ensayo previo de adsorción, tal y como se ha descrito anteriormente, se filtró la muestra para separar el plástico presente. Para ello, se utilizó un sistema de filtración a vacío y un filtro de 0,47 micras. A continuación, se contactó de nuevo el plástico separado con agua de mar en ausencia de cobre (168 horas en contacto a 180 rpm). Tras la finalización del tiempo establecido, se determinó el cobre liberado por el plástico a la solución líquida mediante el método fotométrico.

3.2.2. Técnicas de análisis.

Para poder calcular el comportamiento del cobre en las diferentes disoluciones a lo largo de los experimentos, se realizó una serie de técnicas de análisis con el fin de calcular tanto la cantidad de cobre disuelto como el pH y la conductividad del agua. A continuación, se mostrarán los diferentes análisis de la concentración de cobre mediante el método del ion selectivo y fotométrico.

3.2.2.1. Análisis de cobre. Método fotométrico.

Para la determinación del cobre disuelto, se realizó una adaptación del método de Batocuproina (Greenberg, 1992) para poder trabajar con volúmenes más reducidos donde se realizó una serie de pasos para que el cobre tenga color para que lo pueda detectar el espectrofotómetro. Además, se comprobó su capacidad de utilización en agua salina.

Para el análisis de las muestras, en primer lugar, se inoculó 2,5 mL de agua de muestra en un tubo de ensayo, añadiéndose 0,05 mL de ácido clorhídrico. A continuación, se pipeteó 0,250 mL de cloruro de hidroxilamonio, 0,25 mL de citrato de sodio y, finalmente, 0,25 mL de disulfonato de batocuproina disódica. Tras cada adición, se agitó la muestra correctamente con un agitador de vórtice.

La presencia de cobre puede relacionarse con el cambio de color en la solución (color naranja) que puede ser detectado por el espectrofotómetro a una longitud de onda de 484 nm. Para ello se utilizó el espectrofotómetro UV-1600PC (VWR International, 2017) (Figura 13).

Cabe destacar que este método presenta una linealidad hasta una concentración máxima de 5 mg/L, por lo que cuando la lectura sobrepasa el valor de absorbancia correspondiente, se procedió a diluir las soluciones para obtener una muestra dentro del rango de medición. Con ayuda de Excel se obtiene una gráfica que relaciona la absorbancia con la concentración de cobre final, donde a partir de ella se consiguen los diferentes niveles de cobre presentes en los ensayos de adsorción (Figura 14).



Figura 13: Imagen del espectrofotómetro UV-1600PC. Fuente: Elaboración propia.

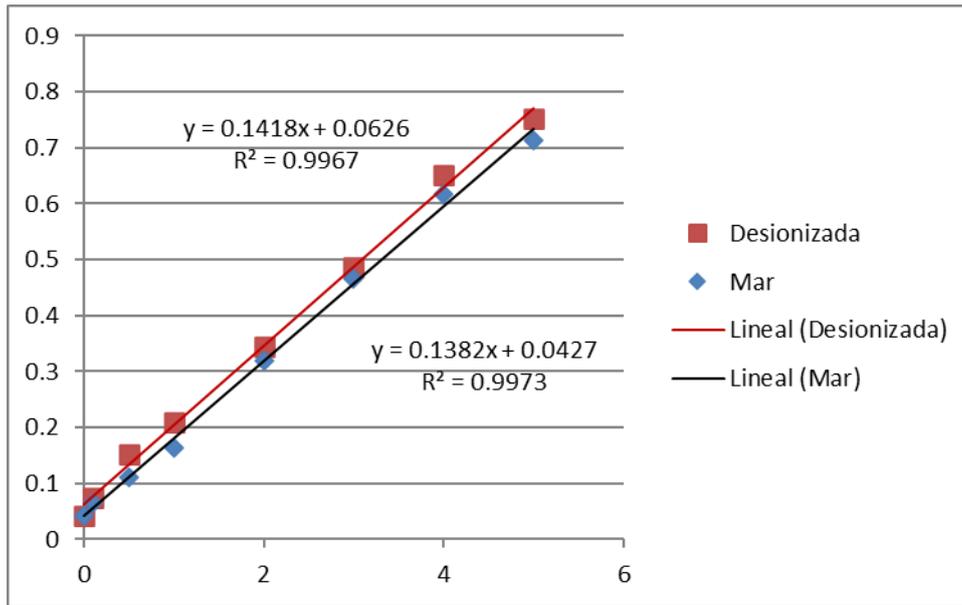


Figura 14: Absorbancia a 484 nm en función de la concentración de cobre para agua dulce y marina.

Tabla 3: Coeficientes necesarios para calcular la concentración de cobre a partir de su absorbancia. Fuente: Elaboración propia.

	a	b	c
Agua Mar	0.62869962	6.75835031	-0.25807286
Agua Des.	1.0664421	6.20013449	-0.34115533

Siendo la ecuación (6) utilizada para la obtención de la concentración del cobre:

$$[Cu] = DIL * (a*[ABS]^2 + b*[ABS] + c) \quad (6)$$

Donde el parámetro DIL, es el factor de dilución calculado para cada tipo de ensayo. Los valores a, b y c son los diferentes coeficientes (Tabla 3) para los dos tipos de agua y [ABS], el valor de la absorbancia obtenida por el espectrofotómetro.

3.2.2.2. Análisis de cobre. Método de ion selectivo.

Dado que en los ensayos cinéticos se trabajó con una concentración de cobre inicial más elevada, cuya determinación requería un alto factor de dilución al emplear el método fotométrico, se planteó la determinación de cobre por un método alternativo. En este sentido, se optó por utilizar un electrodo de ion selectivo capaz de operar en el rango de trabajo sin precisar dilución de las muestras. Para ello se realizó una puesta en marcha del equipo pH/ION 7320 (ProfiLab24, 2022) con una sonda con referencia interna, capaz de medir la señal de presencia de cobre disuelto en el rango 0.01-100 mg/L (Figura 15). Debido a que el electrolito del electrodo debía ser sustituido diariamente, para asegurar un mantenimiento adecuado del electrodo, se optó por

realizar una medición de patrones en cada una de las sesiones de trabajo para elaborar el calibrado de forma externa. En este sentido, se prepararon patrones de cobre de diferente concentración (0,01; 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50 mg/L) a partir del patrón de cobre comercial de 1000 mg/L.

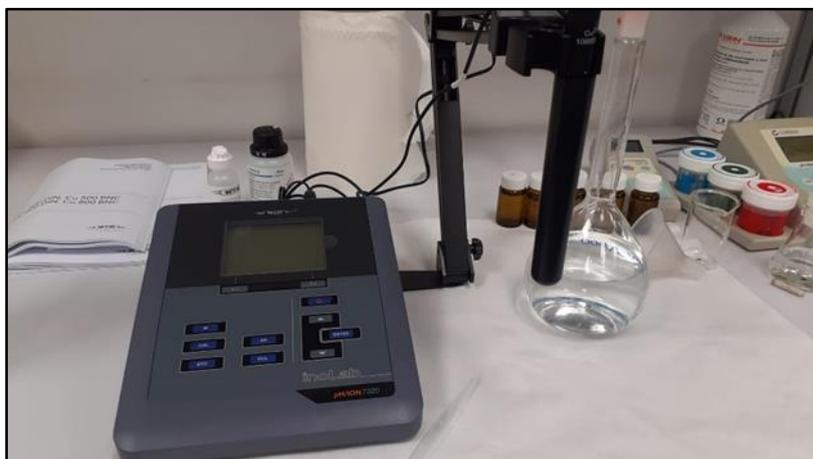


Figura 15: Fotografía del equipo de ión selectivo pH/ION 7320. Fuente: Elaboración propia.

Para cada patrón se midió la señal de la sonda ISE (mV). De este modo se realizó la curva de calibrado a partir de los datos obtenidos. No obstante, al considerar el rango completo de patrones, se observa una ligera pérdida de linealidad en los tramos extremos del intervalo. Por dicho motivo, se redujo el rango operativo al intervalo de patrones 0.1-20 mg/L para mejorar la linealidad del ajuste. En la Figura 16 se muestra la correlación obtenida para el rango total ensayado, así como la correlación en el rango de trabajo correspondiente a concentraciones de cobre entre 0.1 y 20 mg/L.

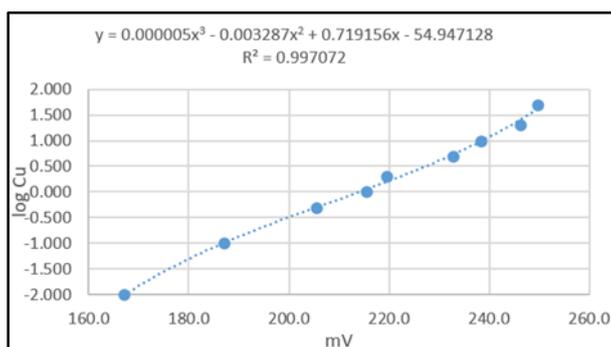


Figura 16: Recta de calibrado para la obtención de la concentración de cobre a partir de la ISE (mV). Fuente: Elaboración propia.

3.2.2.3. Determinación de pH y conductividad eléctrica.

Las muestras de los experimentos de equilibrio, de cinética y de desorción se analizaron aparte de su concentración de cobre, el pH y la conductividad mediante el aparato PH-meter BASIC 20+ (Crison instruments, S.A, Spain) y el conductímetro CM 35 (Crison instruments, S.A, Spain).

3.2.3. Tratamiento de los datos experimentales.

Las muestras analizadas fueron introducidas en Excel según el tiempo de exposición, tipo de sólido y concentración inicial. En el Excel se introdujo una serie de fórmulas para obtener la concentración del cobre real en mg/L a partir del mV y de las absorbancias para conseguir la cantidad de cobre adsorbido y el porcentaje de eliminación.

Una vez calculadas las diferentes concentraciones iniciales y finales del cobre en mg/L, se procedió a la obtención del coeficiente de adsorción q (mg/g) mediante la ecuación (8). Se utilizó las siguientes fórmulas para conseguir dicho coeficiente:

$$R = \frac{\text{masa del plástico}}{\text{volumen de disolución}} \quad (7)$$

$$q = \frac{[Cu]_{inicial} - [Cu]_{final}}{R} \quad (8)$$

Donde R (g/L) es la relación de la masa de plástico (g) con el volumen de la disolución (L) presente en la ecuación (7) y q (mg/g) la diferencia de concentración resultante del experimento (mg/L) entre la relación plástico/disolución.

$$KD = \frac{q_e 1000}{[Cu]_{final}} \quad (9)$$

KD (L/Kg) es el coeficiente de reparto del cobre obtenido mediante la ecuación (9) donde relaciona el equilibrio de adsorción con la cantidad de cobre final presente en el medio.

3.3. Modelización.

Tras la determinación de los resultados experimentales correspondientes a los ensayos cinéticos y de equilibrio, se procedió a su modelización en función del tipo de agua y plástico presente.

En relación a la modelización del proceso cinético, se propuso la utilización de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Se seleccionó estos modelos por ser los más ampliamente considerados en la literatura y por describir de una forma simple el proceso cinético de retención de cobre.

Con lo que respecta a la modelización del equilibrio, dado que los resultados experimentales sugerían un tipo no lineal de adsorción, se optó por emplear dos modelos de este tipo, como son las isothermas de Langmuir y Freundlich. Estos modelos son los más ampliamente empleados en la mayoría de trabajos.

3.3.1. Calibración de los modelos.

Para la determinación de los parámetros de cada modelo se utilizó la herramienta Solver proporcionada por el Excel. Para calcular los errores absolutos se realizó la diferencia entre la cantidad de cobre retenido (q) experimental y simulada por el modelo. Una vez obtenido los diferentes errores se calcula el error promedio mediante la media de los errores con la utilización de la ecuación (10).

$$Error\ promedio = \frac{\sum |Experimental - Simulado|}{n} \quad (10)$$

En la herramienta Solver, se seleccionó el promedio de los errores como celda objetivo y los valores de los parámetros del modelo como celdas de modificación de valores y el error promedio como función objetivo a minimizar (Figura 17). Como resultado, se obtuvo los valores de los parámetros que correspondían con el mínimo error promedio.

t	qe	q_TEO	error
35	1.4280636	0.8575674	0.5704961
80	1.5027982	1.5122997	0.0095015
315	2.2849367	2.2849298	6.947E-06
1200	2.6186993	2.3215383	0.297161
1710	2.4333823	2.3215386	0.1118437
2730	1.8385763	2.3215386	0.4829623
4320	2.3220641	2.3215386	0.0005255
8640	1.9875338	2.3215386	0.3340048
10080	2.2477987	2.3215386	0.0737399
		Error_prom	0.2089158
q	2.3215386		
k	0.0131736		

Parámetros de Solver

Establecer objetivo:

Para: Máx. Min. Valor de:

Cambiando las celdas de variables:

Sujeto a las restricciones:

Convertir variables sin restricciones en no negativas

Método de resolución: GRG Nonlinear

Método de resolución
 Seleccione el motor GRG Nonlinear para problemas de Solver no lineales suavizados. Seleccione el motor LP Simplex para problemas de Solver lineales, y seleccione el motor Evolutionary para problemas de Solver no suavizados.

Botones: Ayuda, Resolver, Cerrar

Figura 17: Ejemplo de la utilización de la herramienta Solver en Excel. Fuente: Elaboración propia.

4. Resultados y discusión

A continuación, se mostrará y discutirá los diferentes resultados obtenidos en el laboratorio para el estudio de la adsorción de cobre en microplásticos clasificados en 3 bloques diferentes según el tipo de ensayo (cinético, equilibrio, adsorción).

4.1. Ensayos cinéticos.

Con lo que respecta a los ensayos cinéticos, se ha estudiado la influencia del tiempo de contacto del cobre en los microplásticos además de su modelización para el agua de mar y el agua desionizada.

4.1.1. Influencia del tiempo de contacto.

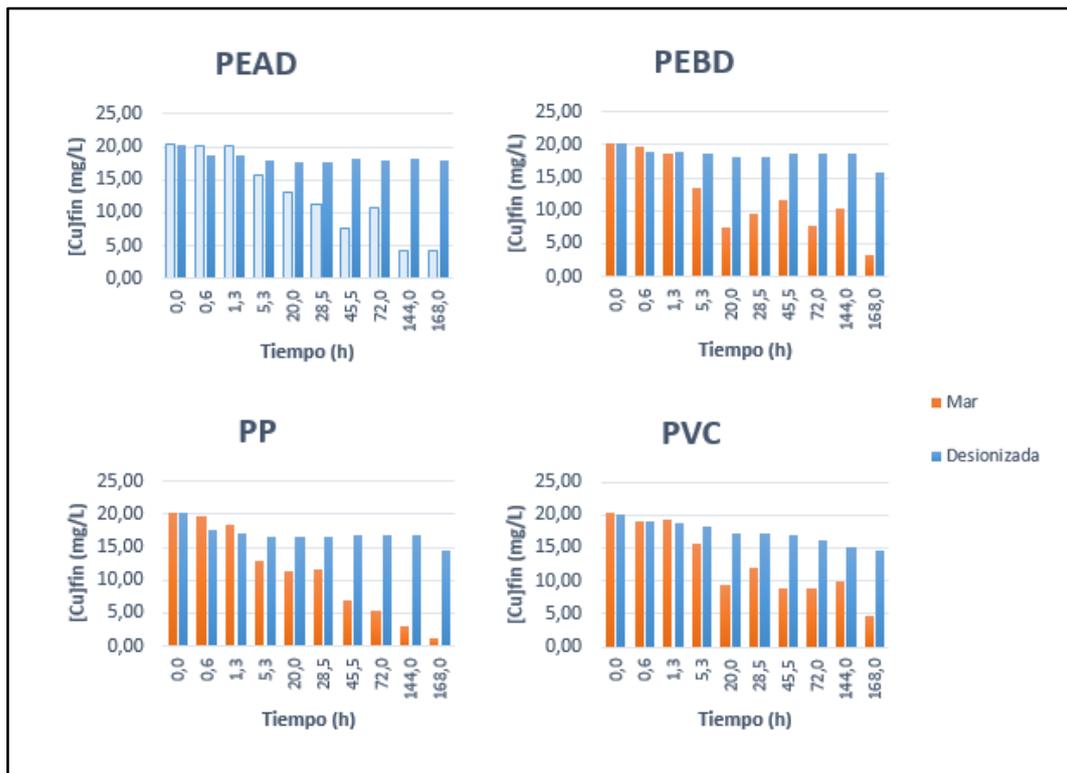


Figura 18: Gráfica de barras comparativa de la concentración final (mg/L) frente a al tiempo de exposición (h) para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.

Observando la influencia del tiempo en la adsorción del cobre para el agua de mar, se puede ver una clara tendencia de la reducción de concentración final del cobre a medida que aumenta el tiempo (Figura 18). Esta tendencia se aprecia para los 4 tipos de plástico (PEAD, PEBD, PP Y PVC). En general el plástico PEAD presenta menos adsorción que los demás plásticos seguido del PVC. El PEBD Y PP presentan los valores inferiores de concentración final por lo que la adsorción predomina más. En las primeras horas no se aprecia la reducción de cobre, pero es a partir del minuto 5,3 cuando se aprecia una reducción clara.

Como se ha observado en diferentes artículos, la concentración final del cobre disuelto en la disolución disminuye a medida que va pasando el tiempo. Cuanto mayor sea el tiempo de exposición, mayor será la adsorción (Ahechti *et al.*, 2020; Godoy *et al.*, 2019; Brennecke *et al.*, 2016). De esta manera podemos suponer que el tiempo es un factor determinante en la adsorción de cobre, provocando un aumento al incrementar el tiempo de exposición.

En cuanto al agua desionizada, la tendencia es mucho inferior y no se aprecia una reducción clara. Comparando todos los tiempos, se puede ver una eliminación de cobre en la hora 144 (Figura 13). El plástico PEAD parece tener la menor adsorción de cobre de los diferentes plásticos. Para este tipo de agua, la adsorción de cobre es bastante más reducida que para el agua de mar. EL plástico PP presenta la mayor adsorción de cobre debido a que en todos los tiempos presenta la menor concentración final. En general, se observa una reducción de la concentración de cobre en el agua desionizada según el tiempo de exposición. En artículos como el de Ahechti *et al.*, (2020), observaron una reducción del cobre donde se estabilizaba a partir de la hora 144 (día 3). Una tendencia parecida se observa en el estudio de Turner y Holmes, (2015), donde la concentración de cobre se reduce a medida que aumenta el tiempo, en este experimento la adsorción se estabiliza en el tiempo 144 horas. Sin embargo, en el estudio de Wang *et al.*, (2022), se aprecia una reducción de la concentración de cobre en el agua desionizada, pero se estabiliza en el minuto 100 min (4,16 horas). La concentración de cobre en la disolución se reduce con el tiempo de exposición de los plásticos hasta llegar a un equilibrio en el que alcanza una saturación de adsorción. La cantidad de cobre que se puede eliminar a lo largo del tiempo puede variar según el tipo de plástico utilizado, el tamaño de las partículas, el pH o la cantidad de concentración inicial de cobre (Gao *et al.*, 2021b). Además, no solo varía la cantidad, sino que también la saturación de adsorción de los plásticos. Así, si lo comparamos con el agua de mar, presenta una adsorción menor. Mientras, en otros artículos, la adsorción de cobre fue reducida por la acción de la salinidad siendo mayor en el agua destilada (Ahechti *et al.*, 2020 y Yang *et al.*, 2019). Se ha visto que la concentración de cloruro sódico en el agua de mar influye en la adsorción del cobre debido a que los iones de Cl^- compiten con los de Cu^{2+} disminuyendo su unión a los microplásticos y que, además, pueden formar complejos como CuCl_3^- (Gao *et al.*, 2021b). Finalmente, la mayor adsorción en el agua de mar podría darse con el aumento de pH por los diferentes iones disueltos en la disolución que provoca que aumente la unión a los plásticos o simplemente la existencia de precipitación del cobre.

4.1.2. Influencia de la concentración de cobre.

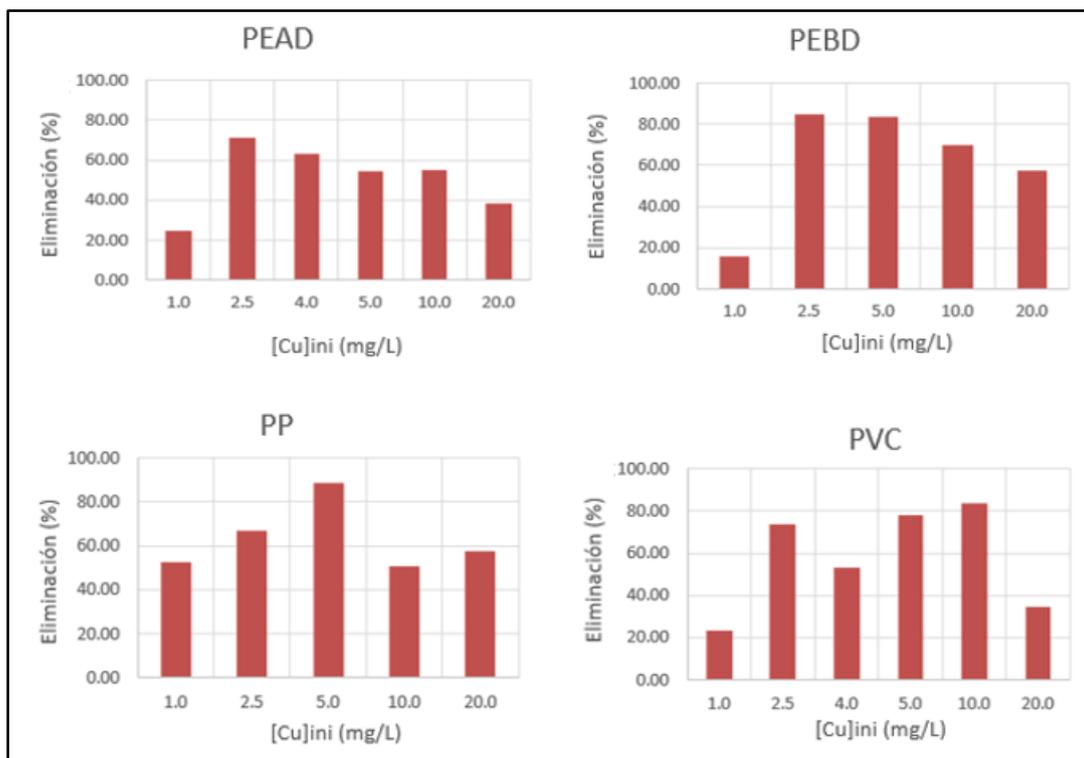


Figura 19: Eliminación (%) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L) para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.

Con lo que respecta a la influencia de la concentración de cobre en la adsorción para el agua de mar, no se observa una tendencia clara en la eliminación de cobre con respecto al aumento de concentración inicial (Figura 19). En la mayoría de casos, la concentración 1 (mg/L) presenta la menor eliminación en los plásticos. Seguidamente se observa un incremento de eliminación en la siguiente concentración (2,5 mg/L) y posteriormente una reducción de la eliminación a medida que aumenta la concentración para los plásticos PEAD y PEBD. Para el plástico PP, se aprecia un aumento de la eliminación hasta la concentración 5 mg/L y seguidamente las concentraciones 10 y 20 mg/L presentan eliminaciones reducidas. En cuanto al microplástico PVC, no se aprecia una tendencia ni de aumento, disminución o equilibrio. En otros estudios como el de Bao *et al.*, 2022 y el de Wang *et al.*, 2022, los resultados mostraban que la eliminación de cobre aumenta con la cantidad de cobre disuelto en el agua. Por lo general, los resultados de la tabla 14 muestran una reducción de la eliminación. La cantidad de eliminación de cobre puede variar entre plásticos, métodos de análisis e incluso con otros tipos de metales pesados (Gao *et al.*, 2021b).

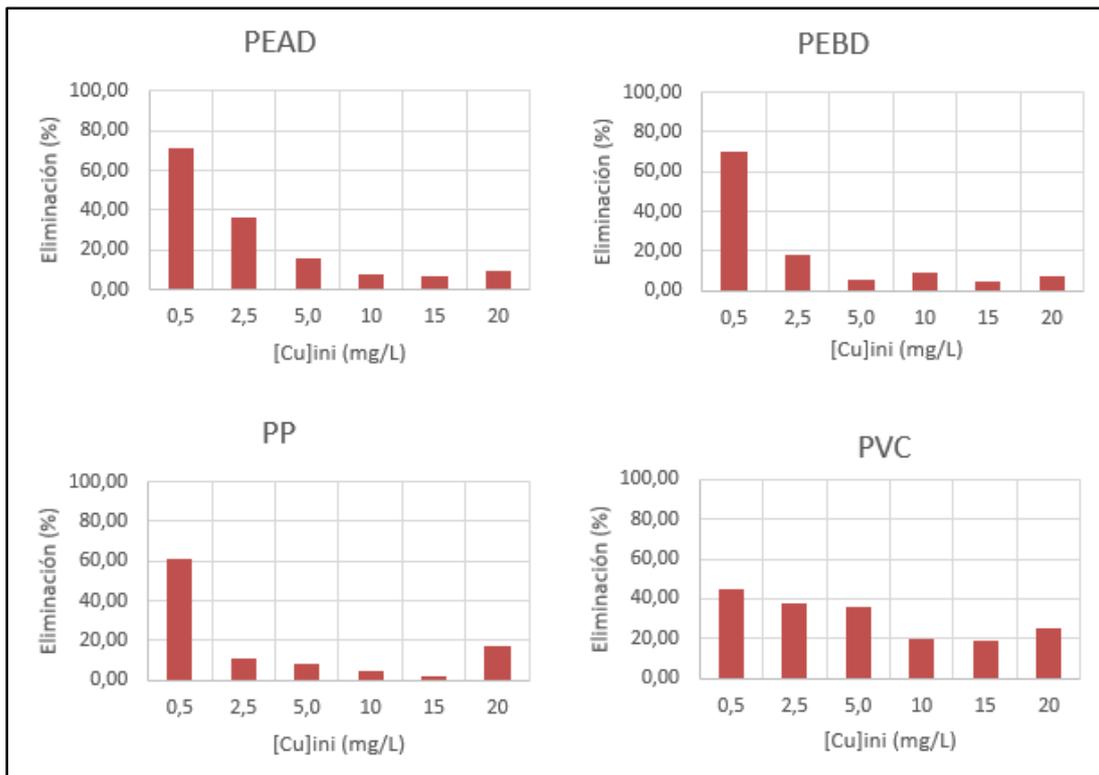


Figura 20: Eliminación (%) en función de la concentración inicial de cobre (mg/L) para el agua desionizada. Fuente: Elaboración propia.

En el agua desionizada, sí que se puede apreciar una tendencia de reducción de la eliminación con respecto al aumento de la concentración inicial de cobre. Comparando los plásticos, se observa que tanto el plástico PEAD, PEBD Y PP presentan una educación clara de la eliminación a partir de la concentración 0,5 mg/L (Figura 20). En todas las concentraciones, el plástico PVC y PEBD presentan las eliminaciones más reducidas. Donde se observan mayores diferencias es en la concentración más reducida (0,5 mg/L) siendo la eliminación más elevada. Como se ha visto en otros estudios, cuando se aumenta la concentración inicial, la adsorción de los plásticos aumenta (Wang *et al.*, 2022 y Bao *et al.*, 2022), sin embargo, tanto para el agua salada como para el agua desionizada el porcentaje de eliminación se reduce al aumentar la concentración.

4.1.3. Influencia de la salinidad.

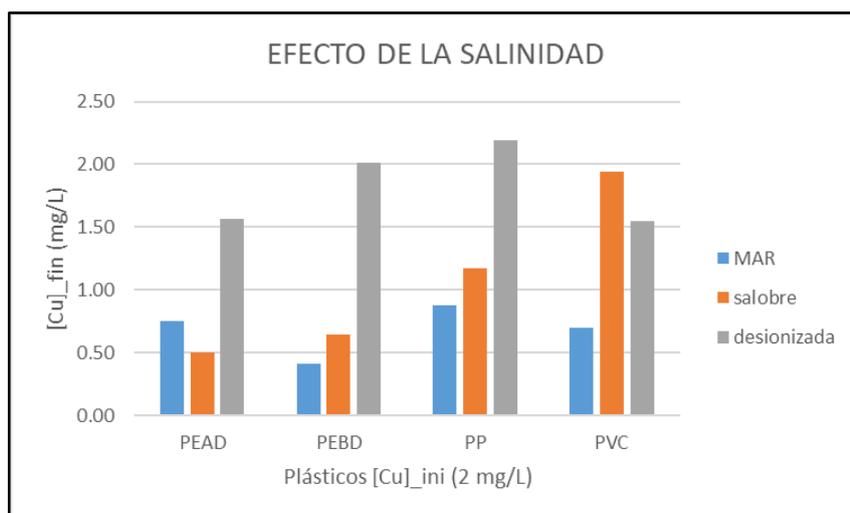


Figura 21: Gráfica de barras comparativa de concentración final frente a la concentración para las tres disoluciones (1) agua de mar, (2) agua salobre, (3) agua desionizada. Fuente: Elaboración propia.

Por lo que respecta a la influencia de la salinidad, se aprecia una clara tendencia en la concentración final del cobre entre los diferentes tipos de agua (Figura 21). La disolución de agua de mar presenta las concentraciones finales de cobre más bajas seguida del agua salobre. Se observa que, al aumentar la conductividad del agua, la adsorción de cobre en los microplásticos se incrementa. Sin embargo, en estudios anteriores observaron una reducción de la adsorción de cobre en concentraciones altas de salinidad (Yang *et al.*, 2019; Tang *et al.*, 2020; Ahechti *et al.*, 2020). Esta adsorción tan elevada en el agua de mar frente al agua desionizada podría deberse a un aumento del pH que provoque un aumento de la fuerza electrostática y por ende una mayor unión a los plásticos. Otro motivo podría deberse a la presencia de precipitación del cobre en el agua de mar.

4.2. Coeficiente de distribución o reparto.

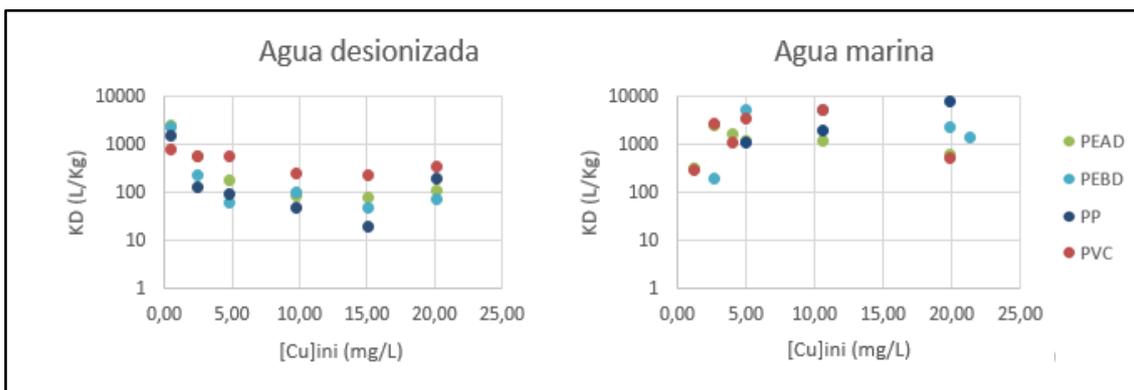


Figura 23: KD (L/Kg) en función de la cantidad de cobre inicial (mg/L) para distintos tipos de plástico en agua dulce (a) y marina (b).

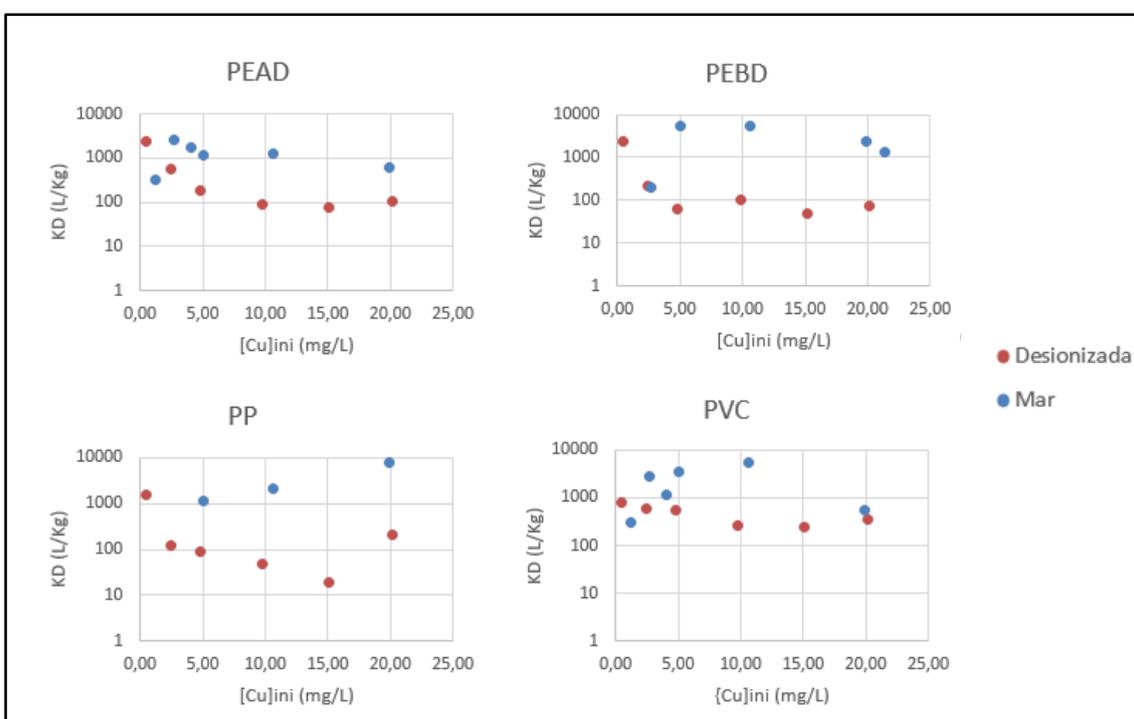


Figura 22: KD (L/Kg) en función de la concentración de cobre inicial (mg/L) y salinidad del agua para PEAD (a), PEBD (b), PP (c) y PVC (d).

El coeficiente de partición presenta diferentes tendencias entre el agua salada y el agua desionizada. Para el agua desionizada, se aprecia una reducción del coeficiente de reparto a medida que aumenta la concentración inicial, sin embargo, a partir de la concentración 10 (mg/L) se aprecia un ligero aumento (Figura 21 y Figura 22). Por otro lado, en el agua marina se observa un gran aumento en el coeficiente en concentraciones bajas y que a medida que se va incrementando la concentración inicial, el coeficiente de reparto va disminuyendo su valor (Figura 22). Tanto para el agua salada como para el agua desionizada, los diferentes microplásticos presentan valores y tendencias muy parecidas. En otros estudios como el de Zou et al., 2020, el plástico PVC presenta un coeficiente de partición medio de 1580 (L/Kg) siendo algo parecido al obtenido para el agua de mar. Por otro lado, el PEAD presenta un valor de 340 (L/Kg)

donde se asemeja más al obtenido para el agua desionizada y finalmente, el plástico PEBD que presenta un coeficiente de partición medio de 64 (L/Kg) que comparados a los obtenidos en este experimento resulta ser bastante inferior (Zou et al., 2020). Estas diferencias se pueden deber a la composición, el tamaño y la forma de los diferentes microplásticos (Andrady, 2017).

4.2.1. Correlación entre el pH y el coeficiente de reparto.

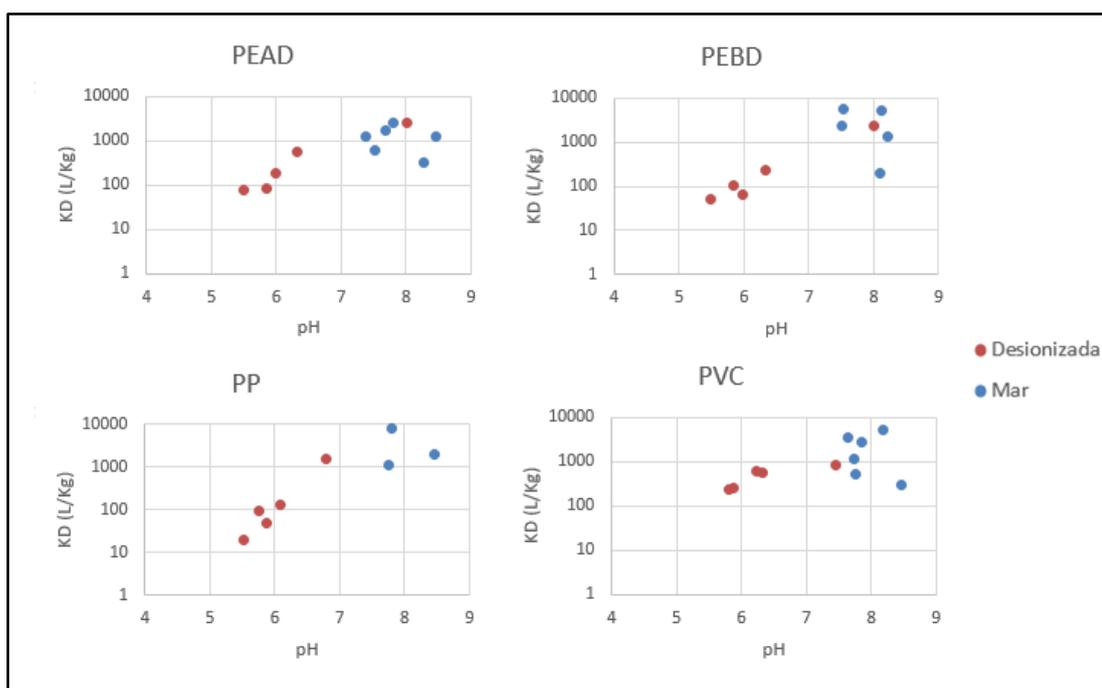


Figura 24: KD (L/kg) en función del pH final y la salinidad del agua para PEAD (a), PEBD (b), PP (c) y PVC (d).

Según la correlación entre el pH y el coeficiente de reparto, mientras, en el agua de mar, no se observa una tendencia clara en la adsorción de cobre, mientras que en el agua desionizada se ve claramente (Figura 24). Comparando las dos muestras de agua podemos apreciar un aumento del coeficiente de reparto a medida que aumenta el pH. En el agua de mar, presenta mayor pH y mayores coeficientes de reparto debido a la presencia de iones como el cloro y el sodio que le confiere al agua mayores pH. Por ello, a medida que aumenta el pH, el cobre presenta mayor afinidad con el plástico en el medio acuoso. En el agua desionizada comparada con la marina posee una mayor estabilidad en cuanto al coeficiente de reparto.

La influencia del pH está presente en la adsorción de cobre debido a que, al ser un contaminante catiónico, la unión con el plástico se incrementa al aumentar la fuerza electrostática producida por el pH (Gao *et al.*, 2021b y Wang *et al.*, 2020). Se ha visto que, con el aumento del pH, la adsorción del cobre es beneficiada (Zou *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Ahechti *et al.*, 2020). En nuestro caso ocurre dicha tendencia y que, en el estudio de Zou *et al.*, (2020), utilizaron rangos de pH de 3, 4,5 y de 6 y en entre la primera diferencia ya se apreciaba un claro aumento de adsorción. El pH en este experimento podría resultar ser un factor influyente y que, además, las demás variables

como la concentración o la salinidad podrían ser también determinantes en el comportamiento del cobre.

4.3. Capacidad de liberación del cobre adsorbido (desorción).

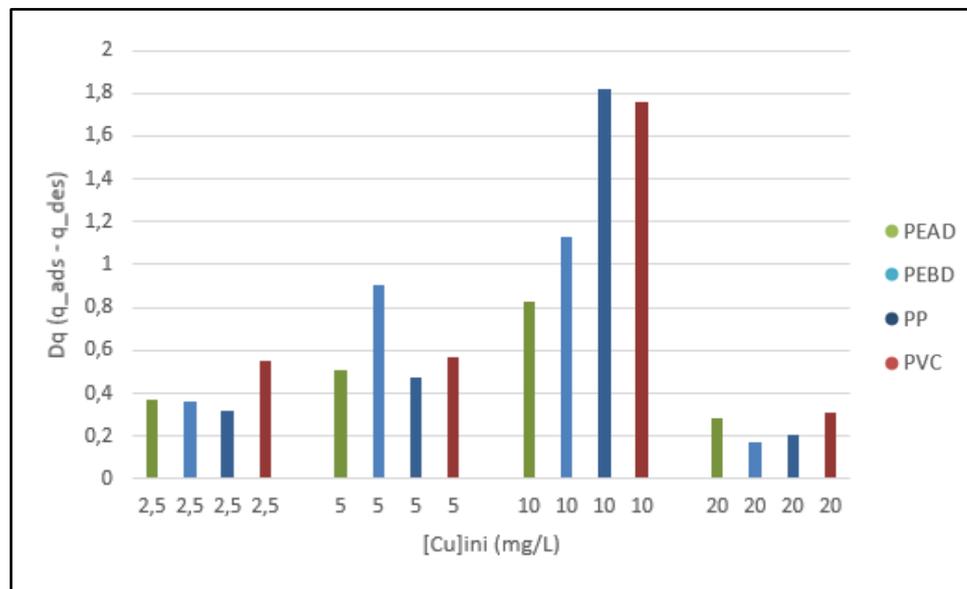


Figura 25: Representación de la capacidad de adsorción (mg/g) después de la desorción frente a la concentración inicial de los diferentes plásticos (mg/L). Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4: Valores de la capacidad de adsorción de cada plástico según su concentración inicial.

q (mg/g) TRAS LA ADSORCIÓN				
[Cu] (mg/L)	PEAD	PEBD	PP	PVC
2.5	0.369	0.902	0.472	0.569
5	0.507	0.362	0.321	0.548
10	0.825	1.126	1.819	1.762
20	0.287	0.170	0.204	0.307

Por otro lado, en el experimento de la desorción, se estudiaron los 4 plásticos para el agua de mar debido a que era la disolución donde más se absorbía el cobre en ellos. Observando los valores, no se aprecian muchas similitudes, la mayor desorción está para la concentración 10 mg/L y la menor en general está en la concentración 20 mg/L (Figura 25). Observando el plástico PEAD, se podría esperar que siga una tendencia a aumentar según la concentración, pero, no es así debido a que para la concentración de 10 mg/L la desorción es demasiado alta y posteriormente la concentración 20 muy baja. El plástico PP presenta las desorciones más bajas de los 4 plásticos y el PEAD es el que mayor desorción presenta (Tabla 4). En general, no se observa ninguna tendencia clara en la desorción frente a la concentración.

Observando los resultados, se puede apreciar una tendencia entre la capacidad de desorción y la concentración de cobre en la disolución. En los plásticos se observa una

tendencia de aumento de la desorción con el incremento de la concentración, sin embargo, al alcanzar la concentración más elevada la desorción se reduce drásticamente. La concentración de 10mg/L presenta una desorción bastante elevada comparada con las demás concentraciones para todos los plásticos. Con estos datos, se podría suponer que la desorción depende de la concentración si suponemos que los datos obtenidos para la concentración 20 mg/L son erróneos o que se alcance un límite. En el estudio de Zhang *et al.*, 2020, estudiaron el comportamiento de la capacidad de desorción diferentes microplásticos con el metal cadmio y obtuvieron en todos los casos que a medida aumentaba la concentración también lo hacía la desorción. Además, en el estudio de Wang *et al.*, (2021), se observó una tendencia parecida para el plástico PE donde aumentaba la desorción a medida que se elevaba la concentración de cobre. La desorción puede variar por muchos motivos como el tipo de disolución o el tipo de microplástico, no obstante, también se ha visto que en los plásticos envejecidos presentan menor desorción que los plásticos jóvenes (Fan *et al.*, 2021b). Como conclusión, la desorción puede aumentar con el incremento de la concentración inicial.

4.3.1. Modelización en agua de mar.

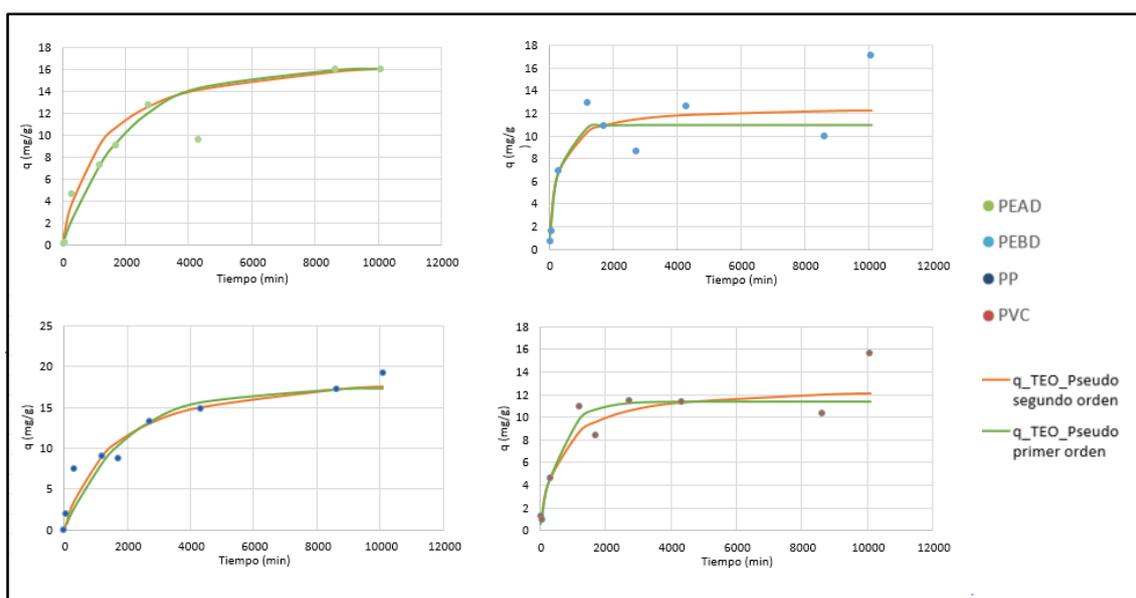


Figura 26: Representación gráfica de la cinética de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo pseudo segundo y primer orden para el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.

Por un lado, en la cinética en la disolución de agua salada, los datos obtenidos en los dos modelos tanto en pseudo segundo orden y en el pseudo primer orden muestra que el plástico con mayor capacidad de adsorción de cobre es el polipropileno (PP) que presenta una q_{max} de 20,32 mg/g y 17,43 mg/g respectivamente (Tabla 5). Los plásticos muestran unas cinéticas bastante elevadas $PP > PEAD > PVC > PEBD$. La cinética de adsorción de cobre para los 4 plásticos fue mayor que en el modelo de pseudo segundo orden que en el pseudo primer orden. Ambos modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales, no obstante, el modelo pseudo primer orden es ligeramente mejor en el ajuste dado que la mayoría de los R^2 presentes en los plásticos son ligeramente

más elevados. Observando las representaciones gráficas de los coeficientes de adsorción experimentales y teóricos frente al tiempo (min) en los 2 modelos, podemos apreciar una gran similitud en la tendencia de las rectas (Figura 26). En el caso de los plásticos PVC y PEBD, su capacidad de adsorción de los plásticos tiende a estabilizarse a partir de los tiempos 1500-2000 minutos (25- 33 horas) por lo que son los plásticos con menor adsorción del experimento. Por otro lado, los plásticos PP y PEAD que presentan una capacidad mucho mayor, su q_{max} empieza a estabilizarse a partir de los 10000 minutos de exposición que son aproximadamente 3 días.

Tabla 6: Parámetros del modelo de pseudo segundo y primer orden realizado en otros estudios..

PLÁSTICO	PSEUDO SEGUNDO ORDEN		PSEUDO PRIMER ORDEN		
	q_{max} (mg/g)	K_2 ((g/mg·min))	q_{max} (mg/g)	k_1 (1/min)	Autores
PVC	0,33	2,33	-	-	Gao <i>et al.</i> , 2021a
PEBD	0,073	0,001	0.073	0,001	Mendoza, 2018
PS; PET	0,126; 0,130	0,477; 0,464	0,116; 0,120	0,044; 0,044	Wang <i>et al.</i> , 2022

Por otro lado, los plásticos del agua salada presentan una gran capacidad de adsorción con respecto a otros plásticos estudiados en diferentes artículos (Tabla 6). Por ejemplo, en el artículo de Gao *et al.*, 2021a, obtuvo una q_{max} en el modelo de pseudo segundo orden de 0,33 mg/g para el plástico PVC que comparado con respecto al de este trabajo es bastante inferior. También ocurre para el PEBD donde en el estudio de (Mendoza, 2018) obtiene un valor de q_{max} de 0,073 mg/g. Además, en estudios de otros microplásticos en agua de mar como en el caso del Poliestireno (PS) y del tereftalato de polietileno (PET), obtuvieron valores de 0,126 mg/g y 0,130 mg/g respectivamente de su capacidad máxima de adsorción para el modelo pseudo segundo orden (Wang *et al.*, 2022). Además, los modelos de pseudo primer orden de los artículos de Wang *et al.*, 2022 y Mendoza, 2018 presentan una capacidad máxima de adsorción inferior al del modelo de segundo orden (Tabla 6).

Esta gran diferencia en el gran valor obtenido de la capacidad máxima de adsorción del cobre puede ser debida a los diferentes factores mencionados anteriormente. Uno de los factores que pueden influir en la adsorción es el tamaño y forma de los microplásticos debido a que en los artículos comparados el tamaño era de 25-180 μm a diferencia de este artículo (1-2 mm) (Wang *et al.*, 2022 y Fan *et al.*, 2021b). Sin embargo, en el artículo de Han *et al.*, (2021) y Gao *et al.*, (2021) obtuvieron que cuanto menor sea el tamaño de las partículas más capacidad de adsorción presentarán los plásticos por lo que se descarta este factor en cuanto a la variabilidad de q_{max} de los plásticos. La temperatura de la mayoría de los estudios mostraba rangos estables de 22 a 25 °C por lo que no varía mucho con la de este estudio así, no influenciará mucho en los resultados. Podemos observar que las diferencias son muy grandes al comparar con estudios anteriores y que, además, se ha visto en algunos estudios que la salinidad disminuye la adsorción de cobre en los microplásticos por lo que esta gran adsorción podría no deberse por la presencia de los plásticos si no por la presencia de la salinidad del agua (Gao *et al.*, 2021b; Wang *et al.*, 2021). Como se ha comentado en los apartados anteriores, la gran adsorción comparada con los demás artículos podría deberse a la presencia de la precipitación del cobre lo que provoca una acumulación de este metal en el fondo por lo que, a la hora de analizar el agua, el nivel disminuía bastante.

4.3.2. Modelización en agua desionizada.

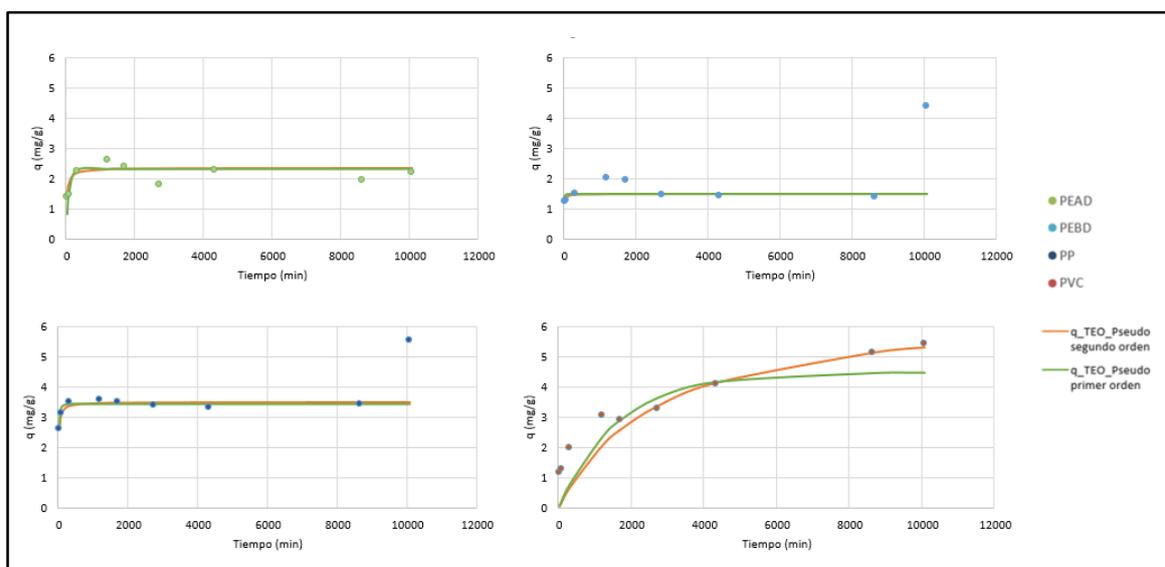


Figura 27: Representación gráfica de la cinética de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo pseudo segundo y primer orden. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 7: Parámetros de la cinética de adsorción del cobre en los microplásticos para el agua desionizada.

PLÁSTICO	PSEUDO SEGUNDO ORDEN			PSEUDO PRIMER ORDEN		
	q_{\max} (mg/g)	K_2 (g/mg·min)	R^2	q_{\max} (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2
PEAD	2,358	0,019	0,735	2,321	0,013	0,773
PEBD	1,506	0,107	0,294	1,503	0,054	0,193
PP	3,509	0,024	0,878	3,431	0,041	0,880
PVC	6,764	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,970	4,492	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,904

Con lo que respecta a la cinética con la disolución de agua desionizada, se observó que el plástico con mayor capacidad de adsorción de cobre fue PVC para ambos modelos con una q_{\max} de 6,76 mg/g y 4,49 mg/g (Tabla 7). Este ensayo con agua desionizada dio datos algo diferentes con respecto al agua de mar PVC>PP>PEAD>PEBD. Pero, el plástico PEBD sigue presentando una capacidad de adsorción inferior a los demás. En este caso, el modelo cinético pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales debido a que presenta R^2 mayores en relación al modelo pseudo primer orden. En cuanto a las gráficas de las capacidades de adsorción del cobre frente al tiempo (min), las 4 gráficas presentan una tendencia diferente siendo las del PP, PEAD, PEBD algo similares con respecto a la del PVC (Figura 27). Las gráficas de los plásticos PP, PEAD y PEBD presentan una tendencia a estabilizarse sus q_{\max} en las primeras horas de exposición, en cambio, el plástico PVC empieza a estabilizarse a partir de los 10000 minutos o 3 días de exposición debido a que es el que presenta más capacidad de adsorción. Ambos modelos de la cinética de adsorción del cobre en el agua desionizada muestran valores diferentes siendo el modelo pseudo segundo orden valores más elevados como en el caso del agua de mar.

Tabla 8: Parámetros del modelo de pseudo segundo y primer orden realizado en otros estudios.

PLÁSTICO	PSEUDO SEGUNDO ORDEN		PSEUDO PRIMER ORDEN		Autores
	q_{max} (mg/g)	K_2 (g/mg·min)	q_{max} (mg/g)	K_1 (1/min)	
PP	0,271	0,0824	0,271	0,065	Fan et al., 2021a
PE; PP	$0,402 \cdot 10^{-3}$	0,042	$0,303 \cdot 10^{-3}$	$0,012 \cdot 10^{-3}$	Han et al., 2021
	$0,278 \cdot 10^{-3}$	0,008	$0,287 \cdot 10^{-3}$	$0,013 \cdot 10^{-3}$	
PET	0,488	0,135	0,147	$0,1 \cdot 10^{-3}$	Han et al., 2021

Según la cinética de ambas disoluciones, los plásticos presentan una capacidad de adsorción diferente, no obstante, con los valores obtenidos al comparar el agua de mar con el agua desionizada se aprecian grandes diferencias entre sí. No solo la capacidad máxima de adsorción es mucho mayor en el agua salada, sino que también lo es en el agua desionizada. En el estudio de Fan *et al.*, (2021a), estudiaron la cinética de adsorción de cobre del plástico polipropileno (PP) para el agua desionizada y obtuvieron valores de 0,271 mg/g para el modelo pseudo segundo orden y 0,272 mg/g para el primer orden que, comparados con el de este estudio, son bastante inferiores (en torno a 3,5 mg/g) (Tabla 8). Pero existen otros estudios donde las capacidades de adsorción son incluso más pequeñas con valores en el modelo pseudo segundo y primer orden para el polietileno (PE) para el polipropileno (PP) (Han *et al.*, 2021). En general, los resultados de otros estudios muestran adsorciones mucho más pequeñas a las obtenidas en este trabajo.

Esta diferencia puede ser debida a que cada plástico presenta una capacidad de adsorción específica diferente al resto o por otros motivos como puede ser la superficie específica. En números estudios como el de Gao *et al.*, (2021), discuten que un aspecto que contribuye a la variabilidad de la adsorción de los metales pesados en los microplásticos es la superficie específica. Cuanta mayor superficie exista en el plástico mayor será la probabilidad de que se adhiera el ion del cobre y por ende la q_{max} será más elevada. Este factor hay que tenerlo mucho en cuenta debido a que los microplásticos obtenidos en el experimento han sido limados mediante una escofina de mediacaña de carpintero. Los microplásticos resultantes presentaban un tamaño comprendido de 1 a 5 mm con formas y superficies diferentes unos a otros por lo que algunos tendrán una mayor superficie específica que otros. Además, en algunos artículos como el de Brennecke *et al.*, (2016), Gao *et al.*, (2021), Velodin *et al.*, (2018) y Wang *et al.*, (2021), estudiaron la influencia del estado de los plásticos con su capacidad de adsorción y obtuvieron que los plásticos envejecidos por los rayos ultravioleta podrían aumentar su superficie específica y por lo tanto aumentar su q_{max} . Entonces la capacidad de adsorción de los plásticos podría variar entre ellos si algunos estuviesen más envejecidos que otros debido a que aumentase su superficie específica (Huang *et al.*, 2020). Otro parámetro que podría afectar a la capacidad de adsorción del cobre de los microplásticos sería la temperatura. En algunos estudios como en el de Ahmad *et al.*, (2014) o el de Gao *et al.*, (2021b), observaron que la adsorción de los metales pesados en los microplásticos estaba influenciada por la temperatura debido a que eran reacciones endotérmicas. La capacidad de adsorción aumentaba a medida que aumentaba la temperatura (Gao *et al.*, (2021b).

4.4. Ensayos de equilibrio de adsorción.

En este ensayo se muestran las diferentes influencias de la concentración de cobre, el pH y la salinidad en la adsorción de cobre en los microplásticos y su posterior discusión. Para la concentración de cobre, se comparó la concentración final frente a la concentración inicial del experimento, para el pH se realizó una figura comparativa que muestra la capacidad de adsorción para cada pH y para la salinidad, se comparó la concentración de 20 mg/L de los tres tipos de agua (marina, salobre y desionizada).

4.4.1. Modelización en agua de mar.

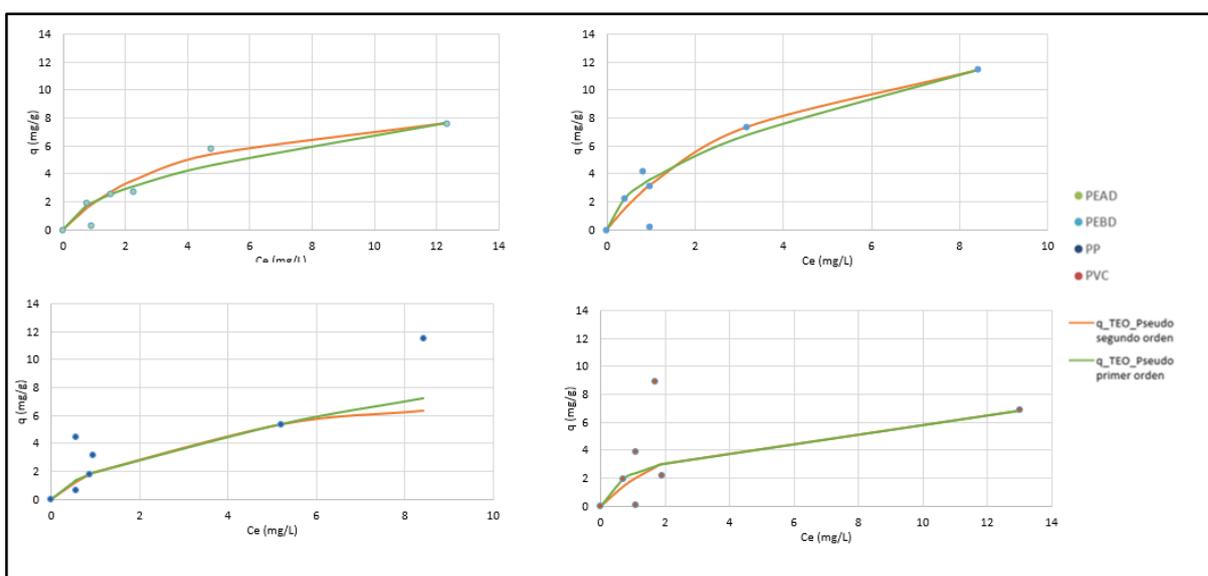


Figura 28: Representación gráfica del equilibrio de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo de Langmuir Y Freundlich. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 9: Parámetros del equilibrio de adsorción del cobre para los diferentes plásticos en agua salada.

PLÁSTICO	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)/mg/L) ⁿ	R^2
PEAD	10,308	0,228	0,975	1,872	1,989	0,963
PEBD	17,311	0,013	0,981	1,855	3,638	0,985
PP	8,975	0,032	0,902	1,625	1,940	0,888
PVC	8,784	0,031	0,754	2,329	2,282	0,765

En cuanto al equilibrio de la disolución de agua salada, observando los valores de la capacidad máxima de adsorción de los diferentes plásticos mediante el modelo de Langmuir, el plástico PEBD presenta la mayor capacidad con un valor de 17,31 mg/g (Tabla 9). El segundo plástico con mayor capacidad es el polietileno de alta densidad (PEAD) con una q_{max} de 10,31 mg/g seguido del PP con un valor de 8,98 mg/g y del plástico PVC con una q_{max} de 8,78 mg/g. El plástico PEBD presenta una q_{max} muy superior a los demás plásticos y el PP y PVC tienen una capacidad máxima de adsorción

similares. En el modelo de Freundlich, los parámetros n y K_F de los 4 plásticos dieron bastante parecidas con una n mayor para el PVC y una K_F más elevada para PEBD. Comparando los dos modelos, ambos se ajustan de manera parecida a los valores obtenidos experimentalmente. Observando las representaciones gráficas de la adsorción de cobre frente a la concentración en la disolución, los plásticos PEAD y PEBD presentan una tendencia muy similar y el PP y PVC también (Figura 28). Se ve que al principio de la exposición la adsorción aumenta muy rápido y que a medida que va aumentando la concentración de cobre en la disolución también lo hace la capacidad de adsorción, sino de una manera más lenta.

Tabla 10: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich realizados en otros estudios.

PLÁSTICO	LANGMUIR		FREUDLICH		Autores
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_F (mg/g)/mg/L ⁿ	
PEAD	$0,261 \cdot 10^{-3}$	0,013	1,723	0,036	Holmes et al., 2012
PE	$0,105 \cdot 10^{-3}$	0,065	1,458	0,007	Turner y Holmes, 2015
PS; PET	1,176; 1,952	0,168; 0,087	1,62; 1,51	0,186; 0,214	Wang et al., 2022

En el artículo de Holmes *et al.*, (2012), donde estudiaron el comportamiento de adsorción de cobre en pellets de plástico en el medio ambiente marino, utilizando el modelo de equilibrio Langmuir para el polietileno de alta densidad (PEAD). obtuvieron unos valores bastante inferiores comparados con los de este estudio, supone ser una diferencia bastante alta (Tabla 10). Además, en otro artículo obtuvieron valores similares al anterior para el plástico polietileno (PE) (Turner y Holmes, 2015). En artículos donde estudiaban el equilibrio de adsorción del cobre en otros tipos de microplásticos, obtuvieron un valor de q_{max} para el modelo de Langmuir de 1,18 mg/g para el poliestireno (PS) y 1,95 mg/g para el Tereftalato de polietileno (PET) (Wang *et al.*, 2022). Estas capacidades máximas de adsorción de cobre son más elevadas que las de los estudios anteriores, solo que siguen siendo muy inferiores a las de este presente experimento.

En el modelo de Freundlich para el agua salada, en artículos como el de Holmes *et al.*, (2012), se observó unas constantes de Freundlich (n) y K_F para el polietileno de alta densidad (PEAD) y comparadas con los datos obtenidos experimentalmente, la n es bastante similar en cambio, la constante K_F es muy inferior (Tabla 10). Mientras, en el estudio de Wang *et al.*, 2022, obtuvieron unas constantes de n y K_F de para el plástico PS y PET donde se observa una n parecida pero una constante K_F bastante reducida. Los valores de n y de K_F en el modelo de Freundlich indican la capacidad y la intensidad de adsorción de los plásticos. La constante de Freundlich n nos explica la heterogeneidad de la superficie de adsorción por lo que un valor más alto significa una mayor isoterma convexa y un crecimiento muy alto en concentraciones más bajas por lo que presenta mayor afinidad (Walsh *et al.*, 2020 y Kanô *et al.*, 2000). Mientras la constante K_F indica la fuerza de adsorción que presenta el plástico en presencia del cobre y comparando los valores obtenidos experimentalmente con los obtenidos en diferentes artículos, se observa una gran diferencia siendo los datos experimentales mucho más elevados. Los plásticos muestran una potencia de adsorción muy elevada por lo que estas diferencias podrán explicarse por los factores descritos anteriormente. Puede que exista precipitación por la presencia de cloruros por lo que se acumularía en el fondo y parezca que se elimine grandes cantidades (Gao *et al.*, 2021b).

4.4.2. Modelización en agua desionizada.

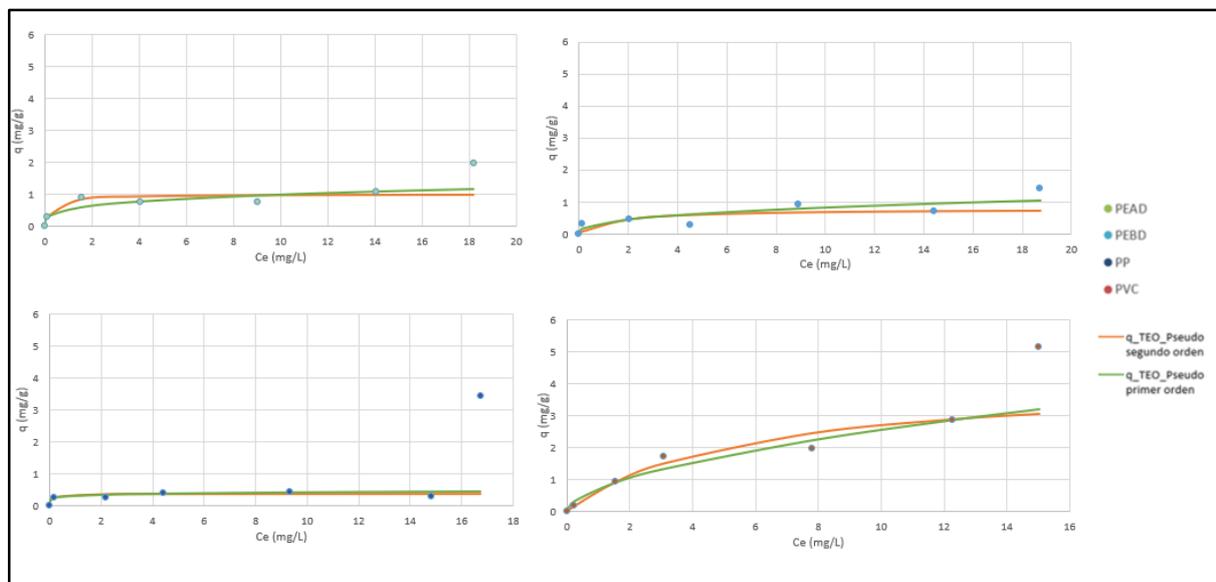


Figura 29: Representación gráfica del equilibrio de adsorción del cobre en los plásticos PEAD, PEBD, PP y PVC utilizando el modelo de Langmuir Y Freundlich. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 11: Parámetros del equilibrio de adsorción del cobre para los diferentes plásticos en agua desionizada.

PLÁSTICO	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	R^2
PEAD	1,021	3,423	0,918	3,737	0,535	0,863
PEBD	0,799	0,846	0,651	2,614	0,344	0,738
PP	0,374	37,817	0,831	8,132	0,328	0,813
PVC	4,145	0,044	0,964	1,814	0,722	0,820

Mientras, en el equilibrio del agua desionizada, utilizando el modelo de Langmuir se observa que el plástico con más capacidad de adsorción es el PVC con unos 4,1 mg/g seguido del PEAD con 1,02 mg/g (Tabla 11). El plástico PP es el que tiene una capacidad inferior al resto con un 0,37 mg/g. Comparando con el agua de mar, se ve una clara diferencia entre ambos tipos de agua siendo el del agua de mar la que presenta mayor adsorción de cobre. En general el modelo de equilibrio de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos obtenidos en el laboratorio. Observando las gráficas, los diferentes plásticos presentan una tendencia parecida siendo el PP el más diferente debido a que es el que presenta mayor diferencia en la q_{\max} (Figura 29). Comparando los dos modelos, se observa que presentan una gran similitud en las rectas, pero con una pendiente más reducida en el modelo de Langmuir.

Con lo que respecta al modelo de Freundlich para el agua desionizada, comparando a constante n de los diferentes plásticos, muestran una gran diferencia entre ellos siendo el plástico PP el que mayor presenta con un valor de 8,1 por lo que

presenta un crecimiento brusco en bajas concentraciones (Tabla 11). En la constante K_F , no se observan muchas diferencias entre los plásticos con un valor de 0,72 (mg/g) / (mg/L)ⁿ para el PVC siendo el mayor seguido del plástico PEAD con 0,53 (mg/g) / (mg/L)ⁿ.

Tabla 12: Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich realizado en otros estudios.

PLÁSTICO	LANGMUIR		FREUNDLICH		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	Autores
PE; PP	0,259; 2,952	1,39; 0,15	6,91; 2,11	0,165; 0,523	Godoy et al., 2019
PE; PVC	$8,461 \cdot 10^{-3}$ $6,287 \cdot 10^{-3}$	0,064 0,221	0,805 0,703	0,560 1,083	Yang et al., 2019
PE	$31,2 \cdot 10^{-3}$	0,15	1,32	$4,14 \cdot 10^{-3}$	Wang et al., 2021
PE	$911,2 \cdot 10^{-3}$	0,156	1,54	$138,2 \cdot 10^{-3}$	Wang et al., 2020
PA;PET	0,52; 0,53	1,04; 0,55	2,09; 1,64	0,25; 0,18	Bao et al., 2022

Por otro lado, en el modelo de Langmuir, en artículos como en el Godoy *et al.*, 2019 obtuvieron valores de capacidad de adsorción para el Polietileno (PE) algo parecidos con el plástico PEBD de este estudio (Tabla 12), pero, los valores del plástico PP son bastante más elevados que los del PP experimental (Godoy *et al.*, 2019). Se ha visto valores de adsorción incluso 100 veces inferiores para los plásticos PE y PVC para el agua desionizada donde trabajaban en valores de micras para la concentración (Yang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2020). Además, en artículos donde estudiaban las capacidades de adsorción de otros plásticos como el PA y el PET, obtuvieron valores similares al polietileno de baja densidad (PEBD) de este experimento (Bao *et al.*, 2022). Comparando los diferentes artículos podemos suponer que las capacidades de adsorción, utilizando el modelo Langmuir, pueden variar según el tipo de plástico o incluso en los mismos tipos. Las diferencias entre los artículos pueden ser debidas al método experimental como la concentración de cobre inicial, el método de análisis de la cantidad de cobre disuelta e incluso el tamaño y la cantidad de plástico (Gao *et al.*, 2021b).

Para el modelo de Freundlich, en el artículo de Godoy *et al.*, (2019), obtuvieron para el plástico PE y PP unos valores de n y de K_F algo diferentes, siendo los del PE bastante más elevados (Tabla 12). En el estudio de Yang *et al.*, (2019), donde analizaron el comportamiento de adsorción de cobre para una serie de microplásticos en agua desionizada, presentan para el PVC, constantes bastante parecidas a las obtenidas experimentalmente. Además, en otros estudios obtuvieron para el polietileno (PE), una n bastante diferente al dato obtenido en este trabajo, sin embargo, la K_F resulta ser bastante similar (Yang *et al.*, 2019). En otros trabajos donde estudiaron el equilibrio de adsorción del cobre en el plástico polietileno (PE), presentan un valor de n algo inferior y la K_F 100 veces inferior (Wang *et al.*, 2021). Además, en estudios anteriores como el de Wang *et al.*, 2020, obtuvieron valores similares para el plástico PE en agua desionizada. En otro estudio donde investigaron el equilibrio de adsorción del plástico PET, obtuvieron una constante n y una K_F , siendo los valores muy parecidos al del artículo de Wang *et al.*, 2022 (Bao *et al.*, 2022). En conclusión, comparando las constantes de Freundlich con los demás estudios, se puede observar que la n varía en gran medida al utilizar cada tipo de plástico y ocurre lo mismo con la K_F . Como

conclusión, La n de algunos plásticos concuerdan con las obtenidas en algunos estudios, no obstante, en la mayoría de los casos son inferiores. En cuanto a la K_F , para el plástico PEAD, PEBD y PVC concuerdan con artículos como Yang *et al.*, 2019 pero, por otra parte, en los estudios realizados por Wang y compañía y por Bao *et al.*, (2022), presentan valores mucho más pequeños. Como se ha visto anteriormente, los valores de equilibrio pueden variar según el tipo de plástico, el tamaño de partícula o por la temperatura. Por lo que estas diferencias se podrían justificar por las diferencias que existen en la metodología del análisis del equilibrio.

5. Conclusión

Como resultado del presente trabajo, pueden extraerse las siguientes conclusiones principales:

1. Los microplásticos presentes en el medio natural presentan la capacidad de adsorber iones de cobre disueltos en agua, tanto en condiciones de agua de mar como en agua no salina.
2. La salinidad es un factor determinante en la capacidad de adsorción del cobre. La eliminación de cobre por la presencia de plástico en agua de mar es superior a la existente en condiciones de agua no salina. Además, el pH también podría influir en el incremento de la eliminación de cobre.
3. La concentración de cobre inicial influye directamente en la capacidad de retención de cobre. Es decir, cuanta más cantidad de cobre inicial exista, mayor será el coeficiente de reparto.
4. La capacidad de adsorción difiere ligeramente según la naturaleza del material plástico.
5. La retención de cobre es un proceso parcialmente reversible, por lo que el plástico puede liberar una parte del cobre previamente retenido. En este sentido, la concentración de cobre adherido al sólido puede influir en una mayor liberación posterior.
6. El proceso de adsorción puede ser representado por modelos sencillos con una aceptable correlación. En este sentido, el modelo cinético de pseudo primer orden y la isoterma de Langmuir son los que muestran un mejor ajuste a los resultados experimentales.

6. Bibliografía

Ahechti, M., Benomar, M., el Alami, M., & Mendiguchía, C. (2020). Metal adsorption by microplastics in aquatic environments under controlled conditions: exposure time, pH and salinity. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(5), 1118–1125. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1733546>

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>

Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine pollution bulletin*, 119(1), 12-22.

Bao, R., Fu, D., Fan, Z., Peng, X., & Peng, L. (2022). Aging of microplastics and their role as vector for copper in aqueous solution. *Gondwana Research*, 108, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.12.002>

Betancourt Justicia, F. (2020). Estudio de nuevas tecnologías de la construcción con bloques de materiales plásticos reciclados. [Trabajo de fin de máster, Universidad Politécnica de Valencia]. <http://hdl.handle.net/10251/135460>

Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>

Cardona Gallo, S. A. (2007). Obtención del coeficiente de carbono orgánico para diesel a través de isotermas de adsorción. *Dyna*, 74(153), 159-165

Chen, C. C., Zhu, X., Xu, H., Chen, F., Ma, J., & Pan, K. (2021). Copper Adsorption to Microplastics and Natural Particles in Seawater: A Comparison of Kinetics, Isotherms, and Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 55(20), 13923–13931. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04278>

Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgogno, F., Canesi, L., Canuto, S., Dara, M., Enrile, F., Forioso, I., Greco, G., Lenoble, V., Malatesta, A., Mounier, S., Petrillo, M., Rovetta, R., Stocchino, A., Tesan, J., Vagge, G., & Capello, M. (2020). Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 8938–8952. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07783-8>

Delgado Fimia, O. (2019). *Implicaciones de la exposición a microplásticos en salud humana. Revisión bibliográfica*. [Trabajo de fin de máster, Universidad de Granada]. <http://hdl.handle.net/10481/56407>

Estrada, M. (2010). Extracción y caracterización mecánica de las fibras de bambú (*Guadua angustifolia*) para su uso potencial como refuerzo de materiales compuestos. 10.13140/RG.2.1.3984.3046.

Fan, T., Zhao, J., Chen, Y., Wang, M., Wang, X., Wang, S., Chen, X., Lu, A., & Zha, S. (2021a). Coexistence and Adsorption Properties of Heavy Metals by Polypropylene Microplastics. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2021/4938749>

Fan, X., Ma, Z., Zou, Y., Liu, J., & Hou, J. (2021b). Investigation on the adsorption and desorption behaviors of heavy metals by tire wear particles with or without UV ageing processes. *Environmental Research*, 195, 110858. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110858>

Fernández Pino, F. (2011). *Análisis de los sistemas de refrigeración solar por adsorción* [Trabajo fin de grado, Universidad de Sevilla]. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/4986/>

Fisioanatomía. (s. f.). Recuperado 15 de agosto de 2022, de <http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/2015657/u8/html/marcoteorico.html>

Gao, F., Li, J., Sun, C., Zhang, L., Jiang, F., Cao, W., & Zheng, L. (2019). Study on the capability and characteristics of heavy metals enriched on microplastics in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 144, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.039>

Gao, L., Fu, D., Zhao, J., Wu, W., Wang, Z., Su, Y., & Peng, L. (2021a). Microplastics aged in various environmental media exhibited strong sorption to heavy metals in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 169, 112480. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112480>

Gao, X., Hassan, I., Peng, Y., Huo, S., & Ling, L. (2021b). Behaviors and influencing factors of the heavy metals adsorption onto microplastics: A review. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128777. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128777>

Garces, L. J. y Coavas, S. R. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales*. Universidad de Cartagena.

Godoy, V., Blázquez, G., Calero, M., Quesada, L., & Martín-Lara, M. (2019). The potential of microplastics as carriers of metals. *Environmental Pollution*, 255, 113363. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113363>

Greenberg, A. E. (1992). *Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (18.^a ed.). Amer Public Health Assn.

Han, X., Wang, S., Yu, X., Vogt, R. D., Feng, J., Zhai, L., ... & Lu, X. (2021). Kinetics and size effects on adsorption of Cu (II), Cr (III), and Pb (II) onto polyethylene, polypropylene, and polyethylene terephthalate microplastic particles. *Front Mar Sci*.

Hermida, M. I. R. (2012). Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación (Doctoral dissertation, Universidad de Sevilla).

Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.052>

Huang, X., Zemlyanov, D. Y., Diaz-Amaya, S., Salehi, M., Stanciu, L., & Whelton, A. J. (2020). Competitive heavy metal adsorption onto new and aged polyethylene under various drinking water conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 385, 121585. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121585>

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>

Kanô, F., Abe, I., Kamaya, H., & Ueda, I. (2000). Fractal model for adsorption on activated carbon surfaces: Langmuir and Freundlich adsorption. *Surface Science*, 467(1–3), 131–138. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(00\)00730-5](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(00)00730-5)

Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*, 109, 495-504.

Liu, T., Chen, S., Cheng, S., Tian, J., Chang, X., & Yin, Y. (2007). Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater. *Electrochimica Acta*, 52(28), 8003–8007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.072>

Lu, G., van Driel, W., Fan, X., Yazdan Mehr, M., Fan, J., Jansen, K., & Zhang, G. (2015). Degradation of Microcellular PET reflective materials used in LED-based products. *Optical Materials*, 49, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.026>

Mann, E. L., Ahlgren, N., Moffett, J. W., & Chisholm, S. W. (2002). Copper toxicity and cyanobacteria ecology in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 976–988. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.4.0976>

Mendoza Muñoz, N. (2018). *Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos* [Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana (México)]. <http://hdl.handle.net/11191/6723>

Profilab24, (2022). *WTW inoLab pH/ION 7320 BNC medidor de iones de laboratorio*. Alemania. Profilab24.

Purwiyanto, A. I. S., Suteja, Y., Trisno, Ningrum, P. S., Putri, W. A. E., Rozirwan, Agustriani, F., Fauziyah, Cordova, M. R., & Koropitan, A. F. (2020). Concentration and adsorption of Pb and Cu in microplastics: Case study in aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 158, 111380. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111380>

Ramos, F. L. S., Mijares, E. M., & Gudiño, P. O. (2015). Introducción a la ciencia de los polímeros.

Ritchie H., & Roser M., (2020). *Plastic Pollution*. OurWorldInData.org. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>

Sepe, M. (2021, 26 marzo). *Fundamentos del polietileno, parte 5: aspectos secundarios de las propiedades*. *Plastics Technology México*. <https://www.pt-mexico.com/columnas/fundamentos-del-polietileno-parte-5-aspectos-secundarios-de-las-propiedades>

Shen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., Teng, F., & Zhou, C. (2021). Surfactant changes lead adsorption behaviors and mechanisms on microplastics. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126989. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126989>

Steinmetz, D. R. (2007). Texture evolution in processing of polystyrene-clay nanocomposites.

Tipos de adsorción. (2015, 6 mayo). *Fisicoquímica*. Recuperado 25 de Julio de 2022, de <https://fisicoquimica1.wordpress.com/tipos-de-adsorcion/>

Torres Bayona, J. L. (2016). *Los microplásticos como transportadores de metales pesados en agua: estudio cinético*. [Trabajo fin de grado, Universidad Politécnica de Cartagena]. <http://hdl.handle.net/10317/5693>

Tractz, G., Maia, G., Dias, B., Ignachewski, F., & Rodrigues, P. (2018). *avaliação da adsorção e estudo eletroquímico de células solares produzidas com tio2 e corante extraído do hibiscus*. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170212>

Turner, A., & Holmes, L. A. (2015). Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *Environmental Chemistry*, 12(5), 600. <https://doi.org/10.1071/en14143>

Vedolin, M., Teophilo, C., Turra, A., & Figueira, R. (2018). Spatial variability in the concentrations of metals in beached microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.019>

VWR International, (2017), uv-1600pc escaneo espectrofotómetro – VWR spectrophotometers, Basic Vis or uv-vis, V-1200, uv-1600pc.

Walsh, K., Mayer, S., Rehmann, D., Hofmann, T., & Glas, K. (2020). Equilibrium data and its analysis with the Freundlich model in the adsorption of arsenic(V) on granular ferric hydroxide. *Separation and Purification Technology*, 243, 116704. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116704>

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

Wang, X., Zhang, R., Li, Z., & Yan, B. (2022). Adsorption properties and influencing factors of Cu(II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater. *Science of The Total Environment*, 812, 152573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152573>

Wang, Y., Wang, X., Li, Y., Li, J., Liu, Y., Xia, S., & Zhao, J. (2021). Effects of exposure of polyethylene microplastics to air, water and soil on their adsorption behaviors for copper and tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126412>

Wang, Y., Wang, X., Li, Y., Li, J., Wang, F., Xia, S., & Zhao, J. (2020). Biofilm alters tetracycline and copper adsorption behaviors onto polyethylene microplastics. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123808. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123808>

Yang, J., Cang, L., Sun, Q., Dong, G., Ata-Ul-Karim, S. T., & Zhou, D. (2019). Effects of soil environmental factors and UV aging on Cu²⁺ adsorption on microplastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(22), 23027–23036. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05643-8>

Yu, P., Cui, H., Bai, J., Chen, G., Liu, H., Liu, Z., & Xia, J. (2022). Adsorption and desorption of Cu, Zn, Pb, and Cd on surface sediments from a shallow lake, North China. *Ecohydrology & Hydrobiology*. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2022.01.002>

Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. *Journal of hazardous materials*, 388, 121775.

Zou, J., Liu, X., Zhang, D., & Yuan, X. (2020). Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics. *Chemosphere*, 248, 126064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126064>