



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Gandia

Estudio de la presencia de plásticos y microplásticos en  
arenas de playa de la zona costera valenciana y su posible  
lixiviación de BPA

Trabajo Fin de Máster

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

AUTOR/A: Rivadeneira Gamez, Dimara Inmaculada

Tutor/a: Meseguer Lloret, Susana

Cotutor/a: Torres Cartas, Sagrario

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**Escuela Politécnica Superior de Gandía**

**ESTUDIO DE LA PRESENCIA DE PLÁSTICOS Y  
MICROPLÁSTICOS EN ARENAS DE PLAYA DE LA ZONA  
COSTERA VALENCIANA Y SU POSIBLE LIXIVIACIÓN DE BPA**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

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

**AUTOR/A: Dimara Inmaculada Rivadeneira Gamez**

**TUTOR/AS: Susana Meseguer Lloret y Sagrario Torres Cartas**

**CURSO ACADÉMICO: 2023/2024**

## RESUMEN

La gran resistencia de los plásticos y el uso frecuente de materiales plásticos nuevos (como botellas, latas, fibras, etc.) que no se reciclan, provoca que estos se acumulen en el medio ambiente, especialmente en cuerpos de agua como mares y ríos. Una vez allí, los plásticos se descomponen por efecto de la luz solar, las corrientes, las olas, la salinidad, entre otros factores. Esta degradación produce fragmentos más pequeños llamados microplásticos secundarios, que miden menos de 5 mm. Tanto los plásticos como los microplásticos afectan negativamente a los ecosistemas. Esto se debe a que pueden liberar sustancias tóxicas, como plastificantes y aditivos, que entran en la cadena alimentaria. Uno de estos compuestos tóxicos es el bisfenol A (BPA), que se utiliza en la fabricación de policarbonatos y puede alterar el sistema endocrino al unirse a receptores de estrógenos.

Este proyecto se centra en el estudio de la presencia de plásticos y microplásticos presentes en arenas de playa de la zona costera valenciana y la posible lixiviación de bisfenoles, contaminantes asociados con los plásticos. Esta investigación es relevante debido al impacto ambiental y sobre la salud humana que estos contaminantes pueden tener.

Para la toma de muestras fueron elegidas diferentes playas como son la playa Gandía, playa Marenys de Rafalcaid, playa Les Palmeres, playa de Valencia (conocida también como las Arenas) que están en la costa de Valencia, en donde se recogieron un total de 55 muestras entre los meses de febrero y mayo del 2024. En cada playa se recolectaron muestras en diferentes puntos para obtener una representación precisa de la contaminación. El muestreo se realizó empleando 2 protocolos distintos: en el primero, se tomaron muestras de arena de la línea de marea, que se secó y tamizó en el laboratorio separando los plásticos y otros residuos de más de 1 mm con un colador; en el segundo protocolo, se seleccionaron los puntos de muestreo por inspección visual y, en cada punto, se tamizaron 5kg de arena seca y se recogieron únicamente los residuos sólidos que quedaban en el colador. En ambos protocolos, tras la identificación, clasificación y lavado de los plásticos, cada muestra se puso en contacto con agua de mar y se mantuvieron en agitación durante una semana para determinar si los microplásticos presentes en las arenas liberaban bisfenoles. Tras este proceso denominado lixiviación, en cada muestra se separó la fracción sólida con la ayuda de un tamiz de 0,125 mm y se realizó la extracción de bisfenoles de la disolución de lixiviado mediante extracción en fase sólida con cartuchos Strata X. El extracto obtenido finalmente se analizó cromatográficamente, con la intención de separar, identificar y cuantificar el BPA, BPAF y BPC presentes en las muestras. En la mayoría de los lixiviados se identificó y cuantificó BPA. Por su parte, BPAF y BPC se identificaron solo en alguna de las muestras y a veces no se pudo cuantificar debido a la falta de selectividad del proceso de extracción.

**Palabras clave:** microplásticos, compuestos bisfenólicos, BPA, lixiviación, plásticos, residuos, medio ambiente, cromatografía, extracción en fase sólida.

## ABSTRACT

The high durability of plastics and the frequent use of new plastic materials (such as bottles, cans, fibers, etc.) that are not recycled cause them to accumulate in the environment, especially in bodies of water like seas and rivers. Once there, plastics break down due to sunlight, currents, waves, salinity, and other factors. This degradation produces smaller fragments called secondary microplastics, which measure less than 5 mm. Both plastics and microplastics negatively affect ecosystems because they can release toxic substances, such as plasticizers and additives, that enter the food chain. One of these toxic compounds is bisphenol A (BPA), which is used in the manufacture of polycarbonates and can disrupt the endocrine system by binding to estrogen receptors.

This project focuses on studying the presence of plastics and microplastics in beach sands along the Valencian coast and the possible leaching of bisphenols, contaminants associated with plastics. This research is relevant due to the environmental and human health impacts these contaminants may have.

Samples were taken from various beaches, including Gandía Beach, Marenys de Rafalcaid Beach, Les Palmeres Beach, and Valencia Beach (also known as Las Arenas), located along the Valencian coast. A total of 55 samples were collected between February and May 2024. Samples were collected at different points on each beach to obtain an accurate representation of contamination. Sampling was conducted using two different protocols: in the first, sand samples were taken from the tide line, dried, and sieved in the laboratory, separating plastics and other residues larger than 1 mm with a colander; in the second protocol, sampling points were selected by visual inspection, and at each point, 5 kg of dry sand was sieved, and only the solid residues remaining in the colander were collected. In both protocols, after identification, classification, and washing of the plastics, each sample was contacted with seawater and agitated for a week to determine if the microplastics present in the sands released bisphenols. After this leaching process, the solid fraction was separated from each sample using a 0.125 mm sieve, and bisphenols were extracted from the leachate solution using solid-phase extraction with Strata X cartridges. The obtained extract was then analyzed chromatographically to separate, identify, and quantify the BPA, BPAF, and BPC present in the samples. BPA was identified and quantified in most leachates, while BPAF and BPC were identified only in some samples and sometimes could not be quantified due to the lack of selectivity in the extraction process.

**Keywords:** microplastics, bisphenolic compounds, BPA, leaching, plastics, waste, environment, chromatography, solid-phase extraction.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	9
1.1 ¿Qué son los plásticos y microplásticos? .....	9
1.2. Clasificación de los plásticos .....	10
1.3. Contaminación de ambientes marinos por plásticos y microplásticos.....	13
1.4. La contaminación por microplásticos: un tema candente.....	14
1.5. Muestreo de plásticos y microplásticos en arena de playas de la Comunidad Valenciana .....	15
1.5.1 Playa Marenys de Rafalcaid .....	17
1.5.2 Playa Gandía.....	17
1.5.3 Playa de Las Arenas de Valencia.....	18
1.5.4 Playa de Les Palmeres .....	18
1.6. El bisfenol (BPA) y su regulación.....	19
1.7. Lixiviación de BPA y otros bisfenoles desde los microplásticos .....	21
1.7.1. ¿Qué es la lixiviación?.....	21
1.8. Análisis de compuestos contaminantes en matrices acuosas .....	22
1.8.1. Extracción en fase sólida (SPE).....	22
1.8.2. Cromatografía líquida de alta resolución.....	24
2. OBJETIVOS.....	28
3. MATERIALES.....	28
3.1 Materiales y reactivos .....	28
3.2 Instrumentos.....	29
4. MÉTODOS .....	30
4.1 Muestreo y separación de los plásticos.....	30
4.1.1. Muestreo en la línea de marea .....	30
4.1.2. Muestreo por inspección visual.....	33
4.2 Pruebas de identificación de plásticos .....	36

4.3. Clasificación de los plásticos recogidos y transformación a microplásticos	37
4.4. Proceso de lixiviación de bisfenoles .....	39
4.5. Separación de los residuos sólidos de la disolución de lixiviación.....	40
4.6. Extracción en fase sólida de los bisfenoles de las disoluciones de lixiviado	40
4.7. Análisis de bisfenoles mediante HPLC-FL.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	43
5.1. Muestreo en la línea de marea .....	43
5.2 Muestreo visual.....	47
5.2.1 Playa Marenys de Rafalcaid .....	47
5.2.2 Playa Las Arenas de Valencia .....	51
5.2.3 Playa de Les Palmeres .....	54
5.2.4 Playa Gandía.....	56
5.3. Discusión de los resultados obtenidos en las distintas playas .....	59
5.4. Análisis de los bisfenoles en los lixiviados .....	64
5.3 Concentraciones de Bisfenoles halladas en los lixiviados de las distintas muestras	66
6. CONCLUSIONES.....	69
7. RELACIÓN DEL TFM CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS).....	70
8. REFERENCIAS .....	71

## INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Plásticos observados en diferentes playas de la Comunitat Valenciana.</i>	
<i>Fuente: Propia.</i>	9
<i>Figura 2. Microplásticos observados en playas de valencia. Fuente: propia.</i>	10
<i>Figura 3. Clasificación de los plásticos de acuerdo a su forma: (A)microplasticos: perlas y fragmentos; y macrolásticos: (B) fragmentos, (C) fibras, (D) películas.</i>	12
<i>Figura 4. Especies marinas atrapadas en envases plásticos y enredadas en redes de pesca abandonada. Fuente: National Geographic (2019).</i>	14
<i>Figura 5. Ubicación geográfica de las diferentes playas de estudio.</i>	16
<i>Figura 6. Imagen de la zona de muestreo en la playa Marenys de Rafalcaid. Fuente: Google Earth.</i>	17
<i>Figura 7. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Gandía. Fuente: Google Earth.</i>	17
<i>Figura 8.. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Valencia. Fuente: Google Earth.</i>	18
<i>Figura 9. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Les Palmeres. Fuente: Google Earth.</i>	18
<i>Figura 10. Representación química del BPA y sus derivados BPAF y BPC. Fuente: ScienceDirect (2023).</i>	20
<i>Figura 11. Etapas de la extracción por SPE. (Fuente: LABCLIN, 2022).</i>	23
<i>Figura 12. Diagrama simplificado del funcionamiento de un equipo HPLC. Fuente: Propia.</i>	25
<i>Figura 13. Componentes del sistema HPLC utilizado en TFM: 1, recipientes con la fase móvil; 2, bomba de alta presión; 3, inyector automático; 4, horno para la columna (con la fase estacionaria); 5, detector de fluorescencia, 5' UV-vis de fila de diodos</i>	26
<i>Figura 14. Cromatograma de dos componentes y sus parámetros característicos. Fuente: Propia.</i>	27
<i>Figura 15. Proceso recolección de muestras en la línea de marea.</i>	31
<i>Figura 16. A. Muestra de arena recogida en la línea de marea en la playa de Rafalcaid. B. Fragmentos plásticos recogidos en el transepto de la playa de Gandía.</i>	32
<i>Figura 17. A. Secado en el horno de muestras de arena tomadas en la línea de marea; B. Residuos sólidos tras el tamizado de la arena de una de las muestras.</i>	33
<i>Figura 18. A. Recipiente con la arena tamizada en uno de los muestreos (la marca de puntos discontinuos indica que se han tamizado aproximadamente 5 Kg de arena). B. Colador con los residuos plásticos y otros residuos recogidos en uno de los puntos de m</i>	34
<i>Figura 19. A. Lavado de los plásticos bajo el grifo de las muestras de plásticos. B. Muestras lavadas, recogidas en la playa de Gandía en el mes de abril mediante inspección visual. C. Secado de distintas muestras de plásticos.</i>	36
<i>Figura 20. Residuos plásticos y no plásticos de una de las muestras de tomadas en la playa de Marenys de Rafalcaid en febrero del 2024, empleando el muestreo en línea de marea.</i>	36
<i>Figura 21. Reacción del ácido clorhídrico con los pedazos de concha.</i>	37
<i>Figura 22. Clasificación de los plásticos recogidos en la playa de Valencia: A: muestra en el punto 4 en abril; B: muestra en el punto 3 en mayo.</i>	38
<i>Figura 23. Muestra compuesta de Valencia: plásticos triturados.</i>	38

<i>Figura 24. Proceso filtración del agua de mar</i>	39
<i>Figura 25. Agitación de las muestras durante el proceso de lixiviación</i>	40
<i>Figura 26.. Disoluciones de lixiviado de la muestra de febrero de la playa de Valencia tras una semana de agitación.</i>	40
<i>Figura 27. Sistema de vacío para extracción en fase sólida (SPE).</i>	41
<i>Figura 28. Cromatograma de una mezcla patrones de los tres bisfenoles.</i>	43
<i>Figura 29. Tipos, características de residuos plásticos encontrados en las diferentes playas de estudio en el muestreo de febrero en la línea de marea.</i>	46
<i>Figura 30. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa “Marenys de Rafalcaid” en abril.</i>	50
<i>Figura 31. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa “Marenys de Rafalcaid” en mayo</i>	50
<i>Figura 32. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Valencia en Abril.</i>	53
<i>Figura 33. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa Valencia en Mayo.</i>	53
<i>Figura 34. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Las Palmeras en abril.</i>	55
<i>Figura 35. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Las Palmeras en mayo.</i>	56
<i>Figura 36. Residuos plásticos encontrados el muestro visual realizado en la playa Gandía en abril.</i>	58
<i>Figura 37. Residuos plásticos encontrados el muestro visual realizado en la playa de Gandía en mayo.</i>	59
<i>Figura 38. Cromatogramas de una mezcla patrón de 0,05 mg/L de BPA, BPAF y BPC realizados con el programa isocrático</i>	65
<i>Figura 39. Cromatogramas del lixiviado de la muestra de Valencia de mayo de 2024, patrón de mezcla de bisfenoles de 0,05 mg/L y blanco de metanol.</i>	68
<i>Figura 40. Cromatogramas del lixiviado de la muestra de Rafalcaid de mayo de 2024, patrón de mezcla de bisfenoles de 0,05 mg/L y blanco de metanol.</i>	68

## INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Clasificación de los diferentes tipos de pasticos (Envaselia 2018).</i>	11
<i>Tabla 2. Descripción de las causas y consecuencias que generan los plásticos y microplásticos presentes en el medio marino (ONU, 2023).</i>	13
<i>Tabla 3. Muestreos realizados en febrero del 2024 en la línea de marea.</i>	31
<i>Tabla 4. Muestreos realizados en abril de 2024 mediante inspección visual.</i>	34
<i>Tabla 5. Muestreos realizados en mayo de 2024 mediante inspección visual.</i>	35
<i>Tabla 6. Condiciones del programa de análisis: variación de la composición y flujo con el tiempo.</i>	42
<i>Tabla 7. Resultado del muestreo de febrero en las tres playas: masa total de la arena seca pesada (11 puntos de muestreo), masa total de los microplásticos recogidos (11 puntos de muestreo) y los mg de microplásticos por kg de arena.</i>	44
<i>Tabla 8. Resultado del muestreo de febrero en las tres playas: masa total de plásticos (incluido transepto), masa total de microplásticos recogidos (incluido transepto) y porcentaje de microplásticos.</i>	44
<i>Tabla 9. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Marenys de Rafalcaid en el mes de abril.</i>	48
<i>Tabla 10. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Marenys de Rafalcaid en el mes de mayo.</i>	48
<i>Tabla 11. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Valencia en el mes de abril.</i>	51
<i>Tabla 12. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Valencia en el mes de mayo.</i>	51
<i>Tabla 13. Plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Les Palmeres en el mes de abril.</i>	54
<i>Tabla 14. Plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Les Palmeres en el mes de mayo.</i>	54
<i>Tabla 15. Resultados plásticos y microplásticos del muestro visual realizado en la Playa de Gandía en el mes de abril.</i>	57
<i>Tabla 16. Resultados plásticos y microplásticos del muestro visual realizado en la Playa de Gandía en el mes de mayo.</i>	57
<i>Tabla 17. Tipos de macroplásticos encontrados en los diferentes muestreos.</i>	60
<i>Tabla 18. Tipos de microplásticos encontrados en los diferentes muestreos.</i>	60
<i>Tabla 19. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio, en el mes de abril.</i>	61
<i>Tabla 20. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio, en el mes de mayo.</i>	62
<i>Tabla 21. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos , la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio en los 5 puntos de muestreo en el mes de abril.</i>	63
<i>Tabla 22. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos , la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio en los 5 puntos de muestreo en el mes de mayo.</i>	63
<i>Tabla 23. Resultado de las concentraciones de BPA en las diferentes playas y meses de muestreo.</i>	66

## 1. INTRODUCCION

### 1.1 ¿Qué son los plásticos y microplásticos?

Los plásticos son materiales sintéticos derivados principalmente del petróleo, caracterizados por su durabilidad, ligereza y versatilidad. Se usan en productos cotidianos, incluyendo envases, botellas, juguetes, textiles y componentes industriales. Los plásticos están compuestos por polímeros, que son largas cadenas de moléculas repetidas, y pueden incluir diversos aditivos para mejorar sus propiedades físicas y químicas (Plastic Europe, 2023). Por lo general los plásticos se sintetizan en el laboratorio a partir de derivados petroquímicos.

La presencia de plásticos en las playas de la Comunitat Valenciana, España (Figura 1), refleja una tendencia global preocupante en la contaminación marina. Entre los plásticos más comunes en las playas se encuentran botellas, bolsas film de plástico, productos de consumo diario como utensilios de comidas rápidas, envases, tapas, etc. que generan impacto ambiental.



*Figura 1. Plásticos observados en diferentes playas de la Comunitat Valenciana. Fuente: Propia.*

Los microplásticos son pequeños fragmentos de plástico que miden menos de 5 milímetros. Pueden ser microplásticos primarios, que son fabricados intencionalmente en ese tamaño, como los que se encuentran en productos cosméticos y detergentes, o microplásticos secundarios, que resultan de la degradación de objetos plásticos más grandes debido a la exposición a la luz solar, el viento, las olas y otros factores ambientales. Los microplásticos se encuentran en diversos entornos, incluidos océanos, ríos y playas, y plantean serias preocupaciones ambientales y de salud debido a su persistencia y capacidad para adsorber y liberar contaminantes tóxicos. La presencia de microplásticos en las playas y sedimentos marinos ha aumentado significativamente en las últimas décadas debido a la degradación de productos plásticos más grandes y a la dispersión de microplásticos industriales y cosméticos. Estos microplásticos actúan como vectores de compuestos tóxicos, como el BPA, facilitando su liberación en el entorno marino a través de procesos de lixiviación.

El caso de las playas de Valencia no es una excepción. Según un estudio reciente realizado por la Cruz Roja y la Asociación Hombre y Territorio (HyT), se encontraron microplásticos en el 100% de las muestras recogidas en 7 playas españolas, algunas de ellas de la Comunitat Valenciana (Cruz Roja, 2023). Las muestras estaban contaminadas por fibras, fragmentos, films, esponjas o esferas plásticas, entre otros materiales. Los

elementos tipo fibras son los más representados (73% en mares), seguidos de los de tipo fragmento (23% en mares), mientras que la tipología films, esponjas y esferas se han identificado en menores ocasiones (entre 1% y 3%). En la figura 2 se muestra una foto tomada en uno de los muestreos realizados en este TFM en el que se observa la presencia de microplásticos en la playa de Valencia.



*Figura 2. Microplásticos observados en playas de valencia. Fuente: propia.*

## **1.2. Clasificación de los plásticos**

Los plásticos se pueden clasificar de diversas maneras según su composición química, propiedades físicas y su origen. En la Tabla 1 se presenta una clasificación común basada en estos criterios.

Además, los plásticos pueden clasificarse según su método de fabricación en termoplásticos o termoestables y, según su tamaño, en mega ( $\geq 1$  m), macro ( $< 1$  m), meso ( $< 2,5$  cm), micro ( $\leq 5$  mm) y nano plásticos ( $< 1$   $\mu$ m). A su vez, como se ha comentado anteriormente, los microplásticos se dividen según su origen en: primarios, producidos intencionalmente para su uso en cosméticos, cremas dentales o detergentes; y secundarios, que provienen de piezas plásticas más grandes que se han fragmentado por desgaste físico o químico (e.g. oleaje o radiación solar) (INVEMAR, 2017b).

Tabla 1. Clasificación de los diferentes tipos de pasticos (Envaselia 2018).

Criterios	Propiedades	Ejemplos
Según su composición química	<p><b>Termoplásticos:</b> son plásticos que se pueden fundir y deformar al aplicar calor</p>	<p>-Polietileno (PE) y polietileno de baja densidad (LDPE)</p> <p>-Polipropileno (PP)</p> <p>-Poliestireno (PS)</p> <p>-Cloruro de polivinilo (PVC)</p> <p>-Polietileno tereftalato (PET)</p> <p>-Policarbonato (PC)</p>
	<p><b>Termoestables:</b> Una vez que se moldean no pueden fundirse de nuevo</p>	<p>-Resinas epoxi</p> <p>-Poliuretano (PU)</p> <p>-Baquelita</p>
	<p><b>Elastómeros:</b> Se caracterizan por su gran elasticidad, permitiéndoles volver a su forma original después de ser deformados</p>	<p>- Caucho natural y sintético</p> <p>- Neopreno</p> <p>- Siliconas</p>
Según el uso y propiedades	<p><b>Plásticos de Ingeniería:</b> Plásticos con mejores propiedades mecánicas y térmicas. Usos: piezas automotrices, componentes electrónicos</p>	<p>-Nylon (Poliamida, PA)</p> <p>-Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)</p>
Según su origen	<p><b>Plásticos Sintéticos:</b> Derivados del petróleo</p>	<p>- PE</p> <p>- PP</p> <p>- PVC</p>
	<p><b>Plásticos Biodegradables:</b> Hechos de materiales naturales que pueden degradarse más fácilmente</p>	<p>- Ácido poliláctico (PLA),</p> <p>- Polihidroxialcanoatos (PHA)</p>

Respecto a los residuos, se pueden clasificar según su origen, tipo, grado de erosión o color. Sin embargo, según GESAMP (2019), una de las clasificaciones más utilizadas es según su forma, dividiéndose en cinco categorías:

- **Película:** procede de piezas de bolsas de plástico y envoltorios. Generalmente es flexible y se presenta en múltiples colores. Con el tiempo, puede volverse quebradiza.
- **Fibra:** consta de fibras plásticas de textiles y cuerdas sintéticas. Se presenta en muchos colores y se caracteriza por tener menos de 5 mm de ancho, aunque pueden ser muy largas.
- **Fragmento:** resulta de la ruptura de piezas plásticas más grandes. Suelen ser rígidos, pero cuando tienen un alto grado de degradación pueden ser quebradizos. Se presentan en variedad de colores y formas.
- **Perla o "pellet":** corresponden a los plásticos primarios y pueden presentarse en distintos colores. Se caracterizan por su apariencia redondeada, rígida y lisa (Figura 3).

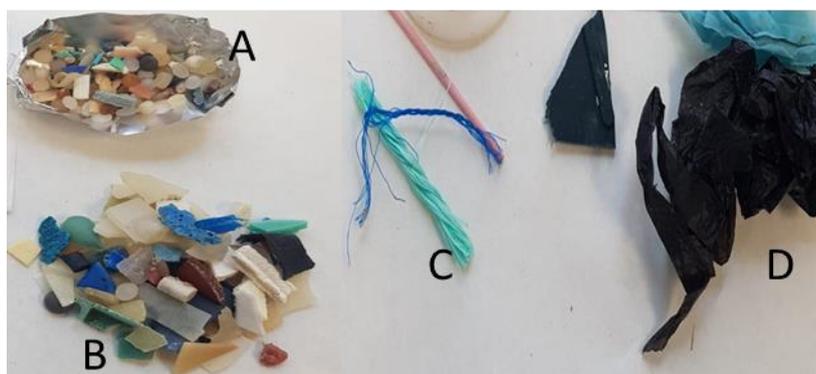


Figura 3. Clasificación de los plásticos de acuerdo a su forma: (A) microplásticos: perlas y fragmentos; y macrolásticos: (B) fragmentos, (C) fibras, (D) películas.

Según estudios del Ministerio de Transición Ecológica, en las playas de Valencia, los plásticos son el tipo de residuo encontrado más común, con una media de 665 piezas de residuos plásticos por cada 100 metros. Los plásticos representaron el 64% de toda la basura retirada de las costas de la región en 2020. Entre los artículos más comunes se incluyen: bolsas de la compra, restos de juguetes, compresas, latas de bebida, mascarillas y guantes desechables (Ministerio de Transición Ecológica, 2022).

En particular, en la zona Devesa-El Saler, en el Parque Natural de La Albufera de València, el 95% de las basuras marinas son residuos plásticos. Además, se ha encontrado una alta presencia de residuos higiénicos procedentes de la mala gestión de los emisarios submarinos, como bastoncillos de los oídos y aplicadores de tampón. Estos datos reflejan la magnitud del problema de la contaminación por plásticos en las playas valencianas y la necesidad de evaluar el estado de contaminación con plásticos y microplásticos para poder tomar medidas para su prevención y limpieza (Nature Sustainability, 2021).

### 1.3. Contaminación de ambientes marinos por plásticos y microplásticos

La contaminación de ambientes marinos por plásticos y microplásticos es un problema ambiental grave y creciente que afecta a los océanos y la vida marina en todo el mundo. En la Tabla 2, se detallan algunas de las causas y consecuencias que genera esta problemática:

Tabla 2. Descripción de las causas y consecuencias que generan los plásticos y microplásticos presentes en el medio marino (ONU, 2023).

<b>Causas de la contaminación por plásticos y microplásticos</b>	<b>Consecuencias de la contaminación</b>
Residuos plásticos mal gestionados y descargas industriales	Los animales marinos confunden plásticos con alimento, lo que puede causarles obstrucciones intestinales, malnutrición y muerte
Pesca y actividades marítimas	Redes de pesca y otros desechos plásticos pueden atrapar a los animales, causando lesiones, impedimentos de movimiento y muerte
Turismo costero	La basura dejada por turistas en playas y costas pueden alterar y destruir hábitats marinos sensibles como arrecifes de coral y manglares
Absorción de sustancias tóxicas	Los plásticos pueden adsorber contaminantes químicos del entorno marino, como pesticidas y metales pesados, que luego son ingeridos por la fauna marina, entrando así en la cadena alimentaria

Es importante resaltar que la contaminación por plásticos y microplásticos es un problema significativo en los ambientes marinos, que puede tener consecuencias históricas y duraderas en la salud humana y los ecosistemas marinos. Los microplásticos llegan a los océanos a través de diversas fuentes, como la descomposición de desechos plásticos marinos, la escorrentía de las cañerías y las fugas de las fábricas.

Estas partículas no sólo afectan la vida marina, causando problemas como reducción de la ingesta de alimentos, asfixia y alteraciones genéticas, sino que también pueden invadir la cadena alimentaria humana y encontrarse en órganos humanos. Además, se ha demostrado que la contaminación por plásticos es una amenaza creciente no sólo para los ecosistemas acuáticos, sino para todos los ecosistemas y para el clima, ya que la fabricación de plásticos está relacionada con la producción de gases de efecto invernadero.

En España, la situación es preocupante, ya que se han encontrado microplásticos en el 68% de los alimentos de origen marino analizados, lo que indica una contaminación significativa en los océanos. La lucha contra esta contaminación es un desafío global que requiere acciones coordinadas y sostenidas para reducir la producción y acumulación de plásticos en el medio ambiente (ONU, 2017).

Actualmente los plásticos representan grandes problemas y amenazas para especies marinas como las ballenas, focas, tortugas y estrellas de mar. Estas especies a menudo quedan atrapadas y enredadas en los residuos plásticos presentes en el mar (Figura 4). Muchas de ellas sufren estrangulaciones, lo que les impide realizar sus funciones vitales como alimentarse y desplazarse.



*Figura 4. Especies marinas atrapadas en envases plásticos y enredadas en redes de pesca abandonada. Fuente: National Geographic (2019).*

De igual forma es importante mencionar que tanto los plásticos como los microplásticos tienen un efecto dañino directo sobre los ecosistemas, ya que los componentes tóxicos presentes en ellos (plastificantes, aditivos, etc.) pueden liberarse y alcanzar la cadena trófica, generando graves complicaciones a corto y largo plazo en los seres vivos (Barboza et al., 2018; Espinosa et al., 2019; Barbosa et al., 2020; Mohsen et al., 2020).

#### **1.4. La contaminación por microplásticos: un tema candente**

La preocupación por la contaminación de los distintos sistemas con microplásticos se refleja en un sinnúmero de noticias recientes en diferentes contextos, como se muestra en algunos ejemplos que se resumen a continuación:

**Microplásticos en el agua.** Investigadores han analizado el agua embotellada y la de grifo, encontrando fragmentos de poliésteres, lo que sugiere una mayor presencia de microplásticos en el agua embotellada comparada con la de grifo (Huffingtonpost, 2024).

**Microplásticos en bebidas envasadas.** Una investigación de la Fundación para el Fomento de la Investigación Sanitaria y Biomédica de la Comunidad Valenciana (Fisabio) y de la Universidad de La Laguna ha revelado la presencia de microplásticos y otras partículas en bebidas envasadas. Se analizaron 73 muestras de diferentes bebidas, incluyendo agua, cerveza, vino, refrescos, zumos, preparados de té y bebidas energéticas e isotónicas, envasadas en botellas de plástico, vidrio, latas y briks. El estudio encontró un total de 1521 micropartículas de origen antropogénico, con una concentración media

de 42 ítems/L. Estas partículas incluían microplásticos de distintos tamaños, formas, colores y composición química, así como partículas celulósicas naturales (algodón, lino) y semisintéticas (rayón, viscosa), (Universidad de La Laguna, 2024).

### **Contaminación por plásticos en el Mediterráneo**

En los últimos años, asociaciones ecologistas y para la protección de ecosistemas como Greenpeace se han hecho eco de la presencia de plásticos en los océanos y concretamente, en el mar Mediterráneo. En sus publicaciones, resaltan que más del 95% de los residuos del mar Mediterráneo son plásticos (Crespo Garay, C. 2019).

Recientemente, en enero de 2024, entidades ecologistas denunciaron la aparición de grandes cantidades de pequeñas bolas de plástico blancas (pellets) en varias playas gallegas de la comarca de Barbanza (El País 2024, enero 4). También en enero de este mismo año, el país publicó un artículo sobre los vertidos de pellets en las playas de Tarragona, residuo en este caso procedente de la industria petroquímica (El País 2024, enero 15). Y, al mismo tiempo, la asociación Cultura sostenible denunciaba la aparición de pellets en las playas Denia y Xàvia indicando que probablemente provienen de contenedores transportados por barcos que cayeron al mar (Levante 2024, enero 12).

### **1.5. Muestreo de plásticos y microplásticos en arena de playas de la Comunidad Valenciana**

Como se ha resaltado, la presencia de plásticos y microplásticos en las playas es un tema candente. En este TFM se han recogido plásticos y microplásticos en distintas playas de la Comunidad Valenciana, para evaluar la contaminación de las mismas con dichos residuos. Las playas se han seleccionado tanto por su interés estratégico, debido a la presencia de puertos, desembocaduras y golgas, como por su interés turístico. Un tema clave en este estudio es el muestreo o recogida de las muestras.

El artículo de revisión "Method for quantifying and characterization of microplastics in sand beaches" por J.C. Alvarez-Zeferino et al. (2020) examina la variabilidad en los procedimientos de muestreo de plásticos y microplásticos en arenas de playa. Se destacan diferencias significativas en el tamaño de muestra, la profundidad de muestreo y los métodos de separación y análisis utilizados, lo que dificulta la comparación de resultados entre estudios. Para abordar estas inconsistencias, los autores proponen un protocolo estandarizado que incluye establecer un tamaño de muestra uniforme, definir una profundidad de muestreo consistente y adoptar métodos estandarizados de separación y análisis. La implementación de este protocolo permitiría una mejor comparabilidad entre estudios y una comprensión más precisa de la contaminación por microplásticos en playas a nivel global.

Las playas seleccionadas para este estudio fueron las de Marenys de Rafalcaid, Las Arenas (en adelante, playa de Valencia), Gandía y Les Palmeres (Figura 5), que se encuentran ubicadas en la provincia de Valencia. Se han clasificado las playas en urbanas y semiurbanas, basándonos en la descripción de tipologías de playas de Peña Alonso et al. (2018). Según estos autores, las playas urbanas son consideradas áreas con alta frecuencia de personas y de uso recreativo y, además, cuentan con servicios públicos, alojamiento, fácil acceso de transporte y están adaptadas a personas con movilidad reducida. Las playas semiurbanas, de uso recreativo y bajo grado de antropización de la línea de costa, están

en áreas urbanas de media o baja densidad de población y poseen servicios comerciales, alojamientos e instalaciones limitados. Además, son accesibles solo mediante transporte privado y tienen limitado el número de accesos adaptados a personas con movilidad reducida. Las playas de este estudio se escogieron debido a su proximidad a puertos y golas, factores críticos en la dinámica costera y la degradación ambiental. Estas áreas son especialmente vulnerables a la degradación por varios motivos. Primero, los movimientos de arena causados por las corrientes marinas pueden alterar significativamente la estructura y composición de las playas. Las corrientes provocadas por la actividad de los puertos y las golas tienden a redistribuir los sedimentos, erosionando algunas áreas mientras acumulan arena en otras, lo que puede llevar a una pérdida neta de material en ciertas playas.



*Figura 5. Ubicación geográfica de las diferentes playas de estudio.*

Además, la presencia de puertos implica una mayor actividad humana y marítima, que puede contribuir a la contaminación con residuos plásticos y microplásticos. Los puertos son puntos críticos donde se concentra el tráfico de embarcaciones, y es común que durante estas actividades se generen desechos que terminan en el mar. Estos residuos pueden ser transportados por las corrientes hacia las playas adyacentes, exacerbando el problema de la contaminación.

Los puertos son puntos clave de entrada y salida de mercancías, y a menudo están rodeados de actividades industriales y de transporte, por lo que la elección de recoger muestras en estas zonas es fundamental para obtener datos precisos sobre la presencia y los efectos de los plásticos y microplásticos en el entorno marino. La cercanía a los puertos aumenta la probabilidad de encontrar plásticos y microplásticos en las arenas debido a la actividad humana (turismo) y la navegación marítima. De igual forma, es importante mencionar que las corrientes oceánicas y las mareas pueden transportar partículas de plástico desde los puertos hacia las playas (Laura Parker, 2020).

La descripción y características de las playas estudiadas dada a continuación, es información de playas de Valencia ciudad (Visit Valencia, 2024) y Comunidad Valenciana (Comunidad valenciana, 2024).

### 1.5.1 Playa Marenys de Rafalcaid

Esta playa se encuentra limitada por la desembocadura del río Serpis por el norte y por el término municipal de Daimús al sur. Además, se encuentra limitada por un cordón dunar, que a su vez está limitado por las viviendas de la zona, en su margen superior. La playa tiene una longitud de 880 metros y una anchura media de 30 metros (Figura 6).

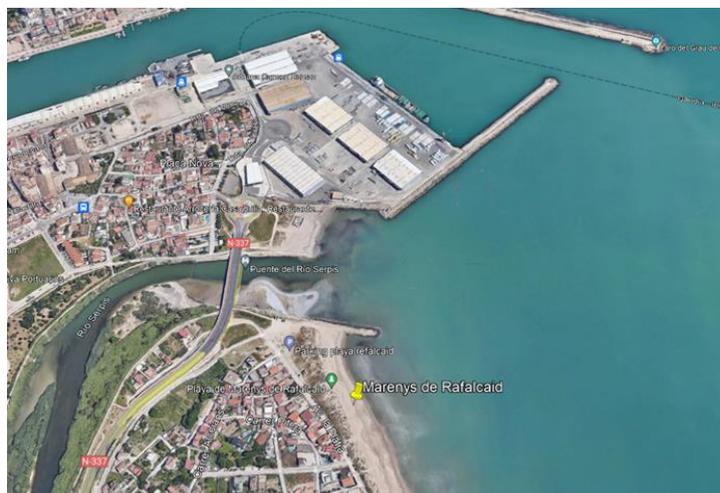


Figura 6. Imagen de la zona de muestreo en la playa Marenys de Rafalcaid. Fuente: Google Earth.

### 1.5.2 Playa Gandía

Esta playa pertenece al municipio de Gandía (Valencia) España. Sus arenas se orientan hacia el Levante en unos siete kilómetros y 100 metros de ancho. Por el norte la arena se extiende hacia las playas pertenecientes a los municipios de Xeresa y Xeraco, estando limitada por el sur por los muelles del puerto deportivo del Club Náutico y el puerto comercial (Figura 7).

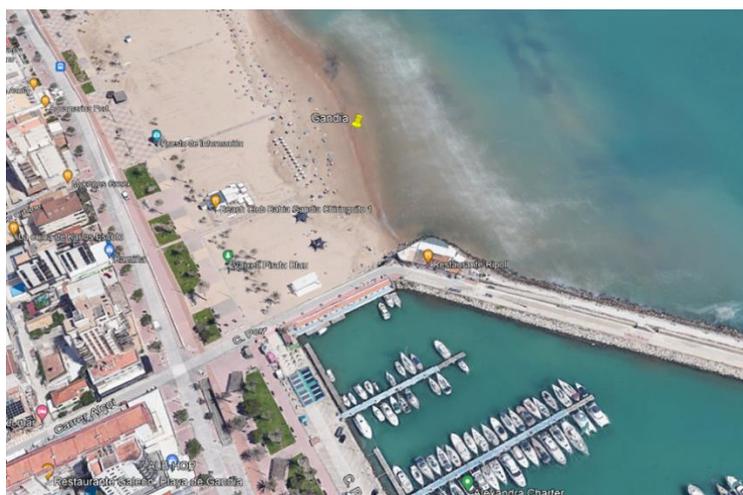


Figura 7. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Gandía. Fuente: Google Earth.

### 1.5.3 Playa de Las Arenas de Valencia

La playa de Las Arenas está en Valencia y es uno de los arenales urbanos más célebres de la capital valenciana. Con una longitud de 1,200 metros, está bordeada por un amplio paseo marítimo en el que sobresalen, entre los numerosos comercios y locales de ocio, unas antiguas casas de baño. Esta hermosa playa se encuentra entre el puerto de ocio de la ciudad (la Marina Juan Carlos I) y la tradicional Playa de la Malvarrosa (Figura 8).

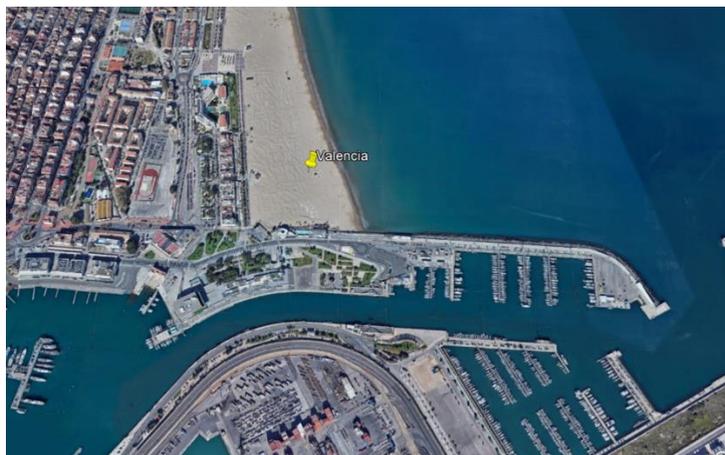


Figura 8. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Valencia. Fuente: Google Earth.

### 1.5.4 Playa de Les Palmeres

Esta playa se encuentra en el municipio de Sueca, en la provincia de Valencia, España. Presenta una longitud de aproximadamente 1.500 metros, su ancho oscila entre los 28 y los 46 metros. Esta playa sufre gran erosión y pérdida continua de arena, ya que se encuentra limitada al norte por el puerto deportivo de El Perelló y al sur por la gola del Mareny de Barraquetes (Figura 9).



Figura 9. Imagen de la zona de muestreo en la playa de Les Palmeres. Fuente: Google Earth.

## 1.6. El bisfenol (BPA) y su regulación

El Bisfenol A (BPA) es una sustancia química industrial que se ha utilizado para fabricar ciertos plásticos y resinas desde los años cincuenta. Se encuentra en plásticos de policarbonato y resinas epoxídicas. Los plásticos de policarbonato se usan a menudo en recipientes que almacenan alimentos y bebidas, como botellas de agua, y las resinas epoxídicas se emplean para recubrir el interior de productos metálicos, como latas de comida y tapones de botellas (Figura 10).

En los mares, el BPA puede tener efectos perjudiciales. Algunos estudios han mostrado que el BPA no comienza a degradarse en el agua natural de los ríos hasta después de 50 días y, en el agua de mar, este proceso es aún más lento. Esto implica que el BPA puede persistir en el medio marino durante largos períodos, aumentando el riesgo de exposición para la vida acuática y acumulándose potencialmente en la cadena alimentaria (Sarah Romero, 2022).

El principal problema del BPA es su alta toxicidad, ya que es un potencial disruptor endocrino debido a su capacidad para unirse a receptores de estrógenos. Por ello, es crucial controlar su posible lixiviación desde los plásticos al medio ambiente. La exposición al BPA puede causar cambios de comportamiento, cáncer, pubertad temprana, diabetes y obesidad, daño prostático, disminución de la cantidad de esperma, daño cerebral y alteraciones cromosómicas, entre otros efectos (González et al., 2011). Además, se ha demostrado que puede provocar poliquistosis ovárica, problemas de fertilidad femenina, feminización y alteraciones reproductivas, inmunológicas y de desarrollo (Ruiz, 2013). Por otra parte, algunos experimentos realizados en animales han demostrado que el BPA influye en el desarrollo de las glándulas mamarias (Markey et al., 2001), provoca malformaciones uretrales (Timms et al., 2005) y causa aneuploidía meiótica (Hunt et al., 2003).

El bisfenol A (BPA) es el compuesto químico más representativo del grupo de los bisfenoles y el que se produce en las mayores cantidades. La producción mundial de BPA se estimó en 7,7 millones de toneladas en 2015, 8 millones de toneladas en 2016 y se espera que alcance más de los 11,6 millones de toneladas en 2024. El 95% del BPA producido se usa como monómero para la síntesis de plásticos de policarbonato (PC) y resinas epoxi. El otro 5% se emplea en otras aplicaciones como estabilizador, retardante de llama o como antioxidante e inhibidor en la producción y procesamiento de cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP) y polietileno (PE) (Ruiz, 2013).

Actualmente, en la fabricación de productos plásticos, se usan otros bisfenoles derivados del BPA, como el bisfenol AF (BPAF) y el bisfenol C (BPC) (Figura 5). Estos derivados del BPA se utilizan como alternativas al BPA tradicional debido a las preocupaciones sobre los efectos adversos del BPA en la salud humana y el medio ambiente. El BPAF se utiliza en la fabricación de polímeros especiales y recubrimientos que requieren una mayor resistencia térmica que la que ofrece el BPA. Por otro lado, el BPC se emplea en aplicaciones similares y en productos que requieren una mayor durabilidad.

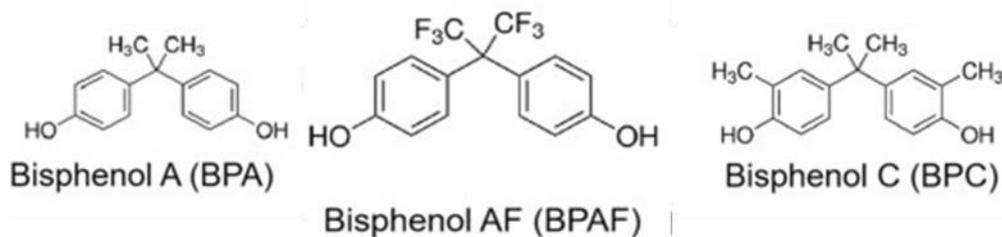


Figura 10. Representación química del BPA y sus derivados BPAF y BPC. Fuente: ScienceDirect (2023).

La problemática asociada con estos compuestos bisfenólicos deriva de su capacidad de actuar como disruptores endocrinos, lo que significa que pueden interferir con el sistema hormonal del cuerpo. Se ha relacionado la exposición a estos químicos con una variedad de problemas de salud, incluyendo trastornos endocrino-metabólicos y efectos sobre la salud del cerebro y la próstata de fetos, bebés y niños. Además, existe la preocupación de que estos compuestos puedan filtrarse en alimentos y bebidas desde los envases que los contienen, aumentando así la exposición humana (Arnold C., National Geographic, 2023).

En 2023, un artículo de El País (el País, 2023) señalaba que la Comisión Europea estaba considerando la prohibición del Bisfenol A (BPA) en envases alimentarios debido a la preocupación por la cantidad de BPA que las personas pueden ingerir, la cual supera con creces los niveles considerados seguros. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) también ha proporcionado datos alarmantes, como que una lata de atún de 100 gramos puede contener unos 3,7 microgramos de BPA, lo que significa que una persona podría superar 264 veces la cantidad segura de BPA al consumir una sola lata. Estos hallazgos han impulsado a la Comisión Europea a plantear la prohibición de este compuesto, que es conocido por ser un disruptor endocrino capaz de alterar el funcionamiento del organismo.

En respuesta a estas preocupaciones, se han implementado regulaciones en algunas regiones para limitar el uso de BPA y sus derivados en productos que entran en contacto con alimentos y bebidas. Sin embargo, la regulación varía según el país y aún se debate la seguridad de estos compuestos.

Es importante mencionar que, en España, el uso de BPA está regulado, y se han tomado medidas para limitar su presencia en productos de consumo. La Unión Europea acordó prohibir la fabricación y venta de biberones de PC así como de otros productos plásticos de PC que estuviesen en contacto directo con alimentos. En España, se adoptó esta medida en el BOE nº 72 del 25 de marzo de 2011 (Orden PRE/628/2011) de 22 de marzo, por la que se modifica el Anexo II del Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, por el que se aprueba la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos y se regulan determinadas condiciones de ensayo.

Según la Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020, las aguas destinadas al consumo humano deben tener una concentración de bisfenol A menor a 2,5 µg/L para garantizar que sean saludables y limpias (Directiva (UE) 2020/2184, 2020, anexo I, parte B).

El Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, que establece los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro, incluye el bisfenol A como parámetro de calidad del agua potable a controlar.

## **1.7. Lixiviación de BPA y otros bisfenoles desde los microplásticos**

### **1.7.1. ¿Qué es la lixiviación?**

Se denomina lixiviación al proceso de extracción una sustancia de un material sólido, después de haber estado en contacto con un líquido. La lixiviación de BPA es un fenómeno que ocurre cuando este compuesto químico se libera desde los plásticos a los distintos entornos en el medio ambiente, especialmente en medios acuosos como mares, ríos y lagos. Un estudio realizado por la Universitat Politècnica de València ha investigado la lixiviación de BPA desde microplásticos de policarbonato en distintas matrices acuosas de la zona costera, como agua de mar, agua de marjal, agua de río y agua de la Albufera de Valencia. El estudio se centró en observar las diferencias en la cantidad de contaminante liberada en función de la matriz empleada. Los resultados mostraron que la lixiviación de BPA puede ser influenciada por varios factores, incluyendo el tiempo de contacto entre el agua y los microplásticos, la cantidad de microplástico presente y el tamaño de los microplásticos de policarbonato. En dicho estudio se resalta que la liberación de BPA y otros aditivos tóxicos desde los microplásticos, cuya descomposición se ve acelerada por la acción de la luz solar, las corrientes, las olas, la salinidad, etc., es una preocupación creciente debido a su potencial para alcanzar la cadena trófica y afectar a los ecosistemas y la salud humana (B. Galán, 2023).

### **¿Cómo se acelera la lixiviación?**

La lixiviación puede acelerarse por varios factores ambientales y condiciones fisicoquímicas. Algunos de los factores que pueden influir en la lixiviación del BPA desde los microplásticos de policarbonato son:

- **Tiempo de contacto:** Cuanto más tiempo estén en contacto los microplásticos con el agua, mayor será la cantidad de BPA que se puede liberar.
- **Cantidad de microplástico:** A mayor cantidad de microplástico presente, mayor es la superficie disponible para la lixiviación del BPA.
- **Tamaño de los microplásticos:** Los microplásticos más pequeños tienen una mayor superficie en relación con su volumen, lo que puede aumentar la lixiviación del BPA.
- **Condiciones ambientales:** Factores como la luz solar, la temperatura, la salinidad y el pH del agua pueden afectar la velocidad y la cantidad de BPA que se lixivía desde los microplásticos.
- **Foto-degradación:** La exposición a la luz solar puede causar la oxidación de la estructura química de los polímeros, haciéndolos más frágiles y propensos a la liberación de BPA.

Estos factores pueden interactuar entre sí, y su impacto en la lixiviación del BPA puede variar dependiendo del entorno específico en el que se encuentren los microplásticos Universitat Politècnica de València (B. Galán, 2023).

En un estudio realizado en la costa este de los Estados Unidos (GESAMP, 2015), investigadores encontraron altos niveles de BPA en microplásticos recogidos de la arena de la playa. Estos microplásticos, que incluían fragmentos de botellas de plástico y otros desechos plásticos, mostraron una capacidad significativa para liberar BPA en el entorno marino. El estudio resaltó cómo la degradación de los productos plásticos en el medio ambiente costero puede aumentar la exposición al BPA, con posibles consecuencias para los ecosistemas marinos y la salud humana. Por lo tanto, comprender los mecanismos de lixiviación de BPA de plásticos y microplásticos ampliamente presentes en las arenas de playa es crucial para evaluar y abordar esta problemática emergente y desarrollar estrategias efectivas de mitigación y gestión de la contaminación plástica en los ecosistemas costeros.

## **1.8. Análisis de compuestos contaminantes en matrices acuosas**

El análisis de contaminantes a niveles de trazas requiere de la combinación de una etapa de tratamiento previo de la muestra, como la extracción en fase sólida (SPE), y de una técnica de análisis suficientemente sensible y selectiva, como la cromatografía. La etapa de tratamiento permite tanto la limpieza de las muestras, al eliminar parte de los componentes de la matriz de la muestra que no interesen en el análisis, como la concentración de los contaminantes que se desean analizar.

### **1.8.1. Extracción en fase sólida (SPE)**

La técnica de extracción en fase sólida (SPE) es un método de preparación de muestras que se utiliza ampliamente en los laboratorios de análisis para extraer compuestos de interés de una matriz de muestra compleja. Esta técnica permite la extracción, limpieza y concentración de analitos antes de su cuantificación.

La SPE utiliza material particulado sólido de relleno cromatográfico (sorbente) empaquetado normalmente en un dispositivo tipo cartucho, columna o disco. Las muestras que contienen los contaminantes casi siempre están en estado líquido, aunque también existen aplicaciones que emplean muestras en fase gaseosa. El paso de la muestra a través del sorbente permite extraer químicamente algunos componentes de la muestra.

En la SPE se hace percolar un volumen conocido de muestra a través del sorbente sólido empaquetado. Las condiciones de paso de la muestra han de estar cuidadosamente controladas para favorecer que el analito se absorba de forma preferente sobre el sorbente empleado mientras se descarta el resto de componentes de la matriz de la muestra que no son afines al sorbente.

El proceso de SPE se rige por los principios de la cromatografía líquida. Se introduce una muestra en una columna o cartucho que contiene un lecho de partículas adecuadas (fase estacionaria) y el eluyente (fase móvil) fluye a través del lecho. Al elegir una combinación adecuada de fase móvil y fase estacionaria, los componentes de la muestra pueden

atravesar directamente la fase estacionaria o pueden retenerse selectivamente. La SPE, además de permitir la eliminación selectiva de interferencias, permite mejorar significativamente la precisión, exactitud y sensibilidad de los análisis posteriores, como la cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC), cromatografía de gases (GC), cromatografía en capa fina (TLC), entre otros. (Waters, 2020).

En resumen, la SPE es una herramienta poderosa en la tecnología de preparación de muestras que ayuda a superar desafíos analíticos y a reportar valores a niveles de concentración más bajos sin comprometer la calidad del análisis.

### **Etapas del proceso de SPE**

El proceso de extracción en fase sólida utilizando un sorbente sólido empaquetado en cartucho implica varias etapas clave para aislar y concentrar los analitos de interés de una muestra (Figura 11). Estas son las etapas generales del procedimiento de SPE:

**Acondicionado:** Permite preparar el sorbente antes de cargar la muestra. Normalmente el sorbente se activa pasando disolventes que aseguran su humectabilidad.

**Carga:** Se hace pasar la muestra a través del sorbente para que los analitos se adsorban en el mismo.

**Lavado:** Se hace pasar por el sorbente un disolvente para eliminar las impurezas y aquellos componentes que no están fuertemente retenidos en el sorbente. El disolvente elegido no ha de eluir los analitos de interés.

**Elución:** Se eluyen del sorbente los analitos de interés haciendo pasar un disolvente en el cual los analitos tienen una mayor solubilidad.

La SPE es una técnica versátil que puede adaptarse a una amplia gama de aplicaciones analíticas (Soledad Rodríguez, 2017) y resulta esencial la selección del tipo de sorbente y los disolventes adecuados para cada una de las etapas de la extracción, que deberán tener en cuenta las propiedades químicas de los analitos y las impurezas presentes en la muestra.

Tras la extracción, la fracción de la elución se ha de filtrar para proceder al análisis de los compuestos de interés empleando técnicas adecuadas como HPLC o GC.

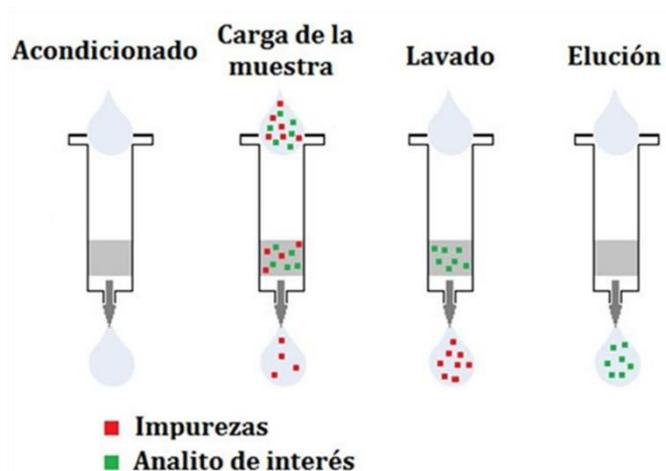


Figura 11. Etapas de la extracción por SPE. (Fuente: LABCLIN, 2022).

### 1.8.2. Cromatografía líquida de alta resolución

La cromatografía es una técnica analítica de laboratorio que se utiliza para separar y cuantificar los distintos componentes de una mezcla. Se trata de una técnica muy sensible y precisa, que puede manejar una amplia variedad de compuestos, desde sustancias orgánicas sencillas como plaguicidas, aminas o fármacos, entre otros, hasta biomoléculas como proteínas y ácidos nucleicos. Esta técnica se utiliza como sistema de análisis en muchos campos, incluyendo investigación farmacéutica, control de calidad, investigación ambiental y bioquímica.

La cromatografía puede ser de muchos tipos, como la cromatografía de gases (GC) o la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), cada una con sus propios componentes y características específicas. La elección del tipo de cromatografía depende de la naturaleza de la muestra y de los componentes que se desean separar.

La cromatografía líquida de alta eficacia (en inglés, High Performance Liquid Chromatography, HPLC) se basa en la interacción de los distintos componentes de la mezcla con la fase móvil, un disolvente líquido o una mezcla de disolventes líquidos, y la fase estacionaria, un sólido empaquetado en una columna de acero. La fase móvil, sobre la que se inyecta la muestra, fluye a través de la fase estacionaria gracias a un sistema de bombeo de alta presión.

El instrumento que permite llevar a cabo el análisis cromatográfico es el cromatógrafo, y consta de los siguientes componentes (Figura 12):

- 1. Fase Móvil:** el disolvente o mezcla de disolventes que transporta la muestra a través de la columna.
- 2. Bomba:** impulsa la fase móvil a través de la columna cromatográfica a una velocidad constante y controlada.
- 3. Sistema de inyección de la muestra:** permite introducir un pequeño volumen de la muestra en el sistema de HPLC.
- 4. Columna cromatográfica:** cuando la muestra se desplaza por la columna, sus componentes interactúan de manera diferente con las fases móvil y estacionaria, lo que provoca la separación de los compuestos según su afinidad relativa hacia cada fase.
- 5. Detector:** a medida que los componentes separados salen de la columna, pasan por un detector que proporciona una señal proporcional a la cantidad de componente presente.
- 6. Sistema de registro de señal:** El detector envía señales continuamente a un ordenador, que posee un software capaz de registrar la señal a lo largo del tiempo de análisis. En estos registros, que se denominan cromatogramas, aparece un pico de señal por cada uno de los compuestos separados.

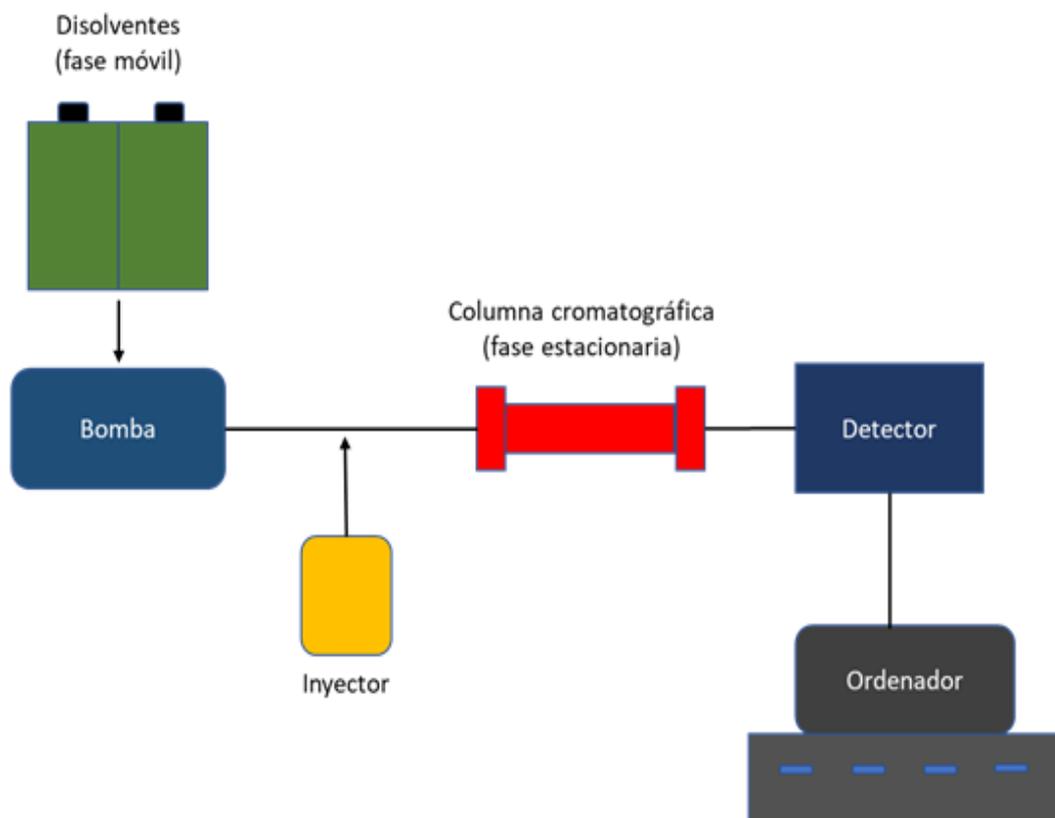


Figura 12. Diagrama simplificado del funcionamiento de un equipo HPLC. Fuente: Propia.

Algunos equipos cromatográficos tienen además de los componentes esenciales comentados un horno, que permite mantener la columna a una temperatura dada, lo cual puede facilitar la separación de los componentes.

En la Figura 13, se muestra el instrumento de HPLC que se empleó para los análisis en este TFM. El equipo cromatográfico está equipado con dos detectores: un detector de fila de diodos (DAD), que mide la absorbancia a una o varias longitudes de onda en el espectro ultravioleta-visible, que no se empleó en nuestro trabajo; y un detector de fluorescencia (FL), que mide la intensidad de emisión de fluorescencia, que es el que se empleó en el análisis de los compuestos bisfenólicos.

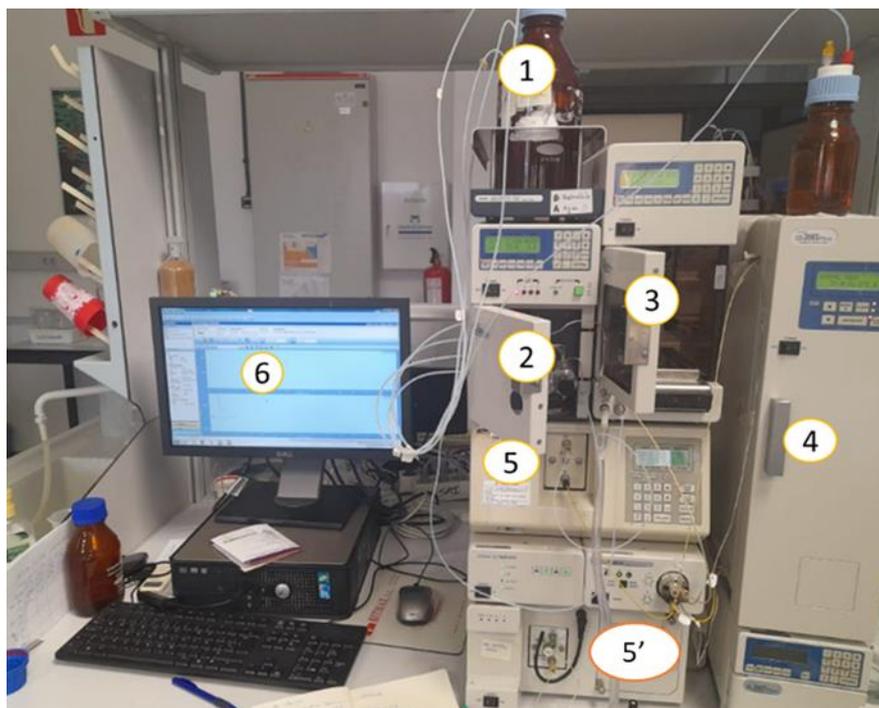


Figura 13. Componentes del sistema HPLC utilizado en TFM: 1, recipientes con la fase móvil; 2, bomba de alta presión; 3, inyector automático; 4, horno para la columna (con la fase estacionaria); 5, detector de fluorescencia, 5' UV-vis de fila de diodos y 6 sistema de recogida de datos.

Como se ha comentado, durante el análisis cromatográfico, la señal que llega al detector se registra a lo largo del tiempo de análisis (el tiempo necesario para la separación de los componentes) y se obtiene el cromatograma (Figura 14). En el cromatograma, después del tiempo muerto ( $t_M$ , el tiempo que tardan en llegar al detector los componentes no retenidos por la columna) aparecerán distintos picos, cada uno correspondiente a uno de los componentes de la muestra. Cada compuesto tendrá un tiempo de retención característico ( $t_R$ , el tiempo desde que se inyecta la muestra hasta que aparece el máximo del pico), parámetro que se utiliza para identificar los componentes de la muestra. En la Figura 9 se muestra un cromatograma con dos picos. La medida del área bajo cada pico sirve para cuantificar la concentración del componente o especie de la muestra que se eluye de la columna en cada  $t_R$ , puesto que está directamente relacionada con su concentración.

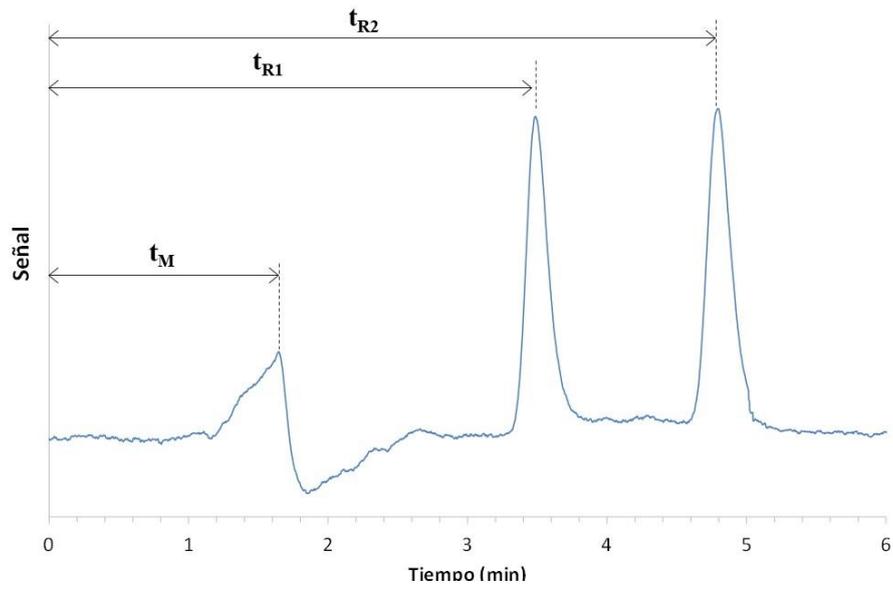


Figura 14. Cromatograma de dos componentes y sus parámetros característicos. Fuente: Propia.

## 2. OBJETIVOS

El presente TFM pretende evaluar la presencia de plásticos y microplásticos en arenas de playa de la Comunidad Valenciana y la posible lixiviación de BPA y otros bisfenoles a los sistemas acuáticos. Para ello, se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Establecer una estrategia para el muestreo de plásticos y microplásticos en arenas de playa.
- Identificar y clasificar los distintos tipos de plásticos y microplásticos hallados.
- Aplicar sobre los microplásticos un proceso de lixiviación en agua de mar que favorezca la liberación de BPA y otros bisfenoles al medio acuoso.
- Limpiar y preconcentrar las disoluciones de lixiviado mediante un proceso de extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos comerciales.
- Analizar la concentración de BPA, BPAF y BPC en los extractos de los lixiviados mediante cromatografía líquida de alta resolución con detección fluorescente (HPLC- FL).

## 3. MATERIALES

### 3.1 Materiales y reactivos

Respecto al material utilizado en este TFM, podemos distinguir entre el utilizado en el laboratorio y el empleado en la toma de muestra de los plásticos.

En el laboratorio se han empleado los siguientes materiales y reactivos químicos:

- ✓ Acetonitrilo (ACN)
- ✓ Ácido Clorhídrico (HCl)
- ✓ Agua Milli-Q
- ✓ Bisfenol A
- ✓ Bisfenol AF
- ✓ Bisfenol C
- ✓ CaCl<sub>2</sub>
- ✓ Metanol (MeOH)
- ✓ Bandejas de aluminio
- ✓ Cartuchos Strata X de 200 mg
- ✓ Colador
- ✓ Filtros de jeringa de PTFE de 0,22 µm
- ✓ Tamices de distintos tamaños de poro (125 µm, 4 mm)

Para la toma de muestra se ha utilizado el siguiente material:

- ✓ Bolsas plásticas con cierre zip
- ✓ Lamina de plástico rectangular de 24 cm de ancho x 28 cm de largo.
- ✓ Cepillo limpiador
- ✓ Colador de acero de 1mm de malla y 20 cm de diámetro
- ✓ Cuerda de 20 metros
- ✓ Molde redondo de base desmontable con 20 cm de diámetro y 5 cm de altura.
- ✓ Pala pequeña
- ✓ Recipiente de 5 litros

### 3.2 Instrumentos

A continuación, se detallan los aparatos de laboratorio e instrumentos de análisis que se han utilizado en el laboratorio para la realización de este proyecto:

- ✓ Agitador magnético
- ✓ Centrífuga
- ✓ Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (HPLC) Jasco provisto de una bomba cuaternaria, inyector automático, horno para columna y detector de fluorescencia. La columna cromatográfica era una columna C18 Avantor de 3,6  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, 4,6 mm de diámetro interno y 10 cm de longitud.
- ✓ Picadora de vaso de 1L
- ✓ Smartphone
- ✓ Sistema de extracción en fase sólida unida a una bomba de vacío.
- ✓ Sistema de filtración de disolventes del HPLC

## **4. MÉTODOS**

A continuación, se describen los procedimientos empleados en las distintas fases del estudio: la toma de muestras y separación de los plásticos, pruebas de identificación, el lavado y clasificación de los plásticos, el proceso de lixiviación, el proceso de extracción en fase sólida y el procedimiento de análisis de los extractos de mezclas de los tres bisfenoles seleccionados en este estudio.

### **4.1 Muestreo y separación de los plásticos**

Para evaluar la presencia de plásticos y microplásticos en las playas de la zona costera valenciana, se emplearon dos procedimientos de muestreo distintos, con la finalidad de seleccionar aquel que nos dé una idea más clara de la presencia y tipos de plásticos hallados en la zona. Un muestreo se realizó en la línea de marea, y el otro mediante inspección visual en zonas alejadas de la línea de marea que actúan de barrera como dunas, cerca del paseo marítimo, de plantas o de construcciones en la arena, etc. La combinación de estos métodos proporciona una imagen más precisa y completa de la presencia de plásticos y microplásticos en estas playas.

Con el muestreo en la línea de marea se pretende capturar una variedad de materiales, incluidos los microplásticos no visibles a simple vista.

Por otra parte, con el muestreo por inspección visual se pretende realizar una recolección rápida y eficiente de plásticos y microplásticos visibles en zonas alejadas de la línea de marea en las que el viento acumula los plásticos. En este caso, los plásticos proceden mayoritariamente del uso turístico que se hace de las playas, aunque también se acumulan en estos puntos residuos plásticos que han sido arrastrados por el mar durante temporales de vientos y lluvias.

#### **4.1.1. Muestreo en la línea de marea**

Este fue el primer tipo de muestreo realizado, y solo se llevó a cabo en las playas de Marenys de Rafelcaid, Valencia y Gandía una vez. Para la toma de muestra, se siguió un protocolo similar al establecido por J.C. Alvarez-Zeferito y col (J.C. Alvarez-Zeferito y col, 2020). Se inició el muestreo en un punto geográfico en la línea de marea. En el punto seleccionado, se insertó por presión un molde de aluminio de 20 cm de diámetro para recoger la arena superficial con una profundidad de entre 1-2 cm. A continuación, se usó una pala metálica para quitar la arena de alrededor del molde y se insertó bajo el molde una lámina de plástico dura para separar la arena (Figura 15). La muestra de arena recogida, se pasó a una bolsa sellable, se rotuló y se llevó al laboratorio.



Figura 15. Proceso recolección de muestras en la línea de marea.

Siguiendo este sistema de muestreo, se tomaron en total 11 muestras de arena (una muestra cada 20m), con un transecto global de unos 200 metros a lo largo de la línea de marea. Para definir la distancia entre los puntos de muestreo, se utilizó una cuerda con una longitud de 20 metros. En la tabla 3 se muestran los puntos exactos de localización, tomados con Google Maps, en los que se recogieron las 11 muestras en cada una de las playas (Tabla 3).

Tabla 3. Muestreos realizados en febrero del 2024 en la línea de marea.

Playa	Muestra	Localización
<b>Marenys de Rafalcaid</b>	Rafa-Feb-M1	38°59'23.2"N 0°09'03.7"W
	Rafa- Feb-M2	38°59'22.6"N 0°09'03.8"W
	Rafa- Feb-M3	38°59'22.4"N 0°09'03.8"W
	Rafa- Feb-M4	38°59'22.5"N 0°09'02.9"W
	Rafa- Feb-M5	38°59'21.7"N 0°09'03.1"W
	Rafa- Feb-M6	38°59'20.0"N 0°09'02.7"W
	Rafa- Feb-M7	38°59'19.4"N 0°09'02.2"W
	Rafa- Feb-M8	38°59'18.9"N 0°09'01.8"W
	Rafa- Feb-M9	38°59'18.1"N 0°09'01.4"W
	Rafa- Feb-M10	38°59'17.5"N 0°09'01.3"W
	Rafa- Feb-M11	38°59'17.5"N 0°09'00.8"W
	GND- Feb-M1	38°59'53.1"N 0°09'24.2"W
	GND- Feb-M2	38°59'56.2"N 0°09'23.3"W
	GND- Feb-M3	38°59'57.0"N 0°09'24.4"W
	GND- Feb-M4	38°59'57.0"N 0°09'24.5"W
	GND- Feb-M5	38°59'53.7"N 0°09'25.8"W
	GND- Feb-M6	38°59'59.1"N 0°09'25.6"W

<b>Gandía</b>	GND- Feb-M7	39°00'00.4"N 0°09'25.5"W
	GND- Feb-M8	39°00'01.0"N 0°09'25.8"W
	GND- Feb-M9	39°00'01.1"N 0°09'30.8"W
	GND- Feb-M10	38°59'55.8"N 0°09'28.9"W
	GND- Feb-M11	39°00'02.7"N 0°09'27.0"W
<b>Valencia</b>	VLC- Feb-M1	39°27'46.9"N 0°19'10.1"W
	VLC- Feb-M2	39°27'47.7"N 0°19'10.2"W
	VLC- Feb-M3	39°27'48.2"N 0°19'10.4"W
	VLC- Feb-M4	39°27'48.8"N 0°19'10.6"W
	VLC- Feb-M5	39°27'49.7"N 0°19'10.7"W
	VLC- Feb-M6	39°27'50.4"N 0°19'11.1"W
	VLC- Feb-M7	39°27'51.0"N 0°19'11.3"W
	VLC- Feb-M8	39°27'51.9"N 0°19'11.5"W
	VLC- Feb-M9	39°27'52.7"N 0°19'11.7"W
	VLC- Feb-M10	39°27'53.0"N 0°19'11.9"W
	VLC- Feb-M11	39°27'53.8"N 0°19'12.2"W

En las 3 playas, además de tomar muestra en estos puntos de la línea de marea, se recogieron fragmentos de plásticos y microplásticos visibles en el trayecto que se recorrió desde la entrada a la playa hasta el último punto de muestreo; estos plásticos fueron depositados en una bolsa que fue etiquetada como transepto. En la figura 16-A se muestra un ejemplo de la muestra de arena recogida en la línea de marea en la playa de Marenys de Rafalcaid, y en la Figura 16-B se muestran los fragmentos plásticos recogidos en el transepto de la playa de Gandía.

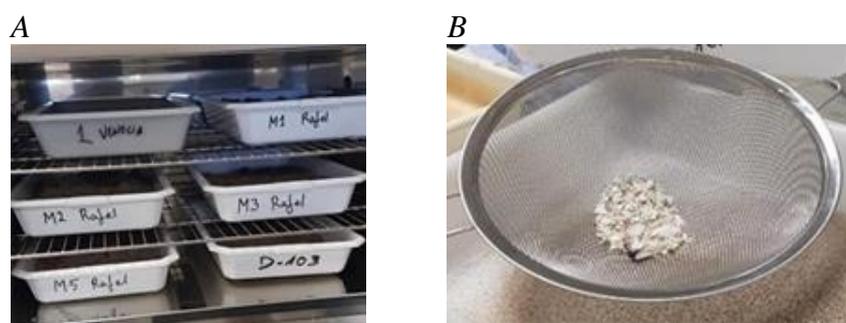


Figura 16. A. Muestra de arena recogida en la línea de marea en la playa de Rafalcaid. B. Fragmentos plásticos recogidos en el transepto de la playa de Gandía.

### ***Separación de los plásticos y otros residuos sólidos de la arena de playa***

Todas las muestras de arena recogidas en cada playa empleando este tipo de muestreo, se llevaron al laboratorio. Una vez allí, el primer paso consistió en el secado de la arena, en estufa a 105°C durante 24 horas (Figura 17-A). Este proceso se realizó con la intención de eliminar la humedad del sedimento, para su posterior tamizado a través de un colador de 20 cm de diámetro y 1 mm de malla (figura 17-B). De este modo, se separaron de la arena todos los residuos, (plásticos y conchas principalmente), que posteriormente, se identificaron, clasificaron y lavaron antes de su uso.

En el proceso, se pesó también la cantidad de arena recogida en cada caso.



*Figura 17. A. Secado en el horno de muestras de arena tomadas en la línea de marea; B. Residuos sólidos tras el tamizado de la arena de una de las muestras.*

De entre los residuos que quedaron en el colador, se descartaron los que no eran claramente plásticos como conchas, materiales de papel, colillas, piedras, etc.

Posteriormente, con los materiales restantes, se procedió a la identificación de residuos plásticos por identificación visual o por flotación y reacción con HCl, en caso de dudas. Y finalmente, se realizó un lavado y secado a 80°C de los residuos plásticos.

#### **4.1.2. Muestreo por inspección visual**

En este segundo tipo de muestreo se seleccionaron los puntos de muestreo mediante una inspección visual, escogiendo puntos de las playas en los que se observó acumulación de materiales plásticos en la arena. Los residuos plásticos se encontraron normalmente acumulados en zonas de la playa que actúan de barrera como dunas, cerca del paseo marítimo, de plantas, de señales o de construcciones en la arena, etc. En este muestreo se recorrió un transepto lineal paralelo al mar de aproximadamente 200-300m y se tomó muestras en 5 puntos de muestreo en cada playa, además de una muestra residuos plásticos recogidos a lo largo del transepto.

En cada punto de muestreo elegido, del que se registró su ubicación geográfica, se tamizaron unos 5 kg de arena sobre un recipiente marcado para indicar la cantidad de arena a tamizar en cada punto de muestreo (Figura 18-A). La arena con los plásticos y microplásticos observados en el punto seleccionado, se tomó con una pala y se pasó a través de un colador de 20 cm de diámetro y de 1mm de malla. Finalmente, la arena tamizada se descartó, y los residuos de plástico y otros residuos que quedaron en el colador (Figura 18-B) se guardaron en una bolsa de plástico sellable, que se rotuló y llevó al laboratorio.



Figura 18. A. Recipiente con la arena tamizada en uno de los muestreos (la marca de puntos discontinuos indica que se han tamizado aproximadamente 5 Kg de arena). B. Colador con los residuos plásticos y otros residuos recogidos en uno de los puntos de m

Este segundo tipo de muestreo se empleó en los meses de abril y mayo para recoger plásticos y microplásticos en las playas de Gandía, Marenys de Rafalcaid, Les Palmeres y Valencia. En las Tablas 4 y 5 se muestra la localización de los 5 puntos de muestreo en cada playa en las 2 fechas de recogida.

Tabla 4. Muestreos realizados en abril de 2024 mediante inspección visual.

Playa	Muestra	Localización
<b>Marenys de Rafalcaid</b>	Rafa-Abril- M1	38°59'21.78 N 0°09'02.71" O
	Rafa-Abril- M2	38°59'22.09 N 0°09'03.05" O
	Rafa-Abril -M3	38°59'22.44 N 0°09'03.45" O
	Rafa-Abril -M4	38°59'22.85 N 0°09'03.81" O
	Rafa-Abril -M5	38°59'23.06 N 0°09'04.98" O
<b>Gandía</b>	GND-Abril -M1	38°59'54.35" N 0°09'22.53" O
	GND-Abril -M2	38°59'54.76" N 0°09'22.99" O
	GND-Abril -M3	38°59'55.10" N 0°09'23.43" O
	GND-Abril -M4	38°59'56.35" N 0°09'24.53" O
	GND-Abril -M5	38°59'57.78" N 0°09'25.58" O
<b>Les Palmeres</b>	PAL-Abril -M1	39°14'59.58" N 0°15'30.99" O
	PAL-Abril -M2	39°14'00.58" N 0°15'31.57" O
	PAL-Abril -M3	39°14'01.93" N 0°15'32.77" O
	PAL-Abril -M4	39°14'02.73" N 0°15'33.47" O
	PAL-Abril -M5	39°14'03.56" N 0°15'34.49" O
<b>Valencia</b>	VLC-Abril -M1	39°27'46.94" N 0°19'09.28" O
	VLC-Abril -M2	39°27'47.97" N 0°19'09.93" O
	VLC-Abril -M3	39°27'48.35" N 0°19'10.51" O
	VLC-Abril -M4	39°27'48.95" N 0°19'10.99" O
	VLC-Abril -M5	39°27'49.36" N 0°19'11.68" O

Tabla 5. Muestras realizadas en mayo de 2024 mediante inspección visual.

Playa	Muestra	Localización
<b>Marenys de Rafalcaid</b>	RAF-Mayo- M1	38°59'13.4"N 0°09'00.4"O
	RAF-Mayo- M2	38°59'15.3"N 0°09'01.7" O
	RAF-Mayo -M3	38°59'16.5"N 0°09'02.7"O
	RAF-Mayo -M4	38°59'19.1"N 0°09'04.5"O
	RAF-Mayo -M5	38°59'20.3"N 0°09'05.6"O
<b>Gandía</b>	GND-Mayo -M1	38°59'56.4"N 0°09'26.8"O
	GND-Mayo-M2	38°59'56.4"N 0°09'26.8"O
	GND-Mayo -M3	38°59'59.3"N 0°09'29.6" O
	GND-Mayo-M4	39°00'01.8"N 0°09'31.7"O
	GND-Mayo -M5	39°00'03.3"N 0°09'33.3"O
<b>Les Palmeres</b>	PAL-Mayo -M1	39°14'57.4"N 0°15'31.3"O
	PAL-Mayo -M2	39°14'59.7"N 0°15'32.8"O
	PAL-Mayo -M3	39°15'01.2"N 0°15'33.6"O
	PAL-Mayo -M4	39°15'02.6"N 0°15'34.0"O
	PAL-Mayo -M5	39°15'05.3"N 0°15'35.4"O
<b>Valencia</b>	VLC-Mayo -M1	39°27'49.0"N 0°19'20.7"O
	VLC-Mayo-M2	39°27'50.8"N 0°19'21.1"O
	VLC-Mayo -M3	39°27'53.3"N 0°19'20.7"O
	VLC-Mayo-M4	39°27'55.7"N 0°19'21.7"O
	VLC-Mayo -M5	39°27'57.2"N 0°19'21.9"O

En las muestras recogidas con este tipo de muestreo, al llegar al laboratorio, se descartaron aquellos materiales no plásticos como colillas, cañas, conchas, etc. de entre los residuos recogidos con el colador, y se procedió al lavado de los plásticos con agua del grifo (Figura 19-A) y, después, con agua Milli-Q. Por último, se colocaron las distintas muestras en bandejas de aluminio (Figura 19-B) y se secaron los plásticos en el horno a 80°C durante 2-3 h (Figura 19-C).

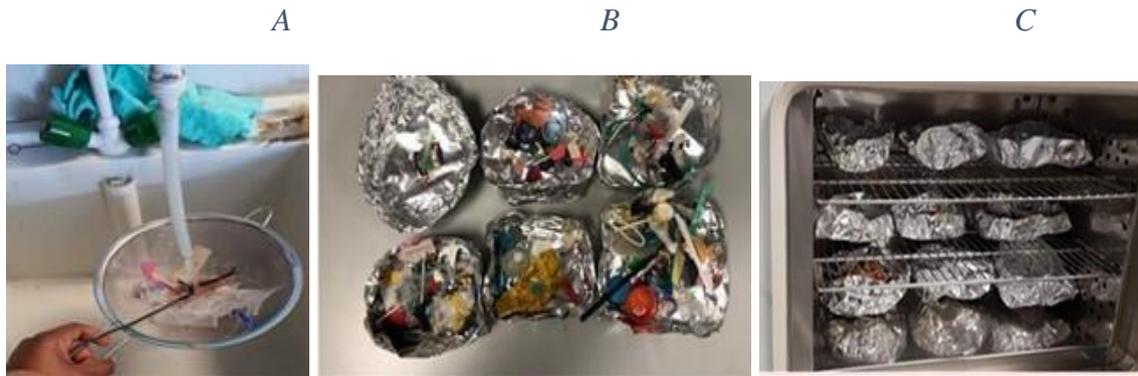


Figura 19. A. Lavado de los plásticos bajo el grifo de las muestras de plásticos. B. Muestras lavadas, recogidas en la playa de Gandía en el mes de abril mediante inspección visual. C. Secado de distintas muestras de plásticos.

## 4.2 Pruebas de identificación de plásticos

En los muestreos realizados en febrero siguiendo la línea de marea y, en algún caso, en los muestreos realizados mediante identificación visual, una vez separados los residuos sólidos de la arena y de otros materiales evidentemente no plásticos, quedaron algunos materiales sólidos, muchas veces pequeñas partículas blancas, que no podían identificarse claramente como materiales plásticos (Figura 20).



Figura 20. Residuos plásticos y no plásticos de una de las muestras de tomadas en la playa de Marenys de Rafalcaid en febrero del 2024, empleando el muestreo en línea de marea.

Para la identificación clara de los residuos plásticos, se emplearon 2 técnicas:

- Identificación por flotación en una disolución de alta densidad
- Identificación por reacción con HCl

Cuando junto con algunos microplásticos quedaron gran cantidad de conchas y piedrecitas, se realizó la prueba de flotación para diferenciar los plásticos del resto de partículas. En la prueba de flotación, se vierten los residuos en una disolución de cloruro de calcio al 54%, disolución con una alta densidad, en la que todos los plásticos flotan, y las piedras y la mayoría de las conchas caen al fondo del vaso.

En el procedimiento, se agita la disolución con los residuos durante 5 minutos. Pasado el tiempo, se deja reposar la disolución, y con una pinza se sacan todos los posibles

microplásticos, que quedan flotando en la disolución, que se lavan con agua Milli-Q y se secan al aire o en un horno a 80°C durante 1 h.

Por otra parte, se ha de considerar que algunos fragmentos muy pequeños de conchas quedan también flotando, por lo que se necesita una prueba adicional para distinguir las conchas que flotaban de los microplásticos. En esta prueba, se pusieron en contacto las partículas dudosas con una disolución de HCl 0.5 ml, de forma que las conchas se distinguen porque al estar formadas por CaCO<sub>3</sub>, reaccionan con el ácido liberándose CO<sub>2</sub>, mientras que los plásticos no dan reacción.

Para realizar este ensayo, se puso en un vaso la disolución de ácido clorhídrico y se agregaron las muestras secas de posibles plásticos/conchas (Figura 21). Lo residuos que no reaccionaron con el ácido, se consideraron plásticos.



*Figura 21. Reacción del ácido clorhídrico con los pedazos de concha.*

### **4.3. Clasificación de los plásticos recogidos y transformación a microplásticos**

Tras el lavado y secado de los materiales plásticos obtenidos en los distintos muestreos, se clasificaron los plásticos recogidos en cada muestreo incluyendo también los plásticos recogidos en los transeptos.

Para la clasificación, se tamizaron las muestras a través de un tamiz de 4 mm, de forma que se separaron los macroplásticos de los microplásticos. Se pesó ambos grupos para obtener el porcentaje de microplásticos en las muestras.

A continuación, se separaron los macroplásticos en distintos grupos para diferenciar entre fibras, películas, fragmentos, juguetes, etc. En la figura 22 se muestran dos ejemplos de dicha clasificación en dos muestras recogidas en la playa de Valencia con el protocolo de inspección visual en los meses de abril y mayo.

A

B



Figura 22. Clasificación de los plásticos recogidos en la playa de Valencia: A: muestra en el punto 4 en abril; B: muestra en el punto 3 en mayo.

Una vez clasificados, se realizó una muestra compuesta para cada playa, en cada fecha, mezclando los plásticos de los diferentes puntos de muestreo con los del transecto. Todos los plásticos mayores de  $4 \mu\text{m}$  se trituraron con una picadora durante 15 minutos. Pasado ese tiempo, se juntaron los microplásticos y los plásticos triturados y se guardaron hasta su posterior uso (Figura 23).



Figura 23. Muestra compuesta de Valencia: plásticos triturados.

#### 4.4. Proceso de lixiviación de bisfenoles

Como se ha comentado en la introducción, los microplásticos en contacto con el agua de mar, pueden liberar a los sistemas acuosos distintos componentes tóxicos, entre ellos, los bisfenoles.

Para simular el proceso de lixiviación que se produce de forma natural en el mar, pero de forma acelerada, se realizó un proceso controlado poniendo una cantidad grande y conocida de microplásticos en contacto con agua de mar filtrada, en agitación, durante 1 semana. Para ello, se tomó agua de mar en la playa del Mareny del Rafalcaid, y se filtró con un sistema de filtración al vacío (Figura 24) empleando un filtro de Nylon de  $0,45\mu\text{m}$ .



*Figura 24. Proceso filtración del agua de mar*

El proceso de lixiviación se realizó con la muestra compuesta, trasformada en microplásticos, de cada una de las playas de los muestreos de febrero, abril y mayo. Para cada muestra, el proceso de lixiviación se realizó por triplicado.

El procedimiento de lixiviación empleado fue el siguiente:

1. Se pesaron 2 g de microplásticos en un vaso de precipitados
2. Se añadieron 50 mL de agua de mar filtrada, medido con probeta
3. Se puso un imán agitador en el interior del vaso de precipitados
4. Se tapó el vaso con papel Parafilm
5. Se puso la disolución en agitación magnética continua durante una semana a 350 rpm (Figura 25).



Figura 25. Agitación de las muestras durante el proceso de lixiviación

#### 4.5. Separación de los residuos sólidos de la disolución de lixiviación

Una vez acabado el proceso de lixiviación, se realiza una separación del residuo sólido de las disoluciones de lixiviado. Dado que las disoluciones de lixiviado no se pueden filtrar con papel (nylon) porque el Nylon absorbe el BPA y otros bisfenoles, se procedió con el siguiente proceso de separación: se colocó un tamiz de 125  $\mu\text{m}$  sobre un vaso de precipitados y se trasvasó el líquido al vaso; en el tamiz quedaron retenidos los sólidos gruesos. En la figura 26 se muestran las tres réplicas de los lixiviados de una muestra de Valencia de febrero pasada por el tamiz de 0,125 mm, y se puede observar que en la disolución aún quedan partículas en suspensión. Por ello, el siguiente paso fue someter los lixiviados a un proceso de centrifugación a 4000 rpm durante 15 min para descartar el residuo sólido y quedarnos con el sobrenadante.



Figura 26.. Disoluciones de lixiviado de la muestra de febrero de la playa de Valencia tras una semana de agitación.

#### 4.6. Extracción en fase sólida de los bisfenoles de las disoluciones de lixiviado

Una vez se dispone de los lixiviados libres de partículas, éstos se sometieron a un proceso de extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos Strata X con 200 mg de sorbente. Para pasar las disoluciones por el cartucho, se utilizó un sistema de extracción al vacío como el que se muestra en la (Figura 27). Como se observa en dicha imagen, sobre los cartuchos de SPE se colocaron unas jeringas de 100 mL que sirven para contener los 50 mL de lixiviado. Este sistema facilitó el tratamiento simultáneo de múltiples muestras.



Figura 27. Sistema de vacío para extracción en fase sólida (SPE).

Las etapas del proceso de SPE aplicado fueron las siguientes:

- ✓ Acondicionado: se agregaron primero 5 mL de metanol, seguidos de 5 mL de agua Milli-Q, asegurándose de que el sorbente permaneciera húmedo.
- ✓ Procesado de la muestra: Se añadieron a las jeringas los 50 mL de la disolución de lixiviado, que se hizo pasar a través del sorbente a una velocidad baja.
- ✓ Lavado: Se añadieron 2 mL de agua para el lavado del sorbente.
- ✓ Secado: Durante 10 minutos, se pasó aire por el cartucho para secar el sorbente.
- ✓ Elución del BPA: Se realizó en dos fases, añadiendo primero 1 mL de metanol, seguido de un flujo de aire fuerte durante 1 minuto, y luego se añadió otro 1 mL de metanol. Finalmente, se pasó aire nuevamente por el cartucho para hacer pasar el disolvente. El extracto de la elución se recogió en tubos graduados, ajustando el volumen final a 2 mL.

Tras completar la extracción, el extracto se filtró utilizando filtros de jeringa de PTFE de 0,22  $\mu\text{m}$  y el eluido filtrado, se introdujo en un vial para el análisis de la concentración de BPA, BPAF y BPC mediante HPLC-FL, como se detalla en la sección siguiente.

#### 4.7. Análisis de bisfenoles mediante HPLC-FL

La concentración de BPA, BPAF y BPC presente en los extractos de la elución tras la SPE, se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detección fluorescente (HPLC-FL), un procedimiento analítico preciso y sensible que permite cuantificar estos compuestos asegurando una limpieza adecuada de la columna en un tiempo total de 25 min (Figura 28). Para poder cuantificar la concentración de los bisfenoles en los extractos, se preparó una serie de disoluciones patrón de mezcla de los 3 bisfenoles en metanol con un rango de concentraciones entre 0.006 y 0.25 mg/L, que se inyectaron en el cromatógrafo.

A continuación, se describen algunas características del procedimiento de análisis mediante HPLC-FL:

- ✓ Columna: Se utilizó una columna C18 Avantor de 10 cm de longitud, 4,6 mm de diámetro interno y un relleno de 3  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro como fase estacionaria.
- ✓ Inyección de Muestras: Se inyectaron 10  $\mu\text{L}$  de los patrones de mezcla o de los extractos de SPE.
- ✓ Fase móvil: La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo y agua, con una velocidad de flujo de 0,4 mL/min hasta los 8 minutos. Aunque los tres BPs salen del sistema antes de los 7 minutos, en el programa de análisis se aplicó a partir de los 7 minutos un gradiente aumentando tanto el flujo como el porcentaje de acetonitrilo para asegurar que la materia orgánica retenida en el Strata X y eluída con metanol salga completamente de la columna antes de la siguiente inyección. El programa de análisis empleado tenía las siguientes condiciones de composición y velocidad de flujo a lo largo del tiempo (Tabla 6):

Tabla 6. Condiciones del programa de análisis: variación de la composición y flujo con el tiempo.

Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	%ACN	%Agua
0	0,4	60	40
7	<u>0,4</u>	<u>60</u>	<u>40</u>
<u>9</u>	<u>0,4</u>	<u>80</u>	<u>20</u>
<u>11</u>	<u>0,8</u>	<u>80</u>	<u>20</u>
<u>16</u>	<u>0,8</u>	<u>80</u>	<u>20</u>
<u>18</u>	<u>0,8</u>	<u>60</u>	<u>40</u>
<u>19</u>	<u>0,4</u>	<u>60</u>	<u>40</u>
<u>25</u>	<u>0,4</u>	<u>60</u>	<u>40</u>

- ✓ Tiempo de retención: En estas condiciones, el BPA tiene un tiempo de retención de 4,6 min, el BPAF de 6,0 min y el BPC de 6,6 min (Figura 28).
- ✓ Detección: Se empleó un detector de fluorescencia con una ganancia de 1000, con longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) a 282 nm y emisión ( $\lambda_{\text{em}}$ ) a 308 nm.

Para la cuantificación de las concentraciones de BPA, BPAF y BPC en los extractos de los lixiviados se mide el área de los picos obtenidos en el cromatograma para cada extracto, y se introducen en la recta de calibrado de patrones obtenida a partir de la inyección de las mezclas patrón.

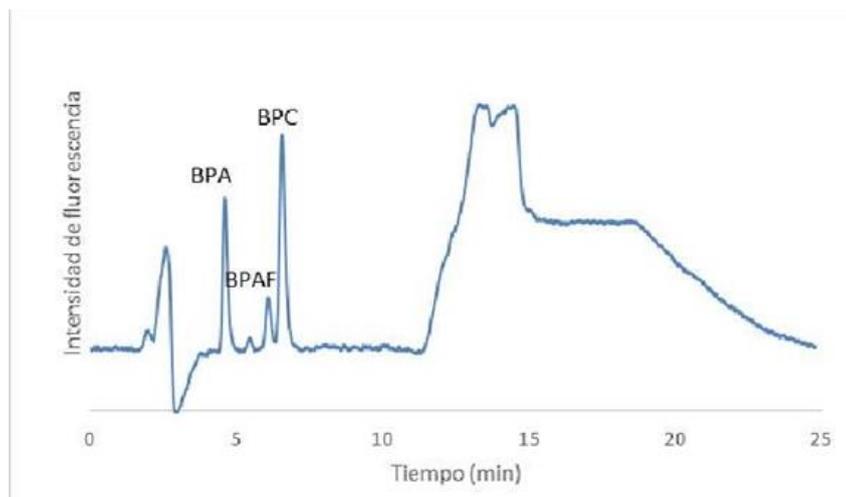


Figura 28. Cromatograma de una mezcla patrones de los tres bisfenoles.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

El área de estudio es un componente fundamental en el proceso de investigación y adquisición de conocimientos. Se refiere al campo específico en el que se enfoca la investigación, el análisis y la comprensión de un determinado tema. En este caso, se está estudiando la presencia de plásticos y microplásticos en la arena de diferentes playas pertenecientes a la provincia de Valencia, España: Marenys de Rafalcaid, Gandía, Les Palmeres y Playa de Valencia (Las Arenas).

En este estudio se llevaron a cabo dos tipos de muestreo: el muestreo en la línea de marea y el muestreo por inspección visual. Entre los dos métodos se seleccionará aquel que nos proporcione una idea más precisa sobre la presencia y los tipos de plásticos encontrados en las playas seleccionadas.

### 5.1. Muestreo en la línea de marea

Este tipo de muestreo se realizó en el mes de febrero del año 2024 en las playas de Gandía, Marenys de Rafalcaid y Valencia. Las localizaciones de cada uno de los 11 puntos de muestreo donde se tomaron las muestras de arena se han incluido en la metodología. Además de las 11 muestras de arena, en cada playa se recogieron los plásticos visibles a lo largo del transepto.

Una vez seca la arena de cada uno de los puntos de muestreo, se pesó la arena recogida. La cantidad total de arena recogida en los 11 puntos de muestreo en cada una de las 3 playas se indica en la tabla 7.

En este tipo de muestreo, los residuos que quedaban en el colador tras el tamizado eran principalmente conchas, piedras y fragmentos de cañas. Tras las pruebas de identificación, se observaron mayoritariamente microplásticos y en cantidades muy pequeñas. Se encontraron microplásticos en todas las muestras recogidas en la línea de

marea de las Playa de Gandía, Marenys de Rafalcaid y Valencia, donde las corrientes marinas y las olas depositan estos residuos, si bien la cantidad fue muy pequeña y de varios colores: azules, verdes y blancos. En este muestreo apenas se encontraron plásticos de mayor tamaño a los 4 mm. En la playa de Gandía se obtuvieron tan sólo 0,0984 g de microplásticos globales (suma de los 11 puntos de muestreo), y en la playa de Valencia se obtuvieron 0,2065 g de MP (Tabla 7). El dato de la playa de Rafalcaid se perdió durante el estudio pero la masa era igualmente pequeña. Los microplásticos globales en cada playa se pesaron, y se calculó la masa de microplásticos (en mg) por Kg de arena. La playa de Valencia fue la que resultó tener una mayor cantidad de MP por Kilogramo de arena.

*Tabla 7. Resultado del muestreo de febrero en las tres playas: masa total de la arena seca pesada (11 puntos de muestreo), masa total de los microplásticos recogidos (11 puntos de muestreo) y los mg de microplásticos por kg de arena.*

<b>Playa</b>	<b>Masa total arena seca (kg)</b>	<b>Masa total de microplásticos (g)</b>	<b>mg MP/kg de arena</b>
Marenys de Rafalcaid	13,5426	-	-
Gandía	14,6459	0,0984	6,69
Valencia	15,5277	0,2065	13,3

Como se ha comentado en la metodología, los microplásticos encontrados en los 11 puntos de muestreo se combinaron con los plásticos recogidos a lo largo del transepto. Se pesó la masa total de plásticos, la masa total de MP tras tamizar bajo 4 mm, y se calculó el porcentaje de MP en los plásticos (Tabla 8). De las 3 playas estudiadas, se halló mayor cantidad de plásticos en la Playa de Marenys de rafalcaid, y el mayor porcentaje de microplásticos se halló en la playa e Gandia.

*Tabla 8. Resultado del muestreo de febrero en las tres playas: masa total de plásticos (incluido transepto), masa total de microplásticos recogidos (incluido transepto) y porcentaje de microplásticos.*

<b>Playa</b>	<b>Masa total plásticos (g)</b>	<b>Masa total de microplásticos (g)</b>	<b>%MPs</b>
Marenys de Rafalcaid	30,8565	0,2139	0,69%
Gandía	24,9531	1,6297	6,53%
Valencia	20,5953	0,2216	1,07%

En las imágenes de la Figura 29 se muestran los tipos de plásticos hallados en cada playa (muestra combinada, 11 puntos de muestreo + transepto). Como se puede observar, entre los microplásticos encontrados había pellets o bolitas, fragmentos de fibras sintéticas, comúnmente provenientes de textiles y espumas. Se observó una variedad de colores en los microplásticos, con predominancia de colores claros como el blanco y el transparente, seguido de azules y verdes. A lo largo del transepto se encontraron diversos tipos de plásticos, incluyendo fragmentos de envases, tapas, bolsas de plástico, y trozos de fibras y microplásticos.

Puesto que la cantidad de microplásticos encontrados en la línea de marea fue muy bajo, y el transporte de la muestra al laboratorio, y posterior tratamiento, era costoso, se rediseñó el muestreo para los siguientes meses, pasando a emplear el muestreo por inspección visual.



Figura 29. Tipos, características de residuos plásticos encontrados en las diferentes playas de estudio en el muestreo de febrero en la línea de marea.

## **5.2 Muestreo visual**

Este muestreo se realizó 2 veces, en los meses de abril y mayo del año 2024, en las playas de Gandía, Les Palmeres, Marenys de Rafalcaid y Valencia. El muestreo consistía en seleccionar 5 puntos de muestreo de forma visual a lo largo de unos 200 m de transepto en zonas alejadas de la línea de marea, donde la arena está seca y los microplásticos se acumulan debido a la presencia de obstáculos. Además de los plásticos recogidos en cada punto de muestreo, se fueron recogiendo plásticos en todo el recorrido realizado, y se etiquetó como transepto.

Los puntos de muestreo seleccionados tanto en el mes de abril como en el mes de mayo, se han detallado en la metodología. Los distintos puntos de muestreo coinciden con zonas en las que se acumulaban plásticos, como dunas, escaleras, papeleras, etc. Una vez en el laboratorio, tras identificar los materiales dudosos mediante los test de flotación y del HCl, se pesó la cantidad de plásticos totales y de microplásticos recogidos en cada punto de muestreo y en el transepto, y se observó el tipo de residuos obtenidos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las playas.

### **5.2.1 Playa *Marenys de Rafalcaid***

En la tabla 9 se muestra la masa de plásticos totales y de microplásticos, así como el porcentaje de microplásticos recogidos en esta playa en el muestreo de abril; en la tabla 10 se muestran estos mismos resultados para el muestreo del mes de mayo.

Tabla 9. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Marenys de Rafalcaid en el mes de abril.

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masa MP (g)	% MP
RAF-Abril- M1	13,3630	0,2767	2,07
RAF-Abril- M2	6,0696	0,3323	5,47
RAF-Abril- M3	6,0991	0,5907	9,69
RAF-Abril- M4	12,2980	0,7422	6,04
RAF-Abril- M5	10,9484	0,2203	2,01
RAF-Abril- Transepto	77,6208	0,9788	1,26
<b>Total</b>	<b>126,3989</b>	<b>3,1410</b>	<b>2,49</b>

Tabla 10. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Marenys de Rafalcaid en el mes de mayo.

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas (g) MP (g)	% MP
RAF-Mayo-M1	2,6024	0,2100	8,07
RAF-Mayo M2	9,2846	0,4610	4,97
RAF-Mayo M3	6,0124	0,1683	2,80
RAF-Mayo M4	9,4433	0,0954	1,01
RAF-Mayo M5	7,8704	0,1339	1,70
RAF-Mayo Transepto	28,6014	0,1344	0,47
<b>Total</b>	<b>63,8145</b>	<b>1,2030</b>	<b>1,88</b>

Cabe resaltar en los resultados la heterogeneidad en la cantidad de plásticos hallados en cada punto de muestreo que, de acuerdo con los resultados obtenidos en las Tablas 8 y 9, osciló entre los 6 y los 13,4 g. También resaltar que el %MP en los puntos de muestreo osciló entre el 2,0 y el 9,7% en el mes de abril, y entre el 1 y el 8% en el mes de mayo.

Por otra parte, cabe destacar que la cantidad total de plásticos en los transeptos es mucho mayor que en los 5 puntos de muestreo seleccionados, debido a que se recogieron los muchos fragmentos de plástico grandes a lo largo de todo el recorrido. La cantidad de plásticos en el transepto de abril y también el %MP fueron superiores a la cantidad recogida en mayo.

Además, de los datos totales, que incluyen los 5 puntos y el transepto, se deduce también una mayor cantidad de plásticos y mayor porcentaje de MP en el mes de abril. Esto podría ser debido a que, tras las vacaciones de pascua, se realizara una mayor limpieza a las playas.

### ***Tipos de Residuos plásticos encontrados***

Como se ha comentado, durante el muestreo visual, se recolectaron objetos plásticos grandes, tales como fragmentos de tapas plásticas, bolsas, pajitas, un mechero, fibras plásticas, entre otros. Además, se encontraron pequeños fragmentos de plásticos visibles a simple vista que pueden ser producto de la fragmentación de macroplásticos, así como pellets industriales y fibras sintéticas de ropa y textiles. A continuación, se muestran fotos de los plásticos y microplásticos recogidos en esta playa en abril (figura 30) y mayo (figura 31).

Los residuos plásticos presentaron diferentes condiciones: se encontraron tanto plásticos intactos y relativamente nuevos, como fragmentos erosionados y desgastados, indicando una exposición prolongada a elementos ambientales.

Los residuos presentaron una variedad de colores, predominando los azules, transparentes, blancos, rojos y verdes, y se encuentran en formas variadas, desde fragmentos irregulares hasta piezas más definidas como pellets (Figura 30 y Figura 31).

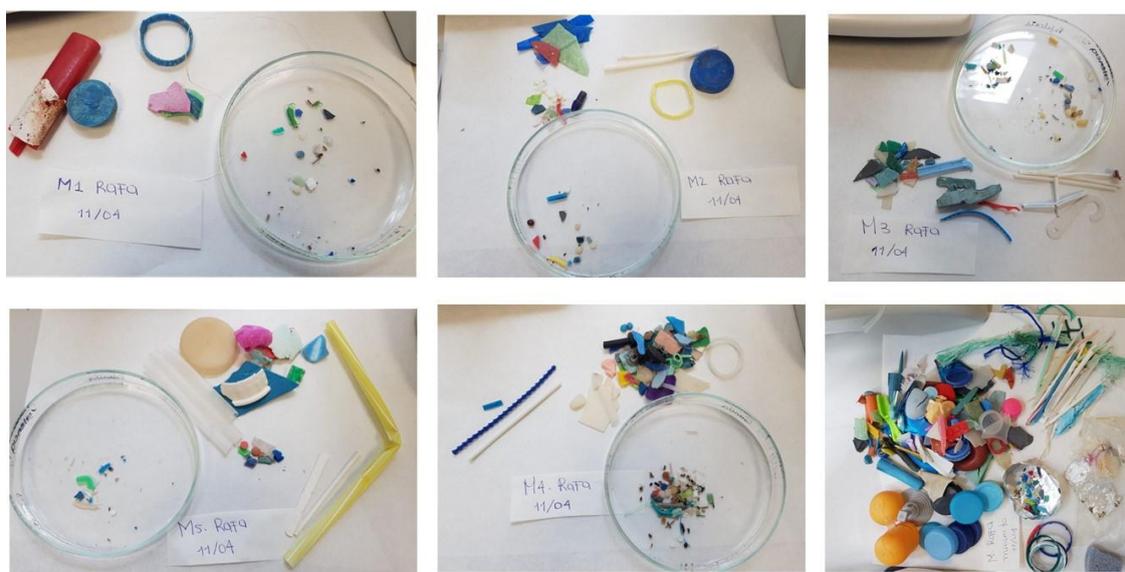


Figura 30. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa “Marenys de Rafalcaid” en abril.



Figura 31. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa “Marenys de Rafalcaid” en mayo.

### 5.2.2 Playa Las Arenas de Valencia

Las cantidades de plásticos totales y de microplásticos recogidos en cada punto de muestreo y en el transepto en la Playa de Valencia, se muestran en las tablas 11 (muestreo de abril) y 12 (muestreo de mayo).

*Tabla 11. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Valencia en el mes de abril.*

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas MP (g)	% MP
VLC-Abril-M1	2,7138	0,7581	27,93
VLC-Abril-M2	12,6048	1,9763	15,68
VLC-Abril-M3	7,6472	0,8953	11,71
VLC-Abril-M4	29,945	1,9983	6,67
VLC-Abril-M5	14,8853	0,0208	0,14
VLC-Abril-Transepto	37,7300	2,6460	7,01
<b>Total</b>	<b>105,5261</b>	<b>8,2948</b>	<b>7,86</b>

*Tabla 12. Resultados plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Valencia en el mes de mayo.*

Puntos de Muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masa MP (g)	% MP
VLC-Mayo-M1	0,5480	0,0580	10,58
VLC-Mayo-M2	1,2151	0,2841	23,38
VLC-Mayo-M3	5,8432	0,8332	14,26
VLC-Mayo-M4	2,8944	0,7048	24,35
VLC-Mayo-M5	7,4897	0,4512	6,02
VLC-Mayo-Transepto	20,1088	0,1604	0,79
<b>Total</b>	<b>38,0992</b>	<b>2,4917</b>	<b>6,54</b>

Como se observa en las tablas, la cantidad de plástico total en los puntos de muestreo osciló entre 2,7 y 20,9 en el mes de abril y entre 0,54 y 7,5 g en el mes de mayo, siendo muy superiores las cantidades halladas en el mes de abril. La diferencia, como se ha comentado con la playa de Rafalcaid, podría ser debido a que tras las vacaciones de pascua se realizara una mayor limpieza a las playas. Además, en el punto de muestreo 4 de abril, la cantidad mayor se obtuvo debido a que se encontraron varios pedazos de plástico de mayor peso. Por otra parte, el porcentaje de microplásticos en los puntos de muestreo estuvo entre el 0,15% y el 28 % en abril y entre el 6% y el 23 % en mayo.

Respecto a los transeptos, como es de esperar, la masa de plásticos totales en esta muestra es mayor que en cada uno de los puntos seleccionados dado que se recogieron fragmentos plásticos grandes en todo el trayecto recorrido. Respecto del %MP en el transepto, éste fue mucho menor en el mes de mayo que en el mes de abril.

### ***Tipos de Residuos plásticos encontrados***

En el caso de la playa de Valencia se observan tapas, bolsas de plástico, algunas enteras y otras fragmentadas, utensilios de un solo uso como cucharas, fragmentos de botellas de bebidas, fragmentos de envases y embalajes, pellets industriales de los utilizados en la manufactura de productos plásticos, así como fibras procedentes de textiles y productos sintéticos.

También en esta playa se encontraron tanto plásticos nuevos, en buen estado, como fragmentos erosionados y desgastados por el sol y el agua.

En cuanto a la variedad de colores y formas, los residuos presentan una amplia gama de colores (blanco, transparente, azul, verde) y formas, desde fragmentos irregulares hasta piezas más definidas como pellets (Figuras 32 y 33).



Figura 32. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Valencia en Abril.



Figura 33. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa Valencia en Mayo.

### 5.2.3 Playa de *Les Palmeres*

Las cantidades de plásticos totales y de microplásticos recogidos en cada punto de muestreo y en el transepto en la Playa de Les Palmeres se muestran en las tablas 13 (muestreo de abril) y 14 (muestreo de mayo).

Tabla 13. Plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Les Palmeres en el mes de abril.

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas MP (g)	% MP
PAL-Abril-M1	2,4582	0,3258	13,25
PAL-Abril-M2	7,5893	1,1686	15,39
PAL-Abril-M3	11,2762	0,3590	3,18
PAL-Abril-M4	7,5619	1,7997	23,80
PAL-Abril-M5	4,9137	1,1794	24,00
PAL-Abril-Transepto	77,8855	1,1935	1,53
<b>Total</b>	<b>111,6848</b>	<b>6,0260</b>	<b>5,39</b>

Tabla 14. Plásticos y microplásticos del muestreo visual realizado en la playa de Les Palmeres en el mes de mayo.

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas MP (g)	% MP
PAL-Mayo-M1	0,4190	0,0463	11,05
PAL-Mayo-M2	0,8024	0,1970	24,55
PAL-Mayo-M3	3,9018	1,0294	26,38
PAL-Mayo-M4	7,4716	2,3102	30,92
PAL-Mayo-M5	11,8130	1,6797	14,22
PAL-Mayo-Transepto	44,6488	1,0382	2,32
<b>Total</b>	<b>69,0566</b>	<b>6,3008</b>	<b>9,12</b>

Como se observa en las tablas, la cantidad de plástico total en los puntos de muestreo fue similar en ambos muestreos, oscilando entre 2,5 y 11,3 en el mes de abril y entre 0,4 y 11,8 g en el mes de mayo. Por otra parte, el porcentaje de microplásticos fue muy alto, entre 3-24% en el mes de abril y entre 11-31% en el mes de mayo. Estos porcentajes se explicarían por el alto grado de erosión de la playa.

Respecto a los transectos, al igual que en las otras playas estudiadas, la masa de plásticos totales en esta muestra es mucho mayor que en cada uno de los puntos seleccionados dado que se recogieron fragmentos plásticos grandes en todo el trayecto recorrido. Respecto del %MP en el transecto, éste fue algo menor en abril que en mayo.

### ***Tipos de Residuos plásticos encontrados***

Las muestras revelaron una presencia significativa de plásticos de diversos tipos, destacándose fragmentos pequeños y fibras como los más abundantes entre los microplásticos, y fragmentos de botellas, tapones, tapas enteras entre los plásticos de mayor tamaño (Figuras 34 y 35).

Los plásticos recogidos presentan una variedad de colores, predominando los blancos, transparentes, azules y verdes, rojos y tamaños que van desde grandes objetos intactos hasta pequeños fragmentos.



Figura 34. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Las Palmeras en abril.



Figura 35. Residuos plásticos encontrados en el muestro visual realizado en la playa de Las Palmeras en mayo.

#### 5.2.4 Playa Gandía

En las tablas 15 y 16 se muestran las masas totales de plásticos y microplásticos que se recogieron en los 5 puntos de muestreo seleccionados en cada muestreo, y en la muestra de transepto. La cantidad de plástico total en los puntos de muestreo osciló entre 0,18 y 0,90 g en el mes de abril y entre 0,18 y 3,91 g en el mes de mayo. Estas cantidades fueron mucho menores a las halladas en las anteriores playas. Esto se debe probablemente a los procesos de limpieza que son frecuentes (diarios) en la playa, además de a la gran extensión de la misma, a la falta de dunas y de zonas de acumulación de residuos. Además, de los plásticos hallados, un alto porcentaje es de MP, destacando el punto de muestreo 4 de abril donde el 89% de los residuos plásticos hallados eran microplásticos.

Respecto a los transeptos, al igual que en las otras playas estudiadas, la masa de plásticos totales en esta muestra es mucho mayor que en cada uno de los puntos seleccionados dado que se recogieron fragmentos plásticos grandes en todo el trayecto recorrido. Respecto del %MP en el transepto, en el mes de abril el 8,4% de los plásticos recogidos en el transepto eran MPs, mientras que en el mes de mayo, apenas se recogieron MPs.

Tabla 15. Resultados plásticos y microplásticos del muestro visual realizado en la Playa de Gandía en el mes de abril

Puntos de Muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas MP (g)	% MP
GND-Abril-M1	0,1908	0,1413	74,10
GND-Abril-M2	0,9024	0,0847	9,40
GND-Abril-M3	0,0816	0,0237	29,00
GND-Abril-M4	0,2337	0,2094	89,60
GND-Abril-M5	0,1838	0,0933	50,80
GND-Abril-Transecto	21,9259	1,6997	7,80
<b>Total</b>	<b>23,5182</b>	<b>2,2521</b>	<b>9,58</b>

Tabla 16. Resultados plásticos y microplásticos del muestro visual realizado en la Playa de Gandía en el mes de mayo.

Puntos de muestreo	Masa (g) Plásticos totales	Masas MP (g)	% MP
GND-Mayo-M1	0,1915	0,0700	36,5503
GND-Mayo-M2	2,1161	0,0815	3,8501
GND-Mayo-M3	1,0003	0,0993	9,93
GND-Mayo-M4	0,7832	0,1795	22,92
GND-Mayo-M5	3,8117	0,3646	9,56
GND-Mayo-Transecto	31,8038	0,0140	0,04
<b>Total</b>	<b>39,7066</b>	<b>0,8089</b>	<b>2,03</b>

### ***Tipos de Residuos plásticos encontrados***

En esta playa, se pudo identificar varios tipos de residuos plásticos en ambos muestreos (Figuras 36 y 37), entre ellos están: bolsas plásticas, palos de plástico, fragmentos de pinzas, y fragmentos de plásticos de diversos tamaños. También se encontraron trozos de botellas de plástico y fragmentos de envases utilizados para bebidas, tapas plásticas y productos alimenticios, estos fragmentos variaban en tamaño desde menos de 1 mm hasta 5mm. Estos residuos son comunes debido a su uso diario y desecho inadecuado por parte de los visitantes de la playa. También se encontraron pequeñas partículas de plástico, menores de 5 mm, que fueron identificadas como pellets de plástico, indicativos de contaminación industrial.

Respecto de las bolsas de plástico, se encontraron tanto enteras como fragmentadas. Estos residuos representan una problemática debido a su ligereza, lo que facilita su dispersión por el viento y las corrientes marinas.

Se observó una variedad de colores en los plásticos, con predominancia de colores claros como el blanco, azul, rojo, amarillo y verde.



*Figura 36. Residuos plásticos encontrados el muestro visual realizado en la playa Gandía en abril.*



Figura 37. Residuos plásticos encontrados el muestro visual realizado en la playa de Gandía en mayo.

### 5.3. Discusión de los resultados obtenidos en las distintas playas

La investigación destaca la presencia significativa de plásticos y microplásticos en las playas cercanas a puertos y golas. Los macroplásticos se encuentran en mayores cantidades, pero los microplásticos, aunque menores en masa, representan una amenaza considerable debido a su tamaño y capacidad de ser ingeridos por la fauna marina. En la tabla 17 se muestra un resumen de los tipos de macroplásticos encontrados en todas las playas en los distintos muestreos de febrero, abril y mayo. Puede verse como en todos los muestreos y playas se encontraron palos de piruletas, y que los tapones de botella y restos de bolsas son también omnipresentes, todos estos residuos indicadores de la contaminación antropogénica. Los filamentos, habitualmente empleados en redes de pesca, también fueron bastante frecuentes.

Respecto a los microplásticos (Tabla 18), se observa que pellets y fragmentos de colores, procedentes de la degradación de macroplásticos, son los más encontrados. Si bien filamentos y pedazos de bolsas se encontraron (films) la mitad de las muestras.

Tabla 17. Tipos de macroplásticos encontrados en los diferentes muestreos.

<b>Muestra</b>	<b>Tapones</b>	<b>Juguetes</b>	<b>Bolsas</b>	<b>Palos de piruleta</b>	<b>Filamentos</b>	<b>Otros</b>
GND-Feb	x	x		x		
RAF-Feb			x	x		
VLC-Feb	x		x	x	x	
GND-Abril	x			x		
PAL-Abril	x	x	x	x	x	x
RAF-Abril	x		x	x	x	
VLC-Abril	x		x	x	x	
GND-Mayo	x	x		x	x	x
PAL-Mayo	x	x	x	x	x	
RAF-Mayo	x		x	x	x	x
VLC-Mayo	x	x	x	x		x

Tabla 18. Tipos de microplásticos encontrados en los diferentes muestreos.

<b>Muestra</b>	<b>Pellets</b>	<b>Filamentos</b>	<b>Fragmentos</b>	<b>Films</b>
GND-Feb	x	x		x
RAF-Feb	x	x	x	x
VLC-Feb	x		x	
GND-Abril			x	
PAL-Abril	x	x	x	x
RAF-Abril	x	x	x	
VLC-Abril			x	
GND-Mayo	x	x	x	
PAL-Mayo	x	x	x	x
RAF-Mayo	x		x	
VLC-Mayo	x		x	

En cuanto a las cantidades totales de plásticos y microplásticos (suma de transepto+puntos de muestreo), en el muestreo de febrero, se obtuvo la mayor cantidad de plásticos en la playa de Rafalcaid, pero la mayor cantidad de microplásticos y mayor %MP en la playa de Gandía, posiblemente debido a la limpieza diaria de la playa, que elimina mayoritariamente macroplásticos (Tabla 8).

Los resultados de cantidades totales de plásticos, microplásticos y el porcentaje de microplásticos en el muestreo por inspección visual del mes de abril, en las distintas playas, se muestran en la Tabla Tabla 19.

*Tabla 19. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio, en el mes de abril.*

<b>playa</b>	<b>Masa Total de P + MP</b>	<b>Masa de MP</b>	<b>% de MP</b>
Marenys de Rafalcaid	126,3989	3,1410	2,48
Gandía	23,5182	2,2521	9,58
Valencia	105,5261	8,2948	7,86
Les Palmeres	111,6848	6,0260	5,39

En la Tabla 19 se puede observar que la cantidad total de plásticos estuvo por encima de los 100g en todas las playas, excepto en la playa de Gandía, lo que refleja de nuevo la mayor limpieza de esta playa. La mayor cantidad de plásticos totales se registró en la playa de Rafelcaid. Por otra parte, la cantidad de microplásticos osciló entre los 2,225 g de Gandía y los 8,3 g de Valencia. Y el mayor porcentaje de MP se obtuvo en la playa de Gandía.

En cuanto a los resultados de cantidades halladas en el muestreo por inspección visual del mes de mayo (Tabla 20), la cantidad total de plásticos estuvo entre los 38 gramos de Valencia y los 69 gramos en Las Palmeras, siendo esta última la que presentó mayores cantidades de plásticos. Por otra parte, la mayor cantidad de microplásticos y también el mayor porcentaje de MPs se obtuvo en la playa de Les Palmeres, playa muy degradada donde se acumulan fácilmente los residuos en la zona dunar.

Tabla 20. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio, en el mes de mayo.

<b>Mayo</b>			
<b>playa</b>	<b>Masa Total de Plástico</b>	<b>Masa de MP</b>	<b>% de MP en Plásticos</b>
Marenys de Rafalcaid	63,8145	1,2030	1,88
Gandía	39,7066	0,8089	2,03
Valencia	38,0992	2,4917	6,54
Les Palmeres	69,0566	6,3008	9,12

Si se comparan los muestreos de abril y mayo, se encontró más plásticos y MPs en el mes de abril, probablemente debido a que el muestreo de abril se hizo durante las fiestas de pascua, lo que favorece la presencia de estos residuos debido a la contaminación antropogénica. También pudo haber antes o entre los muestreos eventos climáticos que podrían haber arrastrado plásticos a la costa.

Las Tablas 21 y 22 que resumen los plásticos totales, microplásticos totales y su porcentaje por una parte de la suma de los 5 puntos de muestreo y por otra parte de su transepto, en los meses de abril y mayo, respectivamente, reflejan que la mayor cantidad de plásticos se recogió durante el transepto en todas las playas. También, en general, el %MP fue mayor en la suma de los puntos de muestreo que en el transepto, ya que en el transepto se recogían mayoritariamente fragmentos plásticos grandes.

Tabla 21. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio en los 5 puntos de muestreo en el mes de abril.

<b>Playa</b>		<b>Masa Total de P + MP (g)</b>	<b>Masa de MP</b>	<b>% de MP</b>
Marenys de Rafalcaid	M1 a M5	48,7781	2,1622	4,43
	Transepto	77,6208	0,9788	1,26
Gandía	M1 a M5	1,5923	0,5529	34,70
	Transepto	21,9259	1,6997	7,75
Les Palmeres	M1 a M5	33,7993	4,8325	14,30
	Transepto	77,3855	1,1935	1,54
Valencia	M1 a M5	67,7961	5,6488	8,33
	Transepto	37,7300	2,6460	7,01

Tabla 22. Resultado de la masa total de plástico + microplásticos, la masa total de los microplásticos y el porcentaje de los microplásticos en cada una de las playas de estudio en los 5 puntos de muestreo en el mes de mayo.

<b>Playa</b>		<b>Masa Total de P + MP (g)</b>	<b>Masa de MP</b>	<b>% de MP</b>
Marenys de Rafalcaid	M1 a M5	35,2131	1,0686	3,03
	Transepto	28,6040	0,1344	4,70
Gandía	M1 a M5	7,9028	0,7944	10,05
	Transepto	31,8038	0,0140	0,04
Les Palmeres	M1 a M5	24,4078	5,2626	21,60
	Transepto	44,6488	1,0382	2,33
Valencia	M1 a M5	17,9904	2,3313	12,96
	Transepto	20,1088	0,1604	0,780

#### 5.4. Análisis de los bisfenoles en los lixiviados

El proceso para la extracción de los tres bisfenoles seleccionados de los lixiviados de microplástico se realizó mediante un proceso extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos Strata X. Las condiciones de trabajo se tomaron del estudio anterior del grupo (Galan, 2023). Tras aplicar el tratamiento de SPE a los lixiviados, el factor de concentración era de 25 (se procesaban 50 mL de disolución lixiviado y se eluían con 2 mL de metanol). Después de la extracción, el análisis de los bisfenoles en las fracciones de elución de los lixiviados se realizó mediante HPLC-FL.

Para el análisis cromatográfico se prepararon patrones con una mezcla de BPA, BPAF y BPC en metanol de concentraciones entre 0,006 y 0,25 mg/L. Las rectas de calibrado lineal, *Área de pico frente a la Concentración*, para cada uno de los compuestos fueron:

Para BPA:

$$\text{Area} = (-0,026 \pm 0,024) + (30,14 \pm 0,18) \cdot C \quad (r^2=0,9998, n=7, s_{y/x}=0,044)$$

Para BPAF:

$$\text{Area} = (-0,030 \pm 0,054) + (11,35 \pm 0,36) \cdot C \quad (r^2=0,996, n=7, s_{y/x}=0,070)$$

Para BPC:

$$\text{Area} = (-0,031 \pm 0,091) + (50,34 \pm 0,69) \cdot C \quad (r^2=0,9989, n=7, s_{y/x}=0,17);$$

El límite de detección (LD) es la cantidad más pequeña de compuesto que se puede detectar, se ha calculado como  $3 \cdot s_{y/x}/b$ . Teniendo en cuenta el factor concentración de 25 que proporciona el SPE, el LD para BPA es de 0,18  $\mu\text{g/L}$ , para BPAF es 0,75  $\mu\text{g/L}$  y para BPC es de 0,41  $\mu\text{g/L}$ .

Respecto al límite de cuantificación (LQ), la cantidad más pequeña de compuesto que se puede cuantificar se ha calculado como  $10 \cdot s_{y/x}/b$ , y para BPA es de 0,59  $\mu\text{g/L}$ , para BPAF es de 2,5  $\mu\text{g/L}$  y para BPC es de 1,4  $\mu\text{g/L}$  teniendo en cuenta el factor concentración de 25 que proporciona el SPE.

A modo de ejemplo, se muestra un cromatograma completo de un patrón con una mezcla de BPA, de 0,050 mg/L, en el que se observa que el tiempo de retención del BPA es de 4,30 minutos, para BPAF es de 6,00 minutos y para BPC es de 6,40 minutos (Figura 38).

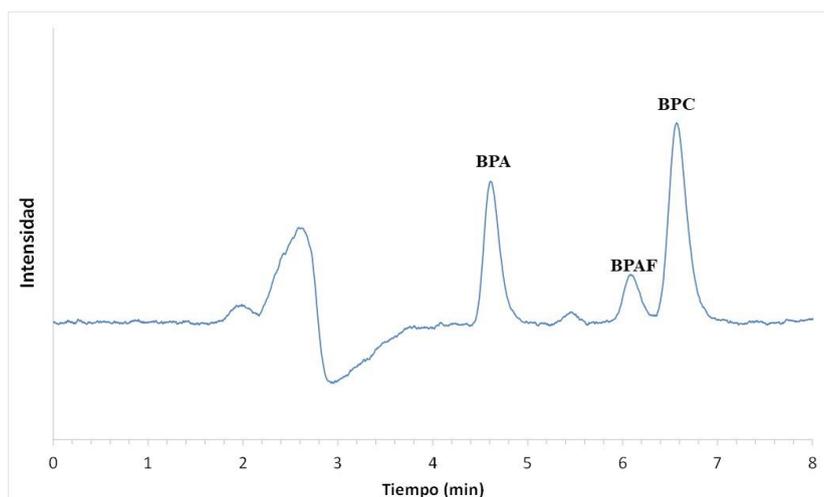


Figura 38. Cromatogramas de una mezcla patrón de 0,05 mg/L de BPA, BPAF y BPC realizados con el programa isocrático

Para el análisis de cada uno de los compuestos en las disoluciones de lixiviado (Esquema 1), se mide el área de pico en el cromatograma del extracto para cada compuesto, y se interpola el área de pico en la recta de calibrado correspondiente, que nos dará la concentración de cada compuesto en mg/L. Esta concentración hallada con el calibrado es la concentración de los compuestos en el extracto, tras el SPE. Después, para obtener la concentración en la disolución de lixiviado, se divide la concentración del extracto por el factor de concentración que proporciona el SPE ( $50/2=25$ ). Esta será la concentración de compuesto en mg/L. Si se quiere tener la concentración en mg compuesto (BPA, BPAF o BPC) por Kg de microplástico (mg/Kg), se multiplica la concentración en mg/L en el lixiviado por el Volumen de disolución de lixiviado (0,05 L) y se divide por la masa de plásticos empleada en el ensayo (en Kg). Por último, cuando se tienen concentraciones pequeñas de los compuestos, se suele expresar la concentración en  $\mu\text{g/Kg}$ , lo requerirá un último paso en el cálculo que consiste en multiplicar  $\times 1000$ .

$$\begin{aligned} \text{Area de pico} &\xrightarrow{\text{calibrado}} C_{\text{Bisfenol en el extracto}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \\ C_{\text{Bisfenol en el extracto}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{1}{25} &= C_{\text{Bisfenol en la disol delixiviado}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \\ C_{\text{Bisfenol en la disol delixiviado}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{0,05 \text{ L}}{\text{masa plásticos(kg)}} &= \frac{\text{mg Bisfenol}}{\text{Kg de plástico}} \\ \frac{\text{mg Bisfenol}}{\text{Kg de plástico}} \times \frac{1000 \mu\text{g}}{\text{mg}} &= \frac{\mu\text{g Bisfenol}}{\text{Kg de plástico}} \end{aligned}$$

Esquema 1. Proceso para el cálculo de la concentración de los bisfenoles a partir de área del pico medido en el cromatograma.

### 5.3 Concentraciones de Bisfenoles halladas en los lixiviados de las distintas muestras

Antes de analizar los extractos de lixiviación, se aplicó el procedimiento de SPE al agua de mar usada en los experimentos de lixiviación, y se comprobó que no tenía BPA, BPAF ni BPC.

A continuación, se comprobó la eficacia del proceso de lixiviación aplicando el mismo (2g de plástico en 50 mL de agua de mar, 1 semana en agitación) a un panel de policarbonato, cuya composición es a base de BPA. La concentración de BPA encontrado en los lixiviados del panel de policarbonato fue de  $(3,4 \pm 0,5)$  mg/Kg de BPA, lo que demuestra que, cuando hay BPA en la estructura del plástico, este se libera al agua de mar en las condiciones experimentales en las que hemos trabajado.

Tras estos ensayos previos, como se ha comentado en la metodología, para cada muestreo (febrero, abril, mayo) y para cada playa (Gandia, Rafalcaid, Valencia, Les Palmeres) se obtuvo la mezcla compuesta de microplásticos mezclando los plásticos y microplásticos de los puntos de muestreo y del transepto, triturándolos y tamizándolos sobre 4 mm. Cada muestra compuesta se sometió al proceso de lixiviación (2g en 50 mL de agua de mar, 1 semana en agitación), se aplicó la SPE a la disolución de lixiviado y se analizó mediante HPLC-FL. Para cada muestra, todo el proceso se realizó por triplicado.

La mayoría de las muestras presentaban BPA en los extractos de los lixiviados. Los resultados de los análisis para la determinación de BPA se muestran en la tabla 23, expresadas las concentraciones en  $\mu\text{g}$  de compuesto por kg de microplástico.

Tabla 23. Resultado de las concentraciones de BPA en las diferentes playas y meses de muestreo.

Meses	Concentración de BPA ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )			
	Marenys de Rafalcaid	Gandía	Les Palmeres	Valencia
Febrero	$13 \pm 2$	$13 \pm 3^*$	-	$32 \pm 9$
Abril	$27 \pm 11$	$510 \pm 50^*$	$14 \pm 5^*$	$13 \pm 6^*$
Mayo	$51 \pm 40^*$	$43 \pm 8$	$58 \pm 12$	$82 \pm 8$

\*En estos análisis, el BPA se identificó en la muestra, aunque su cuantificación no es fiable el pico solapaba con otros.

Como se observa en la tabla 23, se encontró BPA en la totalidad de los lixiviados (la playa Les Palmeres no tiene dato porque no se realizó muestreo en febrero). Los datos acompañados de un asterisco son aquellos en los que el pico del BPA solapaba con los de otros compuestos presentes en la muestra, de manera que su cuantificación no es fiable, y sólo se podría decir que hay BPA pero no cuantificarlo de forma exacta.

En general, las muestras de mayo son las que tienen mayores concentraciones de BPA en todas las playas. Como se observa en la tabla, generalmente la concentración de BPA lixiviado se encuentra en un intervalo entre 10 y 60  $\mu\text{g}$  de BPA por Kg de plástico. Si bien, en dos casos esta concentración fue superior: en la muestra de mayo de la playa de Valencia la cantidad de BPA en el lixiviado fue de 82  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , y en la muestra de abril de

la playa de Gandía la cantidad de BPA fue muy elevada, entorno a los 500  $\mu\text{g}$  de BPA por Kg de microplástico, lo que podría deberse a la recogida de algún material de policarbonato puro o a alguna contaminación del material empleado.

Respecto al BPAF y BPC, sólo se detectó su presencia en la muestra de Gandía del muestreo del mes de abril, la misma que dio concentración de BPA grande: la concentración de BPAF fue de  $(96 \pm 7) \mu\text{g/Kg}$  y la de BPC de  $(55 \pm 12) \mu\text{g/Kg}$ . En el resto de muestras no se detectaron estos compuestos.

En la figura 39 se muestra el cromatograma obtenido para el extracto de la muestra de Valencia del mes de mayo, junto con un cromatograma de una mezcla patrón de 0,05 mg/L con los tres bisfenoles y un cromatograma de un blanco de metanol. En este caso, la identificación del BPA a tiempo de retención 4.3 min es clara, y su cuantificación es fiable ya que el pico de BPA estaba perfectamente separado del resto de picos del cromatograma. Además, en el cromatograma de la muestra no se observaron picos de BPAF ni BPC, lo que indicaba que si los hay, sus concentraciones están por debajo del LOD del método de análisis.

Otras muestras en las cuales la concentración de BPA pudo cuantificarse sin problemas fueron: playa de Marenys de Rafalcaid y Valencia del muestreo de febrero, playa de Marenys de Rafalcaid de abril y las muestras de la playa de Gandía, las Arenas de Valencia y Les Palmeres del muestreo de mayo.

Por otra parte, en la figura 40 se muestra el cromatograma obtenido al inyectar el extracto de SPE del lixiviado de la muestra de plásticos tomados en el Mareny de Rafalcaid en mayo junto con un cromatograma de una mezcla patrón de 0,05 mg/L con los tres bisfenoles y un cromatograma de un blanco de metanol. En este caso se observa que el pico correspondiente al BPA solapa con un pico de mayor tamaño que sale después, lo que impide la cuantificación de BPA en esta muestra. Algo parecido, si bien no con un solapamiento tan grande, sucedió con los lixiviados de la muestras de febrero de la playa de Gandía, de abril de las playas de Gandía, Les Palmeres y Valencia, y con la muestra de mayo de la playa de Marenys de Rafalcaid. En estos casos, la cuantificación del BPA no es fiable, y solo se puede decir que hay BPA pero no se puede dar con exactitud su concentración. Para su cuantificación, se requeriría o bien una modificación del programa de análisis de HPLC para conseguir separar el pico, o bien el empleo de otro sistema de extracción que fuese más selectivo.

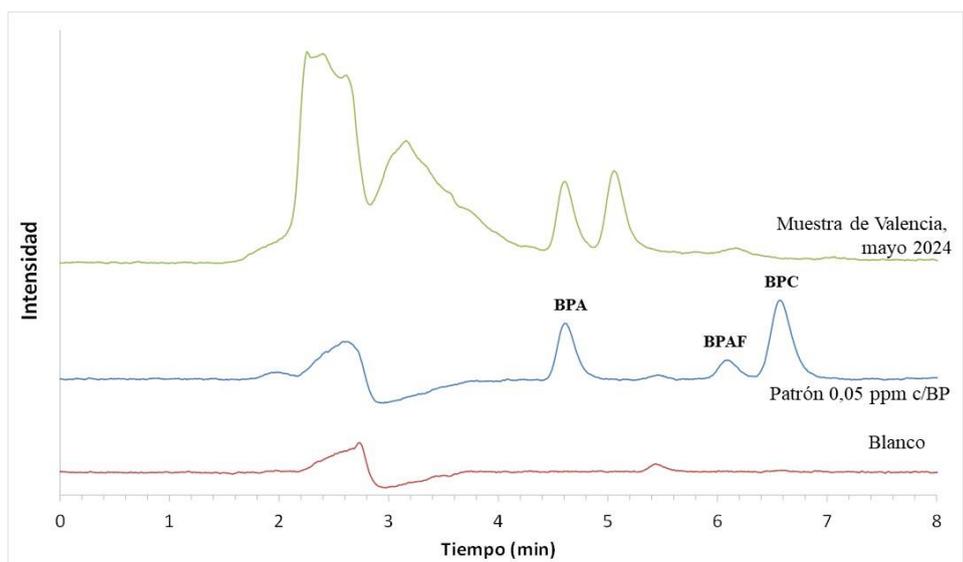


Figura 39. Cromatogramas del lixiviado de la muestra de Valencia de mayo de 2024, patrón de mezcla de bisfenoles de 0,05 mg/L y blanco de metanol.

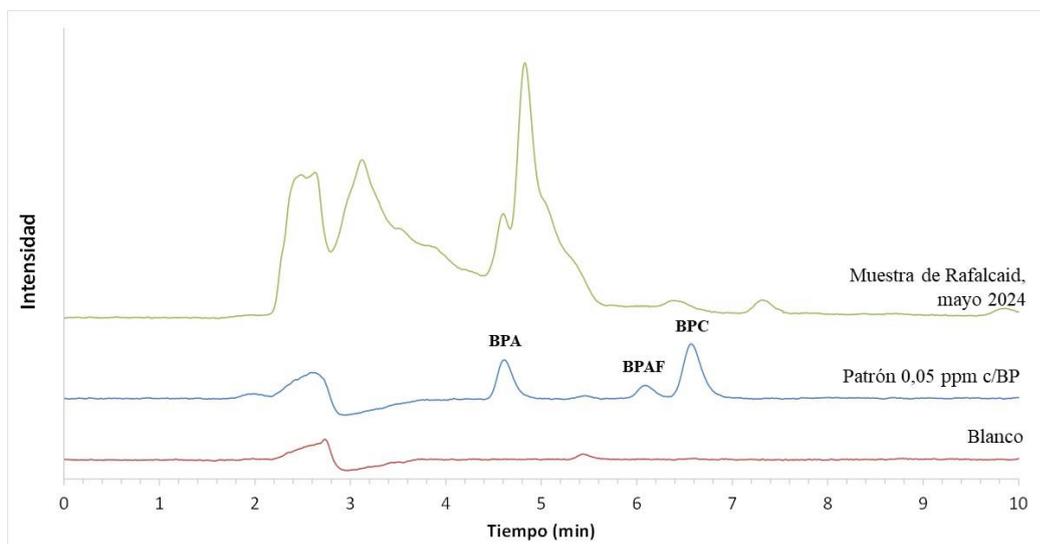


Figura 40. Cromatogramas del lixiviado de la muestra de Rafalcaid de mayo de 2024, patrón de mezcla de bisfenoles de 0,05 mg/L y blanco de metanol.

## 6. CONCLUSIONES

En el estudio de la posible liberación de BPA de los plásticos y microplásticos de la playa, se tomaron un total de 55 muestras en las playas de Marenys de Rafalcaid, Gandía, Valencia y Les Palmeres, en los meses de febrero, abril y mayo de 2024, tomando muestras en varios puntos para obtener una representación precisa de la contaminación y empleando 2 protocolos de muestreo distintos.

En el muestreo realizado en la línea de marea se observó que la cantidad de plásticos y microplásticos recogida era muy pequeña y que, además, era muy costoso llevar la muestra al laboratorio y separar la arena de los residuos que, mayoritariamente eran conchas. Por ello, se diseñó un segundo tipo de muestreo, en el que seleccionaban los puntos de muestreo en zonas de la playa con la arena seca y en las que se acumulaban los microplásticos como consecuencia del viento, y la cantidad de plásticos y microplásticos era mayor que en el primer muestro, además de ser un proceso más cómodo y sencillo y con menos residuos no plásticos. En general, los plásticos encontrados abarcan una amplia gama de tipos y tamaños, desde fragmentos de envases y bolsas de plástico hasta fibras sintéticas y pequeñas bolitas de plástico utilizadas como materia prima industrial, con una variación en la cantidad y tipo de plásticos encontrados que evidencia la influencia de factores como la proximidad a puertos y la actividad turística.

En el muestreo de febrero, se obtuvo la mayor cantidad de plásticos en la playa de Rafalcaid, pero el mayor %MP en la playa de Gandía, posiblemente debido a la limpieza diaria de la playa.

Se encontró mayores cantidades de plásticos y microplásticos en el mes de abril y, en este periodo el mayor porcentaje de MP se obtuvo en la playa de Gandía. En el mes de mayo la playa de Las Palmeras, fue la que presentó mayores cantidades de microplásticos y también mayor %MPs probablemente debido a la contaminación antropogénica tras el periodo de pascua y también porque esta playa está muy degradada y se acumulan fácilmente los residuos en la zona dunar tras temporales climáticos.

En general, con el muestreo con inspección visual, el %MP fue mayor en la suma de los puntos de muestreo que en el transepto, ya que en el transepto se recogían mayoritariamente fragmentos plásticos grandes.

En el estudio previo, el SPE ha confirmado que el agua de mar no posee concentraciones detectables de los 3 bisfenoles, y que el proceso lixiviado empleado es efectivo ya que al aplicarlo al panel de policarbonato se ha obtenido una concentración de BPA destacable.

Todos los extractos de lixiviación de las muestras de plásticos compuestas contenían BPA, confirmando que los microplásticos pueden liberar este compuesto tóxico al ambiente. En algunos casos la cuantificación fue fiable, pero en otros, el sistema de extracción no fue suficientemente selectivo y aparecieron picos que impidieron la cuantificación del BPA. Por ello, en 5 de las 11 muestras analizadas, aunque el BPA se pudo identificar de forma correcta, no se pudo cuantificar de forma exacta.

La concentración de BPA en los extractos estuvo comprendida en general entre 10 y 80  $\mu\text{g}$  de BPA por Kg de plástico.

Sólo se encontró BPAF y BPC en la muestra de abril de la playa de Gandía, siendo sus concentraciones de 96 µg/Kg para BPAF y 55 µg/Kg para BPC. Esta muestra, posiblemente contenía algún plástico de policarbonato puro o es posible que sufriese alguna contaminación durante los procesos de extracción y análisis. En el resto de muestras no se encontraron estos compuestos.

La presencia de plásticos y microplásticos en las playas representa un serio riesgo para los ecosistemas marinos y la salud humana. Los microplásticos pueden ser ingeridos por la fauna marina, entrando así en la cadena alimentaria y potencialmente afectando a los seres humanos que consumen productos del mar. Además, el BPA y otros aditivos plásticos liberados en el entorno pueden tener efectos disruptores endocrinos, lo que subraya la necesidad de desarrollar métodos de extracción y análisis que permitan tomar medidas para reducir la contaminación por plásticos y mitigar sus impactos ambientales y de salud.

## **7. RELACIÓN DEL TFM CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE (ODS)**

El TFM desarrollado está relacionado con 3 de los ODS:

- Agua limpia y saneamiento: El estudio aborda la contaminación de microplásticos y la lixiviación de bisfenol A (BPA) en las playas, lo que afecta directamente la calidad del agua. Al identificar y cuantificar estos contaminantes, el proyecto promueve la protección de los recursos hídricos.
- Vida submarina: La investigación se centra en los ecosistemas marinos costeros, evaluando la contaminación por plásticos que afecta la vida marina. Al contribuir a la comprensión de cómo los microplásticos y el BPA afectan a los organismos marinos, el proyecto apoya la meta de conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos.
- Salud y bienestar: El proyecto también tiene implicaciones para la salud humana, ya que los microplásticos y el BPA pueden entrar en la cadena alimentaria y afectar a los consumidores de productos marinos. Al investigar y destacar estos riesgos, el proyecto promueve acciones para proteger la salud y el bienestar de las personas.

## 8. REFERENCIAS

Alessi, E., & Di Carlo, G. (2018). Una trampa del plástico: liberando de plástico el Mediterráneo. Iniciativa Marina Mediterránea, Roma, Italia. Recuperado de: [[https://d80g3k8vowjyp.cloudfront.net/downloads/wwf\\_trampa\\_plasticook.pdf](https://d80g3k8vowjyp.cloudfront.net/downloads/wwf_trampa_plasticook.pdf)]. Fecha de consulta: Junio 2024

Alvarez-Zeferino J.C., Cruz-Salas A.A., Vázquez-Morillas A., Ojeda-Benítez S., “Metodología para cuantificar y caracterizar la concentración de microplásticos en playas de arena”, *Rev. Int. Contam. Ambie.* 36 (1) 151-164, 2020.

Arnold C., National Geographic, 2023, “Cómo el bisfenol A (BPA) nos afecta a la salud y cómo limitar su exposición”, <https://www.nationalgeographic.es/2023/06/bisfenol-a-bpa-efectos-salud-limitar-exposicion>. Fecha de consulta: Junio 2024

Barbosa, F.; Adeyemi, J.A.; Bocato, M.Z.; Comas, A. & Campiglia, A (2020). A critical viewpoint on current issues, limitations, and future research needs on micro- and nanoplastics studies: from the detection to the toxicological assessment. *Environmental Research*, 182: 109089.

Barboza, L.G.A., Vieira, L.R., Branco, V., Carvalho, C., & Guilhermino, L. (2018). Microplastics increase mercury and bioconcentration and bioaccumulation in the liver, and cause oxidative stress and damage in *Dicentrarchus labrax* juveniles. *Scientific Reports*, 8: 15655.

Bai C., Zheng Y., Tian Y., Lin J., Song Y., Huang C., Dong Q., (2023) “Structure-based developmental toxicity and ASD-phenotypes of bisphenol A analogues in embryonic zebrafish” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 253, 114643.

Comunidad Valenciana. (2024). Les Palmeres (Palmeretes). Recuperado de [<https://www.comunitatvalenciana.com/es/valencia/sueca/playas/les-palmeres-palmeretes>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Cruz Roja. (2023). Cruz Roja encuentra microplásticos en todas las muestras de su último estudio en ríos y playas. Valencia Plaza. Recuperado de [<https://valenciaplaza.com/microplasticos-muestras-ultimo-estudio-rios-playas>](<https://valenciaplaza.com/microplasticos-muestras-ultimo-estudio-rios-playas>). Fecha de consulta: Junio 2024

Crespo Garay, C. (2019). El plástico supone el 95% de los residuos del Mar Mediterráneo. National Geographic. Recuperado de [<https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/2019/05/el-plastico-supone-el-95-de-los-residuos-del-mar-mediterraneo>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Directiva (UE) 2020/2184. (2020). Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida). Recuperado de [<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2020-81947>](<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2020-81947>)

El País. (2023). Bisfenol A: El plástico que ingerimos cientos de veces por encima de lo que se considera seguro. Recuperado de [<https://elpais.com/sociedad/2023-08-27/bisfenol-a-el-plastico-que-ingerimos-cientos-de-veces-por-encima-de-lo-que-se-considera-seguro.html>]. Fecha de consulta: Junio 2024

El País. (2024, enero 4). Denuncian la aparición de grandes cantidades de pellets de plástico en playas gallegas. Recuperado de [<https://elpais.com/clima-y-medio-ambiente/2024-01-04/denuncian-la-aparicion-de-grandes-cantidades-de-pellets-de-plastico-en-playas-gallegas.html#>]. Fecha de consulta: Junio 2024

El País. (2024, enero 15). La marea de ‘pellets’ sin fin en Tarragona: el residuo de la industria petroquímica inunda las playas. Recuperado de [<https://elpais.com/clima-y-medio-ambiente/2024-01-15/la-marea-de-pellets-sin-fin-en-tarragona-el-residuo-de-la-industria-petroquimica-inunda-las-playas.html#>]. Fecha de consulta: Junio 2024

El Periódico. (2024). Un estudio identifica microplásticos en muestras de semen. Recuperado de [<https://www.elperiodico.com/es/sociedad/20240611/estudio-identifica-microplasticos-muestras-semen-103655044>]. Fecha de consulta: Junio 2024

European Environment Agency. (2024). La exposición de la población. Recuperado de [<https://www.eea.europa.eu/es/highlights/la-exposicion-de-la-poblacion->]. Fecha de consulta: Junio 2024

Envaselia. (2018). Tipos de plásticos: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Recuperado de [<https://www.ensavelia.com/blog/tipos-de-plasticos-termoplasticos-termoestables-y-elastomeros-id14.htm>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Espinosa, C.; Esteban, M.A. y Cuesta, A. (2019). Dietary administration of PVC and PE microplastics produces histological damage, oxidative stress and immunoregulation in European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.). *Fish and Shellfish immunology*, 95:574-583.

Galán, A. (2023). Lixiviación de bisfenol A de microplásticos de policarbonato empleando distintas matrices. TFM, Universitat Politècnica de València.

GESAMP, Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: <https://www.imo.org/es/OurWork/Environment/Paginas/GESAMP.aspx> A Global Assessment, 2015, pp 98.

GESAMP, Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (2019). Kershaw P.J., Turra A., y Galgani F. (Eds). Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean. Rep. Stud. GESAMP. 99: 130 p.

Greenpeace. (2017). Un Mediterráneo lleno de plástico. Recuperado de [<https://archivos.greenpeace.org/espana/Global/espana/2017/documentos/oceanos/Mediterranean%20plastic%20report-LR.pdf>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Huffington Post. (2024). Encuentran el agua de España con más microplásticos. Recuperado de [<https://www.huffingtonpost.es/sociedad/encuentran-agua-espana-mas-microplasticos.html>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Hunt PA, Koehler KE, Susiarjo M, Hodges CA, Ilagan A, Voigt RC, Thomas S, Thomas BF, Hassold TJ. (2003). Bisphenol A exposure causes meiotic aneuploidy in the female mouse. *Current Biology* 13: 546-553.

Levante. (2024, enero 12). Hallan pellets en playas de Dénia y Xàbia. Recuperado de [<https://www.levante-emv.com/marina/2024/01/12/hallan-pellets-playas-denia-xabia-96826745.html>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Luis González, G., Tejera Pérez, R. L., Hernández Sánchez, C., Rubio Armendáriz, C., Revert Gironés, C., Gutiérrez Fernández, A., Burgos Ojeda, A., Hardisson de la Torre, A., *Revista profesional de formación continuada*, Vol. 7, Nº. 87, 2011, 58-65)

Markey CM, Luque EH, Munoz de Toro M, Sonnenschein C, Soto AM. (2001) In utero exposure to bisphenol A alters the development and tissue organization of the mouse mammary glands. *Biology of Reproduction* 65: 1215-1223.

Ministerio de Transición Ecológica. (2022). Qué Lío: El Plástico Invade Las Playas De La Comunidad Valenciana De España. Recuperado de [<https://ecologiagroup.com/que-lío-el-plástico-invade-las-playas-de-la-comunidad-valenciana-de-espana/>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Miramar Playa. (2024). Playas de Gandía en Valencia - Bandera azul, sol y arena. Visit Gandía. Recuperado de [<https://hotelmiramarplaya.com>](<https://hotelmiramarplaya.com>). Fecha de consulta: Junio 2024

Mohsen, M., Zhang, L., Sun, L., Lin, C., Wang, Q., Yang, H. (2020). Microplastics fibers transfer from the water to the internal fluid of the sea cucumber *Apostichopus japonicus*. *Environmental Pollution*,27:113606.

Moncloa. (2024). Unión Europea prohíbe bisfenol A en envases de alimentos por peligros para la salud. Recuperado de [<https://www.moncloa.com/2024/06/12/union-europea-prohibe-bisfenol-a-peligro-salud-2662738/>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Nature Sustainability. (2021). El 95% de la contaminación de las playas de l'Albufera de València son plásticos. La Vanguardia. Recuperado de [<https://www.lavanguardia.com/local/valencia/20211228/7955050/95-contaminacion-playas-albufera-valencia-plasticos.html>]. Fecha de consulta: Junio 2024

National Geographic. (2019). ¿Por qué consumen plástico los animales marinos? Recuperado de [<https://www.nationalgeographic.es/animales/2019/12/por-que-consumen-plastico-los-animales-marinos>]. Fecha de consulta: Junio 2024

National Geographic, 2023. Bisfenol A (BPA): cómo afecta a nuestra salud y cómo prevenirlo. Recuperado de [<https://www.nationalgeographic.es/2023/06/bisfenol-a-bpa-efectos-salud-limitar-exposicion>]. Fecha de consulta: Junio 2024

ONU. (2017). Microplásticos: consecuencias históricas de la contaminación por plásticos. Recuperado de [<https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/microplasticos-consecuencias-historicas-de-la-contaminacion-por>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Orden PRE/628/2011, de 22 de marzo, por la que se modifica el Anexo II del Real Decreto 866/2008, de 23 de mayo, por el que se aprueba la lista de sustancias permitidas para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos y se regulan determinadas condiciones de ensayo, Ministerio de la Presidencia, Gobierno de España.

Parker L., National Geographic, 2020. La contaminación por plástico es un problema descomunal, pero no es demasiado tarde para solucionarla. <https://www.nationalgeographic.es/ciencia/2020/10/contaminacion-por-plastico-problema-descomunal-no-es-demasiado-tarde>. Fecha de consulta: junio 2024

Peña-Alonso C., Gallego-Fernández J.B., Hernández-Calvento L., Hernández-Cordero A., Ariza E., “Assessing the geomorphological vulnerability of arid-beach-dune systems”, *Science of the total environment* 635 (2018) 512-525.

Plastics Europe. (2023). ¿Qué son los plásticos? Recuperado de [<https://www.plasticseurope.org>](<https://www.plasticseurope.org>). Fecha de consulta: Junio 2024

Pontevedra, S. R. (2024). Denuncian la aparición de grandes cantidades de pellets de plástico en playas gallegas. *El País*. Recuperado de [<https://elpais.com/clima-y-medio-ambiente/2024-01-04/denuncian-la-aparicion-de-grandes-cantidades-de-pellets-de-plastico-en-playas-gallegas.html#>]. Fecha de consulta: Junio 2024

Romero, S. (2022). ¿Qué es exactamente el BPA o bisfenol A y cuáles son sus efectos en el medioambiente? *El Confidencial*. Recuperado de [[https://www.elconfidencial.com/medioambiente/empresa/2022-02-03/bpa-bisfenol-a-efectos-salud-medioambiente\\_3367477/](https://www.elconfidencial.com/medioambiente/empresa/2022-02-03/bpa-bisfenol-a-efectos-salud-medioambiente_3367477/)]. Fecha de consulta: Junio 2024

Ruiz Salmón, I. (2013) Degradación de bisfenol a en agua mediante fotocatalisis con dióxido de titanio”. TFG, Universidad de Cantabria

Soledad-Rodríguez, B. E. (2017). Empleo de Polímeros de Impronta Molecular como preconcentradores de muestras en el análisis químico de trazas. *Rev. Tekhné*. Vol. 20, Núm 2, 03-022

Timms BG, Howdeshell KL, Barton L, Bradley S, Richter CA, Vom Saal FS (2005). Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102: 7014 -7019.

Universidad de La Laguna, 2024. “Un estudio de la Universidad de La Laguna encuentra microplásticos en bebidas envasadas”, <https://www.ull.es/portal/noticias/2024/un-estudio-de-la-universidad-de-la-laguna-encuentra-microplasticos-en-bebidas-ensadas/>. Fecha de consulta: junio 2024

Visit Valencia. (2024). Playas de Valencia. Recuperado de [https://www.visitvalencia.com/que-ver-valencia/playas-de-valencia/playas-urbanas]. Fecha de consulta: Junio 2024

Waters. (2024). Objetivos y ventajas de la extracción en fase sólida (SPE). Recuperado de [https://www.waters.com/nextgen/xg/es/education/primers/beginner-s-guide-to-spe/goals-and-benefits-of-spe.html]. Fecha de consulta: Junio 2024