

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



**Microplásticos en sedimentos fluviales de la cuenca baja y
desembocadura del río Jequetepeque, Perú**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

Rubén Eduardo Manrique Muñante

ASESORA:

Dra. Nadia Rosa Gamboa Fuentes

Julio, 2019

Resumen

Los microplásticos son un importante componente de la acumulación de residuos plásticos a nivel mundial. Por su reducido tamaño (diámetro ≤ 5 mm), son difíciles de remover, funcionan como vectores de contaminantes e interfieren con el metabolismo de especies a lo largo de la cadena trófica. Luego de ser liberados al ambiente acuático, oceánico o fluvial, los microplásticos tienden a acumularse en los sedimentos. Hasta donde se sabe, se han realizado pocos estudios sobre microplásticos en sedimentos en la costa peruana y ninguno en sistemas de agua dulce como ríos, a pesar de ser estos una vía importante de aporte al sistema oceánico. Por esta razón, este trabajo de tesis se enfoca en diseñar una estrategia de monitoreo de microplásticos en sedimentos fluviales, tomando como unidad ambiental de estudio la cuenca baja hasta la desembocadura del río Jequetepeque (región La Libertad, Perú), implementar la metodología de extracción de microplásticos más adecuada, caracterizar los microplásticos aislados, y analizar la distribución espacial de estos contaminantes. La cuenca baja del río Jequetepeque ha sido seleccionada por ser una cuenca altamente intervenida: actividades agropecuarias de la zona, desordenada distribución de centros poblados, y cuya desembocadura se encuentra cerca de sitios de alto valor histórico arqueológico. Los microplásticos fueron identificados por espectroscopía Raman y clasificados en función de su forma, color y tipo de polímero. Se encontraron 18 ítems, entre fragmentos y películas, compuestos en su mayoría por polietileno y polipropileno. Es muy probable que, dada la ausencia de envejecimiento en la superficie de los microplásticos, formen parte de la categoría de microplásticos secundarios. Se contribuye con un modelo que puede ser fácilmente replicado en otras cuencas del país para levantar la necesaria información sobre microplásticos en los ambientes acuáticos continentales para una gestión ambiental responsable.

Abstract

Microplastics are an important component of worldwide plastic waste accumulation. Due to their small size (≤ 5 mm), their removal is difficult, they function as vectors of contaminants, and interfere with the metabolism of species through the trophic chain. After being released into the oceanic or fluvial aquatic environment, microplastics tend to accumulate in sediments. As far as is known, there have been few studies on microplastics in sediments on the coast and none in freshwater systems such as rivers in Perú, despite being an important way of contribution to the ocean system. For this reason, this thesis focuses on designing a microplastics monitoring strategy on fluvial sediments, taking as an environmental unit of study the lower basin to the mouth of the Jequetepeque River (La Libertad Region, Perú), implementing the most appropriate microplastics extraction methodology, characterizing the microplastics isolated, and analyzing the spatial distribution of these pollutants. The lower basin of the Jequetepeque River has been selected because it is a highly intervened basin: agricultural activities in the area, disorderly distribution of population centers, and whose mouth is near sites of high archaeological historical value. The microplastics are identified by Raman spectroscopy and classified according to their shape, color and type of polymer. Eighteen items were found, mainly fragments and films, composed mostly of polyethylene and polypropylene. It is very likely that, given the absence of ageing on the surface of the microplastics, they are part of the secondary microplastics category. This work contributes with a model that can be easily replicated in other watersheds of the country to gather the necessary information on microplastics in continental aquatic environments for responsible environmental management.

Agradecimientos

A mis padres, Eduardo y Alina, y a mi tía Victoria por su incondicional apoyo y constantes palabras de aliento para alcanzar mis metas. Ellos son el regalo más grande que Dios me dio.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) que, de acuerdo con el Convenio 231-2015 con la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), financió el desarrollo de esta tesis como parte de la Maestría en Química PUCP.

A la Dra. Nadia Gamboa y al Dr. Carlos Tavares Corrêa, por su valiosa guía, acompañamiento y paciencia durante estos arduos meses de trabajo.

A la Dra. Betty Galarreta y al Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) por la colaboración en el análisis de los microplásticos por espectroscopía Raman.

A mis compañeros del Grupo Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Sostenible (GRIDES-PUCP), por las enriquecedoras discusiones así como las experiencias compartidas durante los meses de investigación.

A mis amigos Manuel y Miriam, quienes con su ejemplo, acompañamiento y oración me motivaron a seguir un camino de esfuerzo para lograr grandes ideales, entre ellos el de la Eternidad.

Índice general

1.	INTRODUCCIÓN	11
1.1.	Formulación del problema de investigación	11
1.2.	Objetivos	12
1.2.1.	Objetivo general	12
1.2.2.	Objetivos específicos	13
2.	MARCO TEÓRICO	14
2.1.	Generación de residuos plásticos en el Perú	14
2.2.	Definición de microplásticos.....	21
2.3.	Impacto ambiental de los microplásticos	22
2.3.1.	Interacción con contaminantes químicos	22
2.3.2.	Ecotoxicología de los microplásticos	23
2.4.	Presencia de microplásticos en el ambiente	25
2.4.1.	Los ríos como principal ruta de ingreso de microplásticos al océano	25
2.4.2.	Degradación de microplásticos	26
2.4.3.	Los sedimentos como sumideros de microplásticos.....	27
2.5.	Análisis de microplásticos en sedimentos fluviales	34
2.5.1.	Colección	34
2.5.2.	Separación	36
2.5.3.	Caracterización.....	39
2.6.	Presencia de microplásticos en sedimentos de sistemas de agua dulce en el Perú.....	44
2.7.	Área de estudio.....	45
2.7.1.	Ubicación	45
2.7.2.	Clima	46
2.7.3.	Aspectos demográficos	47
2.7.4.	Actividades económicas.....	48
2.7.5.	Aporte hídrico	49
2.7.6.	Sistemas de irrigación y drenaje.....	49
2.7.7.	Vertimiento de aguas residuales.....	50
3.	METODOLOGÍA.....	54
3.1.	Estaciones de muestreo	54
3.1.1.	Estación E1: Bocatoma San Pedro.....	55
3.1.2.	Estación E2: Puente Libertad	56
3.1.3.	Estación E3: Boca del Río.....	56
3.1.4.	Estación E4: La Barranca.....	58

3.2.	Métodos de muestreo	59
3.3.	Equipos e instrumentos	59
3.4.	Materiales y reactivos.....	60
3.5.	Protocolo de prevención de contaminación.....	62
3.6.	Validación del método	62
3.6.1.	Obtención microplásticos a partir de plásticos comercialmente disponibles	62
3.6.2.	Recuperación de microplásticos en la separación por densidad.....	63
3.6.3.	Determinación del límite de detección en la separación por densidad.	64
3.6.4.	Efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales y polímeros sintéticos.	64
3.6.5.	Determinación de blancos.....	64
3.7.	Tratamiento de las muestras.....	65
3.7.1.	Secado de las muestras.....	65
3.7.2.	Separación granulométrica.....	65
3.7.3.	Separación por densidad	65
3.7.4.	Purificación química de los microplásticos.....	66
3.8.	Análisis de los microplásticos.....	66
3.8.1.	Análisis por microscopía óptica.....	66
3.8.2.	Espectroscopía Raman	67
3.8.3.	Abundancia en masa y abundancia numérica de microplásticos.....	68
3.9.	Disposición de residuos del laboratorio	70
4.	RESULTADOS	71
4.1.	Validación del método	71
4.1.1.	Obtención de espectros de referencia de microplásticos.....	71
4.1.2.	Recuperación de microplásticos en la separación por densidad.....	77
4.1.3.	Determinación del límite de detección del método.....	77
4.1.4.	Efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales y polímeros sintéticos.	78
4.2.	Microplásticos en el río Jequetepeque	80
5.	DISCUSIÓN.....	86
5.1.	Validación del método	86
5.2.	Identificación de microplásticos por medio de espectroscopía Raman.....	87
5.3.	Microplásticos en muestras ambientales	90
5.4.	Forma, color e identidad de microplásticos aislados.....	91
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	93
6.1.	Conclusiones	93
6.2.	Recomendaciones.....	93
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

Índice de figuras

Figura 1. Consumo per cápita de plástico en continentes y algunos países en el año 2015	15
Figura 2. Clasificación de los microplásticos según el Subgrupo Técnico en Basura Marina de la MSFD	21
Figura 3. Algunos compuestos orgánicos persistentes (COPs) presentes en los microplásticos.	24
Figura 4. Posibles mecanismos de entrada de microplásticos en ecosistemas marinos	26
Figura 5. Caminos ópticos de la radiación electromagnética para la espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman	41
Figura 6. Clasificación de plásticos según el sistema SCS	43
Figura 7. Mapa topográfico de la cuenca del río Jequetepeque	46
Figura 8. Localización de las estaciones de muestreo en la desembocadura del río Jequetepeque	54
Figura 9. Estación E1: Bocatoma San Pedro.....	55
Figura 10. Estación E2: Puente Libertad.....	56
Figura 11. Estación E3: Boca del Río	57
Figura 12. Estación E4: La Barranca.....	58
Figura 13. Espectrómetro Raman empleado en el análisis de microplásticos.....	67
Figura 14. Diagrama de flujo del tratamiento de las muestras	69
Figura 15. Espectros Raman de referencia de MPs	75
Figura 16. Eficiencia de la extracción por separación por densidad de microplásticos a base de HDPE, PS y PP.....	77
Figura 17. Determinación gráfica del límite de detección de MP de HDPE por separación por densidad.....	78

Figura 18. Degradación de materia orgánica con solución oxidante en función del tiempo de reacción	78
Figura 19. Recuperación de HPDE, PS y PP al ser sometidos a la solución oxidante de catalizador de hierro (II) y H ₂ O ₂	79
Figura 20. Comparación de espectros Raman de MPs a base de HDPE, PS y PP tratados y no tratados con solución oxidante de catalizador de hierro (II) y H ₂ O ₂ al 30 %	79
Figura 21. Abundancia de MPs en sedimentos de fluviales del río Jequetepeque	80
Figura 22. Abundancia numérica porcentual de MPs aislados según su forma, color e identidad del polímero que lo compone	81
Figura 23. Fotografías digitales de los MPs aislados en la estación E4	82
Figura 24. Espectros Raman procesados de algunas muestras que coincidieron con los espectros de referencia de MPs	83
Figura 25. Identificación de PE y ftalocianina azul BN en un MP aislado	84
Figura 26. Identificación de PP y ftalocianina verde G en un MP aislado.....	85
Figura 27. Estructuras químicas de pigmentos a base de ftalocianinas.....	85
Figura 28. Identificación de fragmentos de PTFE encontrados en muestras ambientales	87
Figura 29. Comparación de espectros Raman de fibras aisladas.....	88
Figura 30. Espectro Raman de la materia orgánica aislada y que resistió la degradación por densidad.....	89

Índice de tablas

Tabla 1. Principales productos plásticos a base de PVC, PS, PE, PET y PP.....	14
Tabla 2. Generación de productos plásticos en países iberoamericanos	16
Tabla 3. Objetivos y metas de desarrollo sostenible para reducir la contaminación por plásticos.	17
Tabla 4. Resumen de los estudios de MPs presentes en sedimentos de ríos	29
Tabla 5. Resumen de los estudios de MPs presentes en sedimentos de estuarios	32
Tabla 6. Concentración de MPs en sedimentos.....	33
Tabla 7. Rangos de densidad de plásticos comunes	37
Tabla 8. Sales empleadas para preparar soluciones de alta densidad en la separación de microplásticos de sedimentos.....	38
Tabla 9. Precipitación total mensual y anual para estaciones Chepén, Talla, San José y Jequetepeque	47
Tabla 10. Población en las provincias de Chepén y Pacasmayo entre los años 2000 y 2015.....	48
Tabla 11. Situación actual de las plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Jequetepeque	51
Tabla 12. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos para análisis de MPs	55
Tabla 13. Equipos e instrumentos empleados en el análisis de MP	60
Tabla 14. Materiales empleados en el análisis de MP.....	60
Tabla 15. Reactivos empleados en el análisis de MPs	61
Tabla 16. Materiales de origen para la obtención de microplásticos de referencia	63
Tabla 17. Asignación de las señales Raman de espectros de referencia de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC y PMMA.....	71

Abreviaturas y acrónimos

ABS	Poli(acrilonitrilo butadieno estireno)
ATR	Reflectancia total atenuada
COP	Compuesto orgánico persistente
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
ECA	Estándares de calidad ambiental
EPDM	Etileno propileno dieno tipo M
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
hab	Habitantes
HCH	Hexaclorociclohexano
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
MP	Microplástico
MSFD	Marine Strategy Framework Directive (Directiva Marco de Estrategia Marina, por sus siglas en inglés)
MT	Megatoneladas
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PA	Poliamida
PAH	Hidrocarburo policíclico aromático
PBDE	Polibromodifenil éter
PC	Policarbonato
PCB	Bifenilo policlorado
PET	Tereftalato de polietileno
PFA	Perfluoroalquilato
PFOA	Ácido perfluorooctanoico
PFOS	Sulfonato de perfluorooctano
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PVC	Cloruro de polivinilo
SEM	Microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés
T	Toneladas
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés)

1. Introducción

Desde el descubrimiento de los polímeros sintéticos, los plásticos desempeñan un importante papel en el desarrollo tecnológico y la vida cotidiana dadas sus propiedades de baja densidad, baja conductividad, fácil moldeo, resistencia a la corrosión, resistencia a la degradación y bajo precio. La alta demanda de estos materiales, así como la deficiente gestión de residuos sólidos, favorece la acumulación de plásticos residuales a nivel global. Los microplásticos (MPs) son partículas de origen polimérico producidas en dimensiones < 5 mm o que resultan de la degradación de los plásticos de mayor tamaño. Estos ejercen un efecto más pronunciado que los plásticos más grandes debido a su lipofilia, alta proporción superficie – volumen y su difícil remoción de los ecosistemas contaminados.

1.1. Formulación del problema de investigación

El problema de la generación de residuos plásticos se ha visto incrementado por su alta demanda en todo el mundo, su uso indiscriminado en productos de corto tiempo de vida útil y la ineficiente gestión de residuos.¹ Los MPs son contaminantes plásticos de tamaño menor o igual que 5 mm que conforman estos residuos.² Se estima que el impacto ambiental de los MPs es mayor que el de plásticos de otras dimensiones ya que son más difíciles de remover, pueden funcionar como vectores de contaminantes,³ interfieren con el metabolismo de especies vertebradas e invertebradas,⁴ e ingresan a la cadena alimenticia. Dada la baja tasa de degradación de los MPs y la adhesión de materia orgánica a su superficie, el destino final de los MPs son los sedimentos del sistema en el que se encuentren.^{5,6} La mayoría de investigaciones sobre estos contaminantes en sedimentos se concentran en las zonas costeras de todo el mundo.² Así, en playas de Chile se han llegado a encontrar hasta $805 \text{ ítems} \cdot \text{m}^{-2}$ y en playas de Brasil, hasta $20\,000 \text{ ítems} \cdot \text{m}^{-2}$. Pese a que los ríos son considerados una de las principales vías de entrada de MPs al ambiente por la alta carga de MPs que llega hasta el orden de magnitud de $10^5 \text{ ítems} \cdot \text{m}^{-2}$, muy pocos estudios se realizan en ecosistemas de agua dulce.² Más aún, MPs en sedimentos de ríos y estuarios sudamericanos aún no han sido estudiados.

A la fecha de esta investigación, solo un estudio reporta la distribución de MPs en sedimentos de la costa peruana.⁷ Los autores han encontrado entre $4,67$ y $463,33 \text{ ítems} \cdot \text{m}^{-2}$ en cuatro playas de las regiones Lima y Ancash. Los MPs con mayor ocurrencia reportados fueron polietileno y polipropileno, probablemente de los residuos urbanos en bahías cercanas. La legislación peruana

todavía no incluye a los MPs como parámetros considerados para ser incluidos en los estándares de calidad ambiental (ECA); tampoco se regulan las emisiones de MPs. Solo existen campañas de los sectores público y privado que buscan sensibilizar a la población sobre las emisiones de plásticos.⁸

Uno de los ríos que mayor volumen de sedimento transporta en el territorio peruano, debido a su régimen irregular y torrencioso, es el río Jequetepeque.⁹ Este río es la principal fuente que abastece de agua a la población situada a lo largo de la cuenca y es empleado para ganadería y agricultura. Si bien no existen reportes de MPs en estos sedimentos fluviales, se puede anticipar su presencia dada la actividad agrícola en los alrededores. La alta carga contaminante de los MPs,³ la falta de conocimiento sobre su distribución en sistemas de agua dulce en el Perú, la ausencia de una estrategia de monitoreo estandarizada para los MPs, la importancia regional de la cuenca Jequetepeque, y la probable acumulación de MPs en sedimentos superficiales del río en cuestión procedentes de todas las actividades humanas incluidas las de agroindustria, son aspectos del problema ambiental que se pretende investigar en esta tesis.

Por todo lo expuesto, la pregunta de investigación se establece de la siguiente manera: ¿Es posible que los residuos plásticos presentes en sedimentos laterales y del lecho del río Jequetepeque, en sus últimos kilómetros de recorrido incluyendo el estuario formado por su desembocadura, se encuentren ya en forma de MPs antes de su ingreso al mar, comprobándose que los cuerpos fluviales son también vías importantes de aporte de estos microcontaminantes ambientales de impacto global?

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Determinar la presencia de MPs en sedimentos superficiales de la desembocadura del río Jequetepeque (La Libertad), identificar el tipo de polímero presente y clasificarlo según sus características morfológicas.

1.2.2. Objetivos específicos







- Diseñar una estrategia de monitoreo de sedimentos superficiales de la cuenca baja y desembocadura del río Jequetepeque para estudiar la contaminación por MPs.
- Implementar una metodología adecuada para la separación de MPs de la matriz de sedimentos superficiales fluviales.
- Identificar los polímeros y clasificar los MPs presentes en los sedimentos por medio de microscopía óptica y una técnica espectroscópica apropiada.

2. Marco teórico

2.1. Generación de residuos plásticos en el Perú

La industria del plástico en el Perú es un sector consolidado, principalmente en sectores de construcción, comercio y fabricación de productos a base de plásticos.¹⁰ Los productos a base de plásticos pueden ser de carácter doméstico e industrial. La **Tabla 1** muestra ejemplos de productos finales a base de plásticos.¹¹ En dicha tabla también se muestran los símbolos de reciclaje de los plásticos mencionados. En general, mientras más bajo es el número, su reciclaje es más sencillo.

Tabla 1. Principales productos plásticos a base de PVC, PS, PE, PET y PP.

<i>Forma primaria</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Símbolos de reciclaje</i>	<i>Producto final</i>
Cloruro de polivinilo	PVC		Perfiles para marcos, ventanas y puertas, caños, mangueras, tuberías para redes de saneamiento, canalizaciones de cables, papel vinílico, bolsas para sangre, etc.
Poliestireno	PS		Menaje doméstico, interiores de frigoríficos, películas, partes del automóvil, cubiertas de construcción, contenedores, reflectores de luz, equipajes, instrumental médico, etc.
Polietileno	PE	Alta densidad: 	Películas para uso agrícola, aislamiento para cables y alambres, bolsas industriales, partes de maquinaria, muebles, bolsas, empaques para alimentos, variedad de botellas, tapas, juguetes para bebés, etc.
		Baja densidad: 	
Polietileno tereftalato	PET		Cintas para vídeo y audio, radiografías, fibras textiles, geotextiles (pavimentación, caminos), envases para gaseosas, agua mineral, aceites, cosméticos, etc.
Polipropileno	PP		Geomembranas y mantas sintéticas, baldes para pintura, fibras para tapicería, cubrecamas, pañales descartables, cajas de batería, cordelería, jaboneras, cepillos, portarrollos, esponjas, toalleros, cortinas de baño, etc.

Adaptado de referencia 11.

El promedio de consumo anual de plástico en Perú ($30 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}$) se encuentra muy cerca del promedio en América Latina ($31 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}$; ver **Figura 1**); mientras que países como Brasil, Argentina y Chile superan el consumo promedio de plástico en la región con 37, 44 y $50 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}$, respectivamente.¹² El consumo promedio de Estados Unidos ($148 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}$) supera al consumo promedio en Europa ($136 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}$).¹³ El desarrollo económico y el consumo de plástico se encuentran correlacionados; evidencia de ello es el bajo consumo promedio en África. Dada esta relación, la industria nacional del plástico todavía tiene espacio para crecer en el Perú.¹²

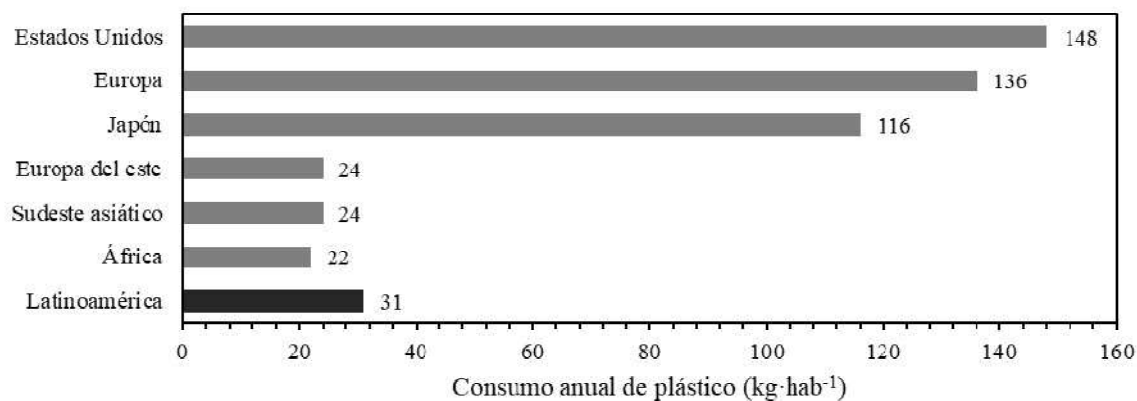


Figura 1. Consumo *per cápita* de plástico en continentes y algunos países en el año 2015.

Adaptado de referencia 13.

Se estima que desde 1950 hasta el 2015 se han producido 8300 MT de plástico virgen en todo el mundo y se han generado 6300 MT de residuos plásticos, 9 % de las cuales fue reciclado, 12 % fue incinerado y el 79 % restante fue dispuesto en vertederos y al ambiente natural.¹ En el Perú, diariamente se generan 20 000 T de residuos sólidos, de las cuales 9,5 % es plástico.^{14,15} De esta cantidad, solo 0,3 % es reciclado, 56 % se dispone y el restante 43,7 % se desecha directamente en el ambiente.¹⁶ Algunos eventos, como la quema de basura y el vertimiento de residuos a ríos, lagunas o el mar, llevados a cabo por las municipalidades en todo el Perú confirman el origen de la alta proporción de plásticos emitidos al ambiente.¹⁴ En la región iberoamericana, el volumen de plástico generado alcanza entre 9 y 14 % del total de residuos sólidos que se emiten.¹⁷ La generación doméstica *per cápita* de residuos plásticos se presenta en la **Tabla 2**. Chile, Brasil, Paraguay y Uruguay son los países con la tasa de generación más alta, con un índice ligeramente mayor a $1,0 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$. El Perú emite plásticos a una tasa de $0,61 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$, una de las más bajas en la región junto con la de España y Bolivia. Al igual que el consumo de plásticos, a mayor desarrollo económico se observa mayor generación de plásticos.

Tabla 2. Generación de productos plásticos en países iberoamericanos.

<i>País</i>	<i>Generación per cápita (kg·hab⁻¹·año⁻¹)</i>	<i>Volumen de residuos plásticos (% en masa)</i>
Chile	1,05	9,4 – 11
Brasil	1,04	13,5
Paraguay	1,04	7 – 10,2
Uruguay	1,03	12,6 – 13,9
Costa Rica	0,88	9,0
Venezuela	0,85	7,6 – 20
Argentina	0,85	14
México	0,85	12,88
Panamá	0,81	14
Perú	0,61	9,48
España	0,535	10,6
Bolivia	0,43	10,0

Adaptado de referencia 17.

Con el fin de frenar la grave contaminación ambiental (en la que la acumulación de plásticos es una importante componente) y el consumo indiscriminado de recursos naturales, los estados miembros de la ONU adoptaron objetivos para asegurar el desarrollo sostenible.¹⁸ De todo estos, los objetivos 6, 11, 12 y 14, que se detallan en la **Tabla 3** junto con sus respectivas metas, son aquellos que demandan disminuir la contaminación por todo tipo de plástico y que son a los que busca contribuir la presente investigación. En esa misma tabla, se presentan también otros objetivos y metas relacionados a los MPs, entre ellos, los de disminuir la exposición de los pobres a desastres medioambientales, garantizar la alimentación segura y libre de contaminantes, desvincular desarrollo económico y degradación del medio ambiente, y fomentar la adopción de tecnologías ambientalmente racionales y el aumento de la investigación científica.

Tabla 3. Objetivos y metas de desarrollo sostenible para reducir la contaminación por plásticos.

<i>Objetivos</i>	<i>Metas</i>
1. Poner fin a la pobreza en todas sus formas en todo el mundo	1.5. Para 2030, fomentar la resiliencia de los pobres y las personas que se encuentran en situaciones vulnerables y reducir su exposición y vulnerabilidad a los fenómenos extremos relacionados con el clima y otras crisis y desastres económicos, sociales y ambientales
2. Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible	2.1. Para 2030, poner fin al hambre y asegurar el acceso de todas las personas, en particular los pobres y las personas en situaciones vulnerables, incluidos los lactantes, a una alimentación sana, nutritiva y suficiente durante todo el año 2.4. Para 2030, asegurar la sostenibilidad de los sistemas de producción de alimentos y aplicar prácticas agrícolas resilientes que aumenten la productividad y la producción, contribuyan al mantenimiento de los ecosistemas, fortalezcan la capacidad de adaptación al cambio climático, los fenómenos meteorológicos extremos, las sequías, las inundaciones y otros desastres, y mejoren progresivamente la calidad del suelo y la tierra
3. Garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades	3.9. Para 2030, reducir sustancialmente el número de muertes y enfermedades producidas por productos químicos peligrosos y la contaminación del aire, el agua y el suelo
6. Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos	6.2. De aquí a 2030, lograr el acceso a servicios de saneamiento e higiene adecuados y equitativos para todos y poner fin a la defecación al aire libre, prestando especial atención a las necesidades de las mujeres y las niñas y las personas en situaciones de vulnerabilidad

Tabla 3 (continuación). Objetivos y metas de desarrollo sostenible para reducir la contaminación por plásticos.

<i>Objetivos</i>	<i>Metas</i>
6. Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos	<p>6.3. De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial</p> <p>6.5. De aquí a 2030, implementar la gestión integrada de los recursos hídricos a todos los niveles, incluso mediante la cooperación transfronteriza, según proceda</p>
8. Promover el crecimiento económico sostenido, inclusivo y sostenible, el empleo pleno y productivo y el trabajo decente para todos	8.4. Mejorar progresivamente, de aquí a 2030, la producción y el consumo eficientes de los recursos mundiales y procurar desvincular el crecimiento económico de la degradación del medio ambiente, conforme al Marco Decenal de Programas sobre modalidades de Consumo y Producción Sostenibles, empezando por los países desarrollados
9. Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación	<p>9.4. De aquí a 2030, modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias para que sean sostenibles, utilizando los recursos con mayor eficacia y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales, y logrando que todos los países tomen medidas de acuerdo con sus capacidades respectivas</p> <p>9.5. Aumentar la investigación científica y mejorar la capacidad tecnológica de los sectores industriales de todos los países, en particular los países en desarrollo, entre otras cosas fomentando la innovación y aumentando considerablemente, de aquí a 2030, el número de personas que trabajan en investigación y desarrollo por millón de habitantes y los gastos de los sectores público y privado en investigación y desarrollo</p>

Tabla 3 (continuación). Objetivos y metas de desarrollo sostenible para reducir la contaminación por plásticos.

<i>Objetivos</i>	<i>Metas</i>
11. Lograr que las ciudades y los asentamientos humanos sean inclusivos, seguros, resilientes y sostenibles	11.1. De aquí a 2030, asegurar el acceso de todas las personas a viviendas y servicios básicos adecuados, seguros y asequibles y mejorar los barrios marginales
	11.4. Redoblar los esfuerzos para proteger y salvaguardar el patrimonio cultural y natural del mundo
	11.6. De aquí a 2030, reducir el impacto ambiental negativo <i>per capita</i> de las ciudades, incluso prestando especial atención a la calidad del aire y la gestión de los desechos municipales y de otro tipo
12. Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles	12.2. De aquí a 2030, lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales
	12.5 De aquí a 2030, reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización
14. Conservar y utilizar en forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible	14.1 De aquí a 2025, prevenir y reducir significativamente la contaminación marina de todo tipo, en particular la producida por actividades realizadas en tierra, incluidos los detritos marinos y la polución por nutrientes
	14.2 De aquí a 2020, gestionar y proteger sosteniblemente los ecosistemas marinos y costeros para evitar efectos adversos importantes, incluso fortaleciendo su resiliencia, y adoptar medidas para restaurarlos a fin de restablecer la salud y la productividad de los océanos
	14.5 De aquí a 2020, conservar al menos el 10% de las zonas costeras y marinas, de conformidad con las leyes nacionales y el derecho internacional y sobre la base de la mejor información científica disponible

Tabla 3 (continuación). Objetivos y metas de desarrollo sostenible para reducir la contaminación por plásticos.

<i>Objetivos</i>	<i>Metas</i>
14. Conservar y utilizar en forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible	14.7.a Aumentar los conocimientos científicos, desarrollar la capacidad de investigación y transferir tecnología marina, teniendo en cuenta los Criterios y Directrices para la Transferencia de Tecnología Marina de la Comisión Oceanográfica Intergubernamental, a fin de mejorar la salud de los océanos y potenciar la contribución de la biodiversidad marina al desarrollo de los países en desarrollo, en particular los pequeños Estados insulares en desarrollo y los países menos adelantados

Adaptado de referencia 18.

Dado que los MPs son un componente importante en la acumulación de residuos plásticos a nivel mundial y que la reducción de la contaminación por estos residuos es parte de un esfuerzo global, su definición e impacto ambiental se abordan en los siguientes acápites.

2.2. Definición de microplásticos

El término “microplásticos” fue acuñado cuando Thompson y colaboradores¹⁹ se refirieron a plásticos de un tamaño aproximado de 20 μm . Aunque hasta la fecha no existe una definición universal para MPs, los autores²⁰ concuerdan que MPs son los plásticos con tamaño menor que 5 mm. La clasificación que se empleará en esta tesis sigue la sugerencia del Subgrupo Técnico en Basura Marina de la MSFD que se ilustra en la **Figura 2**.²¹



Figura 2. Clasificación de los microplásticos según el Subgrupo Técnico en Basura Marina de la MSFD. Los microplásticos comprenden microplásticos pequeños (menores que 1 mm) y microplásticos grandes (entre 1 mm y 5 mm).

Adaptado de referencia 20.

Los MPs se clasifican en MPs primarios y MPs secundarios en función de su procedencia.²² Los MPs primarios son elaborados en dimensiones menores a los 5 mm y se pueden encontrar en productos de cuidado personal, productos de uso médico, abrasivos de carácter industrial, fluidos de perforación, resinas de plásticos antes de ser procesadas, entre otros.²³ Los MPs secundarios no son producidos en las dimensiones micrométricas, sino que se generan por la ruptura de plásticos de mayor tamaño por medios físicos, químicos y biológicos.²⁴ Estos últimos se pueden encontrar en la basura general, plantas de reciclaje, restos de equipos de pesca, basura generada

por actividades recreacionales, pinturas que contengan polímeros sintéticos, polímeros usados como aditivos y fibras.²³

Las pequeñas dimensiones de los MPs y su alta proporción superficie – volumen favorecen la ocurrencia de eventos de sorción de sustancias químicas en su superficie. El impacto ambiental de los MP debido a los contaminantes que concentran y transportan se detalla a continuación.

2.3. Impacto ambiental de los microplásticos

2.3.1. Interacción con contaminantes químicos

Los compuestos orgánicos persistentes (COPs) pueden ingresar a la cadena alimenticia gracias a la capacidad de los MPs de concentrar sustancias químicas de variada polaridad, su ubicuidad en los ecosistemas acuáticos y su baja tasa de degradación.³ Los COPs interactúan con los MPs por medio de tres fenómenos de sorción. El primero de ellos, la adsorción, es la formación de monocapas del contaminante en la superficie del MP. El grado de adsorción está determinado por la polaridad de la molécula.²⁵ El segundo, la absorción, es la difusión del contaminante por todo el volumen del MP. La absorción está dominada por la forma en que las cadenas del polímero están empaquetadas.²⁶ El tercer fenómeno, la desorción, consiste en la liberación del contaminante desde la superficie o interior del MP hacia el medio que lo rodea. No solo se liberan contaminantes que hayan sido adsorbidos o absorbidos previamente, sino también aditivos propios de los plásticos, como retardantes de llama y plastificadores.³

Hasta el momento, se han encontrado contaminantes como clordano,²⁷ diclorodifeniltricloroetano (DDT),²⁸ hexaclorociclohexano (HCH),²⁹ hidrocarburos perfluorados,³⁰ ftalatos³¹, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs),²⁷ bifenilos policlorados (PCBs)²⁸ y éteres difenílicos polibromados (PBDEs)³² en los MPs. Plomo y antimonio también pueden ser liberados de los MPs.³³ La **Figura 3** muestra la estructura química de algunos COPs mencionados.

La interacción entre los MPs y los COPs es influenciada por la proporción superficie-volumen del MP, la degradación que haya tomado lugar y la salinidad del medio.³ A menor tamaño, el MP tendrá mayor proporción superficie-volumen y, con ello, mayor probabilidad de que los eventos de sorción sucedan. De forma similar ocurre con la degradación: a mayor degradación, la

superficie y la porosidad del material se incrementa al igual que el número de sitios efectivos de adsorción. Se ha demostrado que otros efectos, como la salinidad del medio en el que se encuentran, no influyen en el fenómeno de desorción,³⁴ pero sí en el de adsorción. En agua salada, los PCBs tienden a adsorberse preferentemente a polietileno antes que a materia orgánica.³ Dada la alta posibilidad de los MPs de ejercer un efecto nocivo en organismos acuáticos, en las siguientes líneas se describen las interacciones de estos materiales con algunas especies.

2.3.2. Ecotoxicología de los microplásticos

Los MPs en ecosistemas acuáticos pueden ser ingeridos por especies de diversos tamaños.⁴ En invertebrados, la ingesta de MPs reduce la movilidad y facilita la liberación de sustancias nocivas en el interior de estos organismos. En especies de mayor tamaño se ha demostrado que esferas de PS pueden ser transportadas del intestino al sistema circulatorio en mejillones, *Mytilus edulis*.³⁵ Se ha encontrado correlación directa entre la concentración de PCBs en el interior de pardelas capirotadas (*Puffinus gravis*) y la cantidad de MPs que estas aves ingieren.³⁶ Incluso se ha llegado a detectar MPs en heces de lobos marinos.³⁷ Animales de gran envergadura no son la excepción. Se ha llegado encontrar MPs de 2,16 mm de tamaño promedio acumuladas en el estómago principal de las ballenas.³⁸

De entre todas las especies, los peces son los que reciben mayor atención por encontrarse en un nivel trófico inmediatamente inferior al de los seres humanos y por la redistribución de MPs que acontece cuando estas especies recorren grandes distancias.⁴ Se han encontrado PCBs en concentraciones entre 1066 y 3112 ng·g⁻¹ en hígado de peces de la región costera de Escocia, y también perfluoroalquilos, como PFOA (< 0,4 – 92,77 ng·g⁻¹) y PFOS (< 0,4 – 6,28 ng·g⁻¹), en anguilas de ríos y lagos de Italia.³⁹

Existe muy poca información sobre la ingesta de MPs en humanos aunque ya se ha demostrado que peces y mariscos que serán ingeridos por humanos poseen MPs en su interior⁴⁰⁻⁴² y que la sal de mesa⁴³⁻⁴⁵ y el agua embotellada⁴⁶, comercialmente disponibles, presentan MPs. Algunos estudios realizados a finales del siglo anterior concluyen que la ingesta de MPs produce el aumento del volumen de las heces y el incremento del tiempo de tránsito de la comida a través del intestino de los seres humanos.⁴⁷ Si bien es cierto que recientemente se han hallado hasta 20 partículas de MPs en muestras de heces humanas,⁴⁸ todavía no se ha confirmado la transferencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos hacia el interior de los seres humanos.

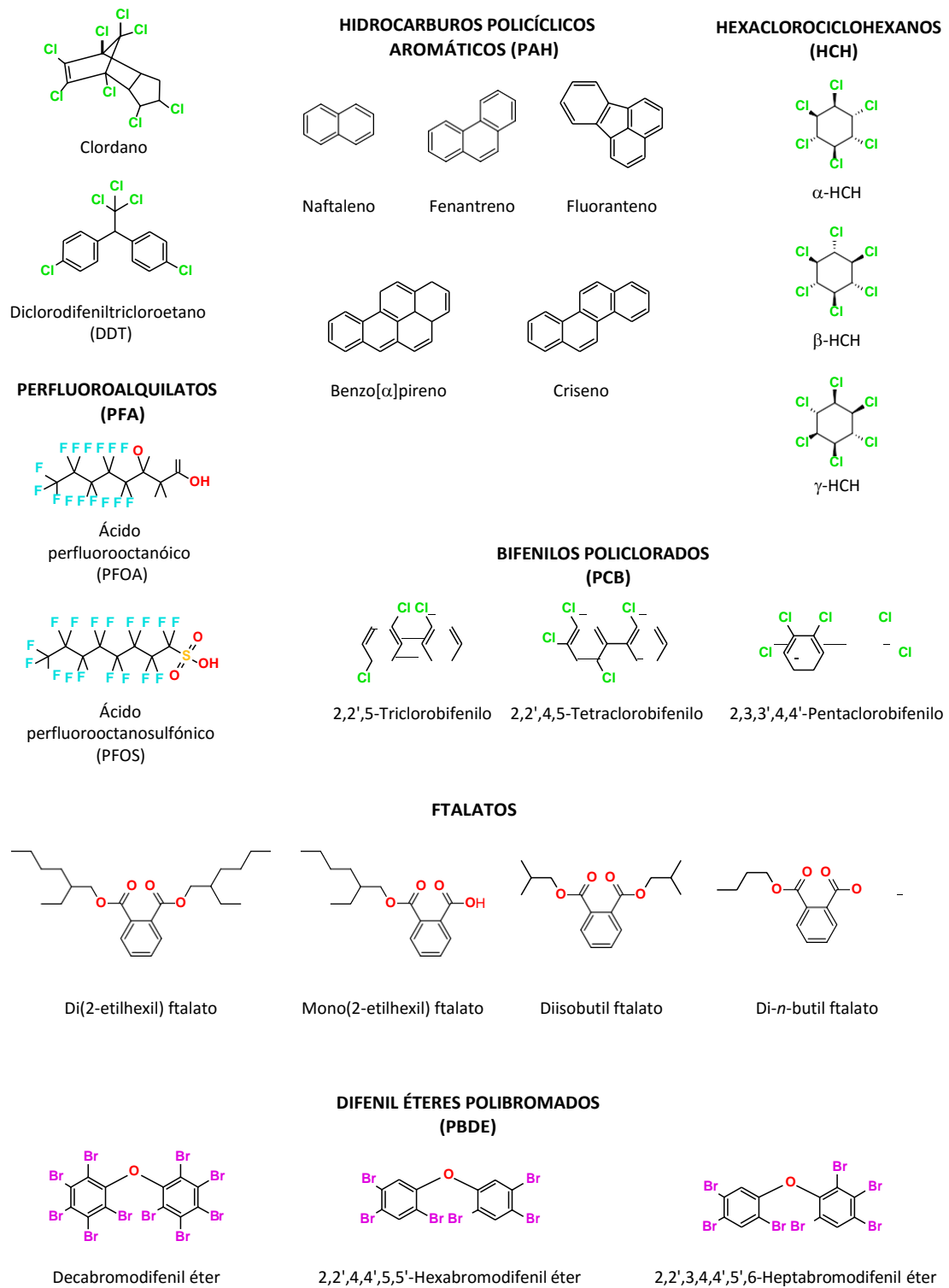


Figura 3. Algunos compuestos orgánicos persistentes (COPs) presentes en los microplásticos.

Los MPs también pueden actuar como vectores de microorganismos promoviendo la contaminación biológica. Mediante microscopía SEM se han encontrado bacterias, hongos, diatomeas y patógenos en MPs.^{4,49} Con este hecho, una nueva preocupación surge por la ausencia de información sobre la propagación de estos patógenos por contacto directo con la piel o mucosa e ingestión.⁴ Debido al impacto ambiental que los MPs ejercen, es necesario analizar la distribución de estos residuos en el ecosistema.

2.4. Presencia de microplásticos en el ambiente

Los MPs pueden contaminar la atmósfera, suelos y ambientes acuáticos, siendo los sistemas marinos los que mayor atención reciben. Se han encontrado MPs en aguas superficiales, fondo oceánico y costas de océanos de todo el mundo, incluyendo en la Antártica,^{50,51} sugiriendo que los MPs no solo se acumulan en los giros oceánicos, como sí lo hacen los plásticos de mayor tamaño, sino que se acumulan en los sedimentos.^{6,52}

Existen pocas investigaciones de MPs en sistemas de agua dulce. Hasta el momento se han detectado MPs en algunos lagos, ríos y estuarios en concentraciones que varían desde 0,00031 ítems·m⁻³ hasta 10 200 ítems·m⁻³.^{53,54} Los polímeros que se han encontrado con mayor frecuencia han sido PS, PE, PP y PVC.²³ De todos los sistemas de agua dulce contaminados por MPs, los ríos reciben una atención especial por ser la vía de descarga de plásticos en el mar. El río Danubio puede llegar a descargar diariamente 4,2 T de plásticos de 0,5–50 mm de tamaño en el mar Negro.⁵⁵ La misma tendencia fue observada en el río Rin, que libera 191 millones de partículas de MP a diario.⁵⁶

2.4.1. Los ríos como principal ruta de ingreso de microplásticos al océano

Los MPs que ingresan a los océanos, a través de los ríos, pueden ser de origen primario y secundario.⁵³ Los MPs primarios son descargados, en su mayoría, por plantas de tratamientos de agua incapaces de remover la totalidad de plásticos en cosméticos y productos de limpieza.²³ Se ha llegado a observar emisiones de MPs entre 0,08 y 8,9 ítems/L de tamaño < 500 µm en PTARs en Alemania.⁵⁷ Más aún, los lodos, contaminados por MPs, pueden ser reutilizados y aplicados como fertilizantes en terrenos agrícolas.²³ Los MPs primarios también pueden ingresar por el desbordamiento de alcantarillado debido a fuertes periodos de lluvia. En zonas industriales, los MPs primarios pueden ingresar por operaciones en el preprocesamiento de plásticos y por derrames accidentales en su transporte.⁵³

Una vez en el agua, y dada la erosión producida por las corrientes, los plásticos pueden sufrir degradación en menor o mayor grado generando MPs secundarios. Los vertederos de desechos sólidos, el transporte de partículas de neumáticos y pinturas desde las carreteras o zonas rurales y la fragmentación de plásticos para la agricultura, como mantillas y polietileno para control de temperatura y humedad, son ejemplos bastante comunes.^{23,58} Recientemente, se ha descubierto que cada prenda (como mantas, vellones o camisas) puede emitir más de 100 microfibras por cada litro de efluente, con un máximo de 1900 fibras de MP secundario por lavado y por prenda.²³ La **Figura 4** resume los posibles mecanismos por los que MPs primarios y secundarios ingresan al ambiente marino. En el siguiente acápite se presentan los tipos de degradación que sufren los MPs y se revisan los factores que afectan dicho proceso.

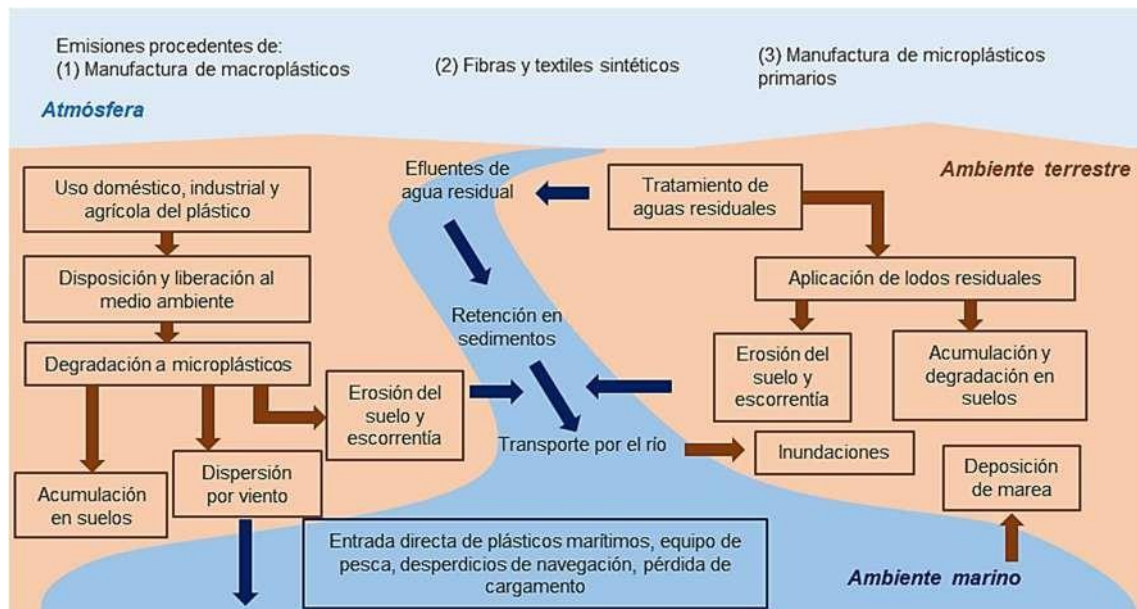


Figura 4. Posibles mecanismos de entrada de microplásticos en ecosistemas marinos.

Adaptado de referencia 58.

2.4.2. Degradación de microplásticos

La degradación que ocurre cuando los MPs quedan expuestos al ambiente depende de sus propiedades, de las condiciones climatológicas y del tiempo de residencia del material en un sistema dado.²⁴ La degradación puede ocurrir por medios físicos, químicos o biológicos. La degradación física en el ambiente marino ocurre por la acción de tormentas y la fuerza de la marea. En el ambiente de agua dulce, la erosión dependerá del contacto con arena y la hidrodinámica del cuerpo de agua.

La degradación química involucra reacciones de fotodegradación, oxidación e hidrólisis.²⁴ La fotodegradación se encuentra mediada por reacciones de ruptura de cadenas o entrecruzamientos al absorber luz en los rangos visible y ultravioleta. La oxidación introduce átomos de oxígeno en las cadenas del polímero generando grupos carbonilo (CO) e hidroxilo (OH). Este proceso se ve acelerado por las mínimas concentraciones de ozono en la atmósfera. La degradación hidrolítica acontece cuando el polímero posee grupos funcionales susceptibles, como éteres y ésteres. Al romper los enlaces covalentes descritos, no solo las cadenas del polímero se acortarán sino que la fuerza del plástico disminuirá. En la degradación biológica, o biodegradación, los organismos se adhieren a la superficie del MP para hidrolizar el polímero a oligómeros y monómeros solubles. Estos ingresan a las células para participar en el proceso de mineralización. Aunque la biodegradación no acontece frecuentemente por la ausencia natural de organismos capaces de romper cadenas poliméricas, la adhesión de organismos a la superficie de los MPs sí lo es. Esta aumenta la densidad de los MPs, favoreciendo su deposición en sedimentos.

2.4.3. Los sedimentos como sumideros de microplásticos

La tasa de sedimentación de los MPs dependerá de la materia orgánica adherida a su superficie y del desgaste que haya sufrido.⁵⁹ Por un lado, la adhesión de materia orgánica, conocida como bioincrustación, incrementa la densidad del MP de modo que se deposite en los sedimentos del sistema en el que se encuentre. Por otro lado, mientras mayor sea el desgaste, la superficie del MP se incrementará y la textura del MP se modificará de manera que la unión de materia orgánica y la sedimentación se favorezca. Por todo esto, los sedimentos son considerados un sumidero de MPs. El incremento de MPs en las costas a lo largo del tiempo, la presencia de MP de alta y baja densidad en sedimentos y el estudio del hundimiento de MP de PE de diferentes tamaños corroboran esta hipótesis.⁶⁰⁻⁶²

Dado que los ríos son una de las principales rutas por las que los MPs transitan, los sedimentos de estos sistemas se consideran claves para entender la acumulación de MP antes que estos lleguen al océano. Los pocos estudios de MPs en sedimentos de río se muestran en la **Tabla 4**.⁵³ En ella se puede apreciar que los MPs se encuentran en concentraciones de 6,3–3763 ítems·kg⁻¹ y que los polímeros frecuentemente identificados son PE, PP, PS y PVC. Los sedimentos colectados pertenecen al lecho del río o de la orilla. Con la colección de sedimentos del lecho se puede elucidar el transporte bentónico de los MPs y la correlación con el ambiente deposicional del río.^{63,64} La colección de los sedimentos de la orilla del río proporciona información sobre la pobremente entendida interacción a largo plazo entre el agua y los MPs en sedimentos

superficiales.^{65,66} En todas estas investigaciones, el rango de tamaño de los MPs estudiados es menor a 5 mm.

La sedimentación, la retención y el transporte de los MPs dependerá de factores humanos, propiedades del MP y condiciones del cuerpo receptor.⁵⁸ Entre los factores humanos se encuentran la contaminación a pequeña o gran escala, el reciclaje y el uso de suelos. Así, por ejemplo, la concentración de MPs está asociada con la presencia de industrias plásticas cercanas a los ríos Rin y Meno.⁶¹ Entre los factores propios de los MPs se encuentran su densidad, forma, tamaño y susceptibilidad a la degradación detallada anteriormente. Entre las condiciones del cuerpo receptor se encuentran el clima, vientos, lluvias, inundaciones, topografía e hidrología del sistema. Así, el bajo caudal de un río favorece la sedimentación, mientras que las inundaciones pueden ejercer dos efectos. Por un lado, las escorrentías arrastran MPs en todo su trayecto. Por otro lado, la gran turbulencia y los altos caudales pueden resuspender los MPs y transportarlos tierra adentro.⁵⁸

Tabla 4. Resumen de los estudios de MPs presentes en sedimentos de ríos.

<i>Cuerpo de agua</i>	<i>Lugar de colecta de sedimento</i>	<i>Tamaño de partícula</i>	<i>Abundancia</i>	<i>Polímeros presentes</i>	<i>Referencia</i>
Río Bloukrans, Sudáfrica	Lecho del río	63 μm – 5 mm	Verano: $6,3 \pm 4,3$ ítems·kg ⁻¹ Invierno: $160,1 \pm 139,5$ ítems·kg ⁻¹	No se indica	[67]
Río San Lorenzo, Canadá, EEUU	Lecho del río	> 500 μm (99,9 % < 2 mm)	$13\,832 \pm 13\,677$ microesferas·m ⁻²	Microesferas de PE	[63]
Río Ottawa, Canadá	Lecho del río	< 100 μm	Media: 33 ítems·400 g ⁻¹	No se indica	[64]
Tributarios del Lago Ontario, Canadá	Lecho del río	63 μm – 5 mm	Media: 610 ítems·kg ⁻¹ $13\,759$ ítems·m ⁻²	PE, PS, PU, PP, PVC, polisulfonato de poliestireno, PET PMMA, ABS, resinas fenólicas/epóxicas, polimetilsiloxano	[68]
Litoral del río Beijiang, China	Orilla del río	1 μm – 5 mm	$178 - 554$ ítems·kg ⁻¹	Polímeros y copolímeros de PE y PP, otros	[65]
Ríos de Shanghái, China: Huangpu, Shajinggang, Caohejing, Beishagang, Jiangjiagang, Yujiabang	Orilla del río	1 μm – 5 mm	Media: $80,2 \pm 59,4$ ítems·100 g ⁻¹	PP, poliéster, rayón, algodón viscoso, resina fenóxica, poli(vinil estearato)	[69]

Tabla 4 (continuación). Resumen de los estudios de MPs presentes en sedimentos de ríos.

<i>Cuerpo de agua</i>	<i>Lugar de colecta de sedimento</i>	<i>Tamaño de partícula</i>	<i>Abundancia</i>	<i>Polímeros presentes</i>	<i>Referencia</i>
Ríos Rin y Meno, Alemania	Orilla del río	63 μm – 5 mm	Rin: 21,8 – 932 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 228 – 3763 $\text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$ Meno: 43,5 – 459 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 786 – 1368 $\text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$	PE, PP, PS, PA, PET, PVC, EPDM, acrílico	[61]
Río Támesis, Inglaterra	Orilla del río	1 mm – 4 mm	Leach: $18,5 \pm 4,2$ $\text{ítems}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ Lambourn: $22,1 \pm 9,5$ $\text{ítems}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	PE, PP, PS, PVC, poliéster, PET, poliarilsulfona, otros	[70]
Río Antuã, Portugal	Orilla del río	55 μm – 5 mm	Primavera: 100 – 620 $\text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$ Otoño: 18 – 514 $\text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$	PE, PP, PS, PET, poliacetato de vinilo, politetrafluoroetileno, PMMA, poliacrilato de etilo, otros	[71]
Ríos de Alemania: Elba, Mosela, Neckar, Rin.	No se indica	< 5 mm	34 – 64 $\text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$	No se indica	[2]

Recopilado de referencias 53,58.

Luego de recorrer el río, los MPs llegarán a una zona de transición que puede ser un estuario o un delta. La turbulencia de las corrientes de entrada y salida puede favorecer la resuspensión de los MPs de la zona bentónica o sepultar aquellos que se encuentren en la parte más profunda de la columna de agua con la agregación de partículas coloidales, como arcillas. Dado que la marea arrastra consigo MPs flotantes, la dilución de sales marinas que ocurre en la zona de transición puede favorecer la sedimentación de algunos MPs que entran con las olas. El dominio de un fenómeno frente a los otros no se encuentra estudiado todavía. Se han encontrado MPs en sedimentos estuarinos de China, Australia e Inglaterra (ver **Tabla 5**).

En sedimentos estuarinos, la acumulación de MPs es mayor en sedimentos de las costas a favor del viento en el estuario Tamar, Inglaterra.⁷² Se encontró que el flujo de agua dulce dirige la sedimentación de MPs por uno de los canales del estuario de Changjiang, China, y que algunos fenómenos hidrológicos impiden que una gran cantidad de MPs llegue a la parte externa del estuario.⁷³ Asimismo, el tipo de polímero presente estuvo asociado a las actividades pesqueras de la zona. Otros estudios señalan las diferencias estacionales existentes en el estuario del río de las Perlas, China.⁷⁴ Durante el periodo de estiaje, se encuentra menor cantidad de MPs en sedimentos de las playas estuarinas dada la ausencia de lluvias como transporte para MPs desde tierra adentro.

Los MPs que logran pasar la zona de transición formarán parte del sistema marino. En ese sistema, y en función de diversos factores, los MPs pueden transitar por toda la columna de agua hasta llegar a los sedimentos. Gracias a las corrientes marinas, vientos marinos y otras variables, los MPs se depositarán en zonas costeras. En la **Tabla 6** se muestran las concentraciones usuales de MPs en sedimentos de la costa de regiones americanas.

Con base en todo lo expuesto, queda claro que el monitoreo de MPs en sedimentos de ríos y estuarios es crucial para conocer la acumulación y destino final de los MPs en su trayecto al océano. De ahí, la importancia de revisar la metodología para analizar MPs en sedimentos.

Tabla 5. Resumen de los estudios de MPs presentes en sedimentos de estuarios.

<i>Cuerpo de agua, locación</i>	<i>Tipo de sedimento</i>	<i>Rango de tamaño</i>	<i>Abundancia</i>	<i>Polímeros presentes</i>	<i>Referencia</i>
Estuario del río Tamar, Inglaterra	Sedimentos costeros	< 1 mm – 10 000 mm	932 ítems	PS y poliolefinas	[72]
Estuario Derwent, Australia	Sedimentos bentónicos	63 μm – 4 mm	Núcleo A: 2,43 ítems·g ⁻¹ Núcleo B: 4,2 ítems·g ⁻¹	No se indica	[75]
Delta del río de las Perlas, China	Sedimentos costeros	315 μm – 5 mm	Avenida: 5595 \pm 3950 ítems·m ⁻² Estiaje: 889 \pm 350 ítems·m ⁻²	No se indica	[74]
Estuarios Comox y Roystone, Canadá	Sedimentos de la marca de baja marea	Fracciones desde 1,6 μm hasta > 5 mm	Comox: 2712 ítems Roystone: 25 368 ítems	No se indica	[76]
Estuario Changjiang	Sedimentos bentónicos	1 μm – 5 mm	12,1 \pm 0,9 ítems·100 g ⁻¹	Rayón, poliéster, acrílico, PET, poli(etilen:propilen:dieno), PS	[73]
Estuario del río Rin	Sedimentos bentónicos	10 μm – 5 mm	3010 y 3600 ítems·kg ⁻¹	No se indica	[77]

Tabla 6. Concentración de MPs en sedimentos.

<i>Locación</i>	<i>Zona específica</i>	<i>Tamaño de partícula</i>	<i>Concentración de microplásticos</i>
Hawaii	Playa	1 mm – 15 mm	541–18 559 ítems·260 L ⁻¹
EEUU	Florida, submareal	250 µm – 4 mm	116–215 ítems·L ⁻¹
	Maine, submareal	250 µm – 4 mm	105 ítems·L ⁻¹
Brasil	Playa	2 mm – 5 mm	60 ítems·m ⁻²
Brasil	Playa	0,5 mm – 1 mm	200 ítems·0,01 m ⁻²
		1 mm – 20 mm	100 ítems·0,01 m ⁻²
Hawaii	Playa	250 µm – 10 mm	0,12–3,3 % (en masa)
Brasil	Planicie de marea	1 mm – 10 cm	6,36–15,89 ítems·m ⁻²
Chile	Playa	1 mm – 4,75 mm	< 1 – 805 ítems·m ⁻²
Nova Scotia (Canadá)	Playa	0,8 µm – 5 mm	20 – 80 fibras·10 g ⁻¹

Adaptado de referencia 20.

2.5. Análisis de microplásticos en sedimentos fluviales

El tipo de MP aislado y su concentración dependerán de las técnicas empleadas para su análisis. La repetitividad, la reproducibilidad, la exactitud, la precisión del método, así como el grado de contaminación de la muestra y el costo asociado al muestreo, son aspectos a considerar en la metodología. Dado que, hasta la fecha, no se dispone de un método estandarizado a nivel internacional para el análisis de MPs, algunas instituciones han propuesto protocolos para la colección de sedimentos para el análisis de MPs.⁷⁸ El método debe: (i) ser simple y, a la vez, considerar la variabilidad natural de MPs en el área de estudio; (ii) ser implementado a un bajo costo; (iii) presentar altos grados de exactitud y precisión; y, (iv) minimizar la contaminación de las muestras.⁵³

2.5.1. Colección

El análisis de MPs en sedimentos comienza con la colección de la muestra, la cual se puede realizar bajo tres métodos.⁷⁹ En el muestreo selectivo se colectan los MPs visibles según el criterio del operador. En el muestreo de volumen reducido, se emplea alguna técnica de separación (como decantación, tamizado o filtrado) para colectar las partículas de interés. En el muestreo en masa, la muestra colectada es almacenada en su totalidad y es procesada recién en el laboratorio. A diferencia de los muestreos selectivo y de volumen reducido, el muestro en masa reduce considerablemente la subestimación y sobreestimación de MPs, razón por la cual es considerado el más apropiado. La dificultad del método radica en el transporte y el almacenamiento de las muestras.⁷⁹

Para establecer las estaciones de monitoreo, se sugiere conocer los fenómenos que ocurren en un ambiente tan dinámico como los ríos y estuarios dentro de su propio contexto; y analizar la presencia de industrias, plantas de tratamiento de aguas y zonas de alta densidad poblacional, las cuales están asociadas a mayor concentración de MPs.⁵³ El muestreo óptimo establece puntos estratégicos de aguas arriba y aguas abajo de focos de emisión.⁸⁰

No existe un consenso sobre la zona específica de muestreo de los sedimentos en cuerpos de agua dulce. Una muestra representativa de sedimentos fluviales requeriría de sedimentos de la orilla y del lecho,⁸¹ aunque esto dependerá, en última instancia, de la accesibilidad de los puntos de muestreo. Se debe recordar que la colección de sedimentos del lecho del río representa un desafío

logístico mayor. Por tal motivo, muchos autores optan por extraer sedimentos de la orilla de los ríos y sus desembocaduras. De una u otra forma, el monitoreo de MPs en sedimentos de la desembocadura es de vital importancia debido a los fenómenos de sedimentación característicos de dicha zona de transición. Se sugiere comparar la concentración de MPs en sedimentos estuarinos y de la playa, de características similares, más cercana a la desembocadura.⁷⁷ Una gran deficiencia en algunos estudios es que no se reporta la zona específica de colección de sedimentos, aunque en uno de estos⁸² se muestra que no existe diferencia significativa en la concentración de MPs en sedimentos costeros, varios autores^{52,79} sostienen que es más probable encontrar MPs en la línea de alta marea y que los MPs en esta zona representan el ingreso más reciente de estos residuos micrométricos a las costas.

Aunque no se logre la representatividad de la muestra, la mayoría de estudios de contaminación de agua dulce por MPs emplea transectos paralelos a la línea de agua para llevar a cabo el muestreo. El número óptimo de muestras por extraer y su masa son aspectos importantes a tener en cuenta. La cantidad de muestras recomendadas varía entre 4 y 5 muestras.^{79,82} La separación entre las muestras puede ser fija o aleatoria. La aleatoriedad es útil en caso de que existan zonas de dunas, piedras o zonas con mayor presencia de materia orgánica o cualquier tipo de heterogeneidad. Si es así, se eligen puntos que presenten sedimentos de las mismas características y que, a la vez, se encuentren separados, por lo menos, por 5 m.⁷⁹

Por otra parte, la masa del sedimento dependerá de la concentración de MPs. En la mayoría de estudios se emplean cuadrantes cuyo tamaño dependerá de las facilidades para el traslado y almacenamiento de las muestras.⁷⁹ La profundidad a la que se adquieren las muestras debe ser debidamente reportada. Si bien se han detectado MPs hasta 2 m de profundidad en la costa de tres playas de Brasil,⁸³ la mayoría de estudios en agua dulce considera apropiado el muestreo de los primeros 5 cm de la superficie.⁸⁴

Dada la diversidad de unidades en las que se reporta la concentración de MPs (ítems o masa por unidad de volumen, área o masa), la cuantificación de los mismos debe brindar información suficiente que permita la conversión de unidades. En otras palabras, la masa, el área, el volumen y la humedad presente en los sedimentos deben ser reportados.

El contenedor de los sedimentos debe ser elegido con cuidado. Los frascos de vidrio o empaquetamientos de aluminio son los más adecuados para evitar la contaminación que se generaría al emplear contenedores de plástico.⁷⁹ Un factor por considerar para la colección de las muestras, y para el análisis en general, es la implementación de un protocolo de prevención de contaminación de las muestras. Esto debido a que se conoce que las microfibras pueden introducirse por vía aérea,⁸⁵ por el equipo de laboratorio, por la forma en que se almacenan las muestras o por la fibra sintética de la vestimenta del operador.⁷⁹

2.5.2. Separación

Antes de extraer los MPs de la matriz de sedimentos, se debe realizar un tratamiento previo que incluye el secado y, en algunos casos, el tamizado de la muestra. Aunque existen reportes⁷⁸ de secado de sedimentos a 90 °C, se sugiere emplear menor temperatura para no fundir algunos MPs.⁸⁶ Por otra parte, el tamizado dependerá de las dimensiones de MPs que se deseen analizar. Mientras más pequeños sean los MPs que se analizarán, la dificultad en su separación aumentará dada la similitud entre el tamaño del grano de sedimento y el tamaño del MP.

La separación por densidad es la técnica de separación de MPs más utilizada a nivel de laboratorio cuando el tamaño del MP por analizar es similar al de los sedimentos de la matriz (ya sea de agua dulce o agua de mar).⁸⁶ El empleo de una solución de densidad intermedia entre el sedimento y los MPs ocasionará que los sedimentos se depositen en el fondo del recipiente por su mayor densidad y que los MPs floten debido a su menor densidad. Seguidamente, los MPs son decantados y filtrados. En la mayoría de investigaciones se emplea una solución saturada de NaCl como medio de separación. Si se considera la densidad de esta solución (1,202 g·cm⁻³), los plásticos de alto volumen de producción (como PP, PE, PS, PC y ABS), pueden ser separados (ver **Tabla 7**). Otros plásticos (como PVC, PMMA y PA) se recuperarán parcialmente. Para aquellos MPs con densidad mayor a 1,202 g·cm⁻³, la separación por densidad con NaCl no es apropiada. Su análisis requiere de sales que formen soluciones más densas, como el politungstato de sodio, cloruro de zinc, metatungstato de litio y yoduro de sodio (ver **Tabla 8**).⁸⁶

Tabla 7. Rangos de densidad de plásticos comunes.

<i>Plástico</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Densidad (g·cm⁻³)</i>
Policloropreno (neopreno) (espumado)	CR	0,11–0,56
Policloropreno (neopreno) (sólido)	CR	1,20–1,24
Polietileno de baja densidad	LDPE	0,92–0,94
Polietileno lineal de baja densidad	LLDPE	0,92–0,95
Polietileno de alta densidad	HDPE	0,94–0,97
Polipropileno (modificado por impacto)	PP	0,88–0,91
Polipropileno (homopolímero)	PP	0,90–0,91
Polipropileno (copolímero)	PP	0,90–0,91
Polipropileno (10–20 % de fibra de vidrio)	PP	0,97–1,05
Polipropileno (10–40 % de fibra de vidrio)	PP	0,97–1,25
Polipropileno (10–20 % talc)	PP	0,97–1,25
Polipropileno (30–40 % de fibra de vidrio)	PP	1,10–1,23
Poliestireno (espuma expandida)	EPS	0,01–0,05
Poliestireno (espuma extruida)	XPS	0,03–0,05
Poliestireno (cristalino)	PS	1,04–1,05
Poliestireno (resistente a alta temperatura)	PS	1,04–1,05
Poliestireno (30 % de fibra de vidrio)	PS	1,40–1,50
Cloruro de polivinilo (plastificado y relleno)	PVC	1,15–1,35
Cloruro de polivinilo (rígido)	PVC	1,35–1,50
Cloruro de polivinilo (20 % de fibra de vidrio)	PVC	1,45–1,50
Cloruro de polivinilo (plastificado)	PVC	1,30–1,70
Policarbonato (resistente a alta temperatura)	PC	1,15–1,20
Policarbonato (20–40 % de fibra de vidrio)	PC	1,35–1,52
Policarbonato (20–40 % de fibra de vidrio con retardante de llama)	PC	1,40–1,50
Poli(metilmacrilato) (modificado por impacto)	PMMA	1,10–1,20
Poli(metilmacrilato)	PMMA	1,17–1,20
Poli(metilmacrilato) (resistente a alta temperatura)	PMMA	1,15–1,25

Tabla 7 (continuación). Rangos de densidad de plásticos comunes.

<i>Plástico</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Densidad (g·cm⁻³)</i>
Tereftalato de polietileno	PET	1,30–1,40
Tereftalato de polietileno (30 % de fibra de vidrio y modificado por impacto)	PET	1,40–1,50
Tereftalato de polietileno (30 % de fibra de vidrio)	PET	1,50–1,60
Nylon 6,6 (modificado por impacto)	PA	1,05–1,10
Nylon 6	PA	1,12–1,14
Nylon 6,6	PA	1,13–1,15
Nylon 6,6 (modificado por impacto y 15–30 % de fibra de vidrio)	PA	1,25–1,35
Nylon 6,6 (30 % de relleno mineral)	PA	1,35–1,38
Nylon 6,6 (30 % de fibra de vidrio)	PA	1,37–1,38
Acrilonitrilo butadieno estireno (resistente a alto impacto)	ABS	1,00–1,10
Acrilonitrilo butadieno estireno (resistente a alta temperatura)	ABS	1,00–1,15
Acrilonitrilo butadieno estireno	ABS	1,03–1,21
Acrilonitrilo butadieno estireno (con retardante de llama)	ABS	1,15–1,20
Politetrafluoroetileno	PTFE	2,10–2,20
Politetrafluoroetileno (25 % de fibra de vidrio)	PTFE	2,20–2,30

Adaptado de referencia 87.

Tabla 8. Sales empleadas para preparar soluciones de alta densidad en la separación de microplásticos de sedimentos.

<i>Nombre del compuesto</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Densidad que se debe alcanzar con la preparación (g·cm⁻³)</i>
Politungstato de sodio	Na ₆ (H ₂ W ₁₂ O ₄₀)	1,4
Cloruro de zinc	ZnCl ₂	1,5–1,7
Metatungstato de litio 5,4 M	Li ₆ (H ₂ W ₁₂ O ₄₀)	1,6
Yoduro de sodio	NaI	1,6

Adaptado de referencia 87.

La eficiencia de extracción por el método de separación por densidad empleando una solución saturada de NaCl alcanza entre 85 y 90 % de recuperación de MPs de PE, PS, Nylon, PVC y mezclas de ellos, de tamaño entre 200 y 400 μm .⁸⁸ Es posible aumentar la eficiencia empleando soluciones saturadas de NaI y ZnBr_2 . Pese a no obtener rendimientos de recuperación óptimos con NaCl, su inocuidad, bajo costo y la rápida preparación de su solución saturada, hacen de este compuesto una alternativa atractiva para la separación de MPs.⁸⁹ Para incrementar los porcentajes de recuperación de MPs, algunos autores⁵² plantean realizar hasta tres extracciones sucesivas. Otros^{61,90} implementan mejoras como la extracción de los MPs ayudada de presión reducida en vez de decantación o la fabricación de un separador de MPs más especializado, disminuyendo así el número de extracciones sin afectar el rendimiento de la extracción.

Los MPs aislados por la separación por densidad suelen tener todavía material orgánico adherido. Este puede ser removido por enjuague con agua destilada, sonicación, o tratamiento químico de purificación.⁸⁶ El enjuague con agua destilada es poco efectivo y la sonicación puede sobreestimar MPs por la ruptura de las partículas más envejecidas. La mejor opción es un tratamiento químico de purificación. Al emplear alta temperatura para favorecer la degradación de la materia orgánica, ácidos como HCl y HNO_3 , bases como KOH, y oxidantes como H_2O_2 , remueven eficazmente materia orgánica pero degradan algunos polímeros.⁹¹⁻⁹⁴ Sin embargo, se ha reportado recientemente que H_2O_2 en solución acuosa de H_2SO_4 no afecta polímeros como PE, PP, PET, PA, PC, PMMA, PS y PVC en un tratamiento a baja temperatura y por tiempo prolongado (*ca.* 24 h).^{61,95} Luego de la purificación, los MPs deben ser filtrados, secados, identificados y caracterizados.

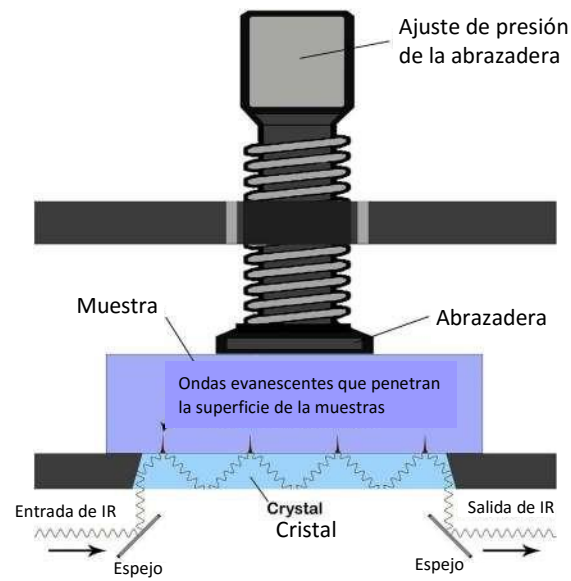
2.5.3. Caracterización

La identificación de MPs requiere la inspección visual del material aislado y purificado como etapa previa.⁸⁷ En función de la habilidad y la experiencia del operador, se pueden inspeccionar MPs entre 1 y 5 mm a simple vista. Para la inspección de menor tamaño se requiere un microscopio óptico de 40–100x. El Instituto de Investigaciones Marinas y Ambientales publicó el 2015 una guía que sirve de introducción para la identificación de MPs por microscopía óptica.⁹⁶ En ella se detalla la lectura de un papel de filtro previamente dividido en cuadrantes, así como el procedimiento a seguir cuando la identificación es dudosa.

La caracterización de MPs más exhaustiva e inequívoca puede realizarse empleando microscopía SEM, técnica de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pyr-GC-MS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman.⁸⁷ La microscopía SEM es utilizada para el análisis de la morfología superficial del MP. Esta técnica es conveniente para distinguir sin ambigüedad un MP de un ítem no plástico, pero no logra identificar el tipo de polímero presente. En la técnica Pyr-GC-MS, la cadena del polímero se descompone con calor en un ambiente libre de oxígeno. Los compuestos eluyen y sus estructuras son determinadas por MS. Dado que es un análisis destructivo, pocos estudios emplean esta técnica.^{94,97-100} Las dos técnicas espectroscópicas de mayor utilidad para la identificación de MPs son las técnicas vibracionales FTIR y Raman.

El patrón de bandas que se obtiene en FTIR es característico para cada tipo de polímero pues depende de los grupos sustituyentes y funcionales presentes en la matriz polimérica.⁸⁷ Dada la dificultad en la preparación de muestra para FTIR por transmisión, varios investigadores recurren al análisis por FTIR de reflectancia total atenuada (ATR). En FTIR-ATR, ondas evanescentes penetran de 0,6 a 1,7 μm de la superficie de la muestra para brindar información de los modos de vibración de los enlaces covalentes en las moléculas del polímero y de los aditivos (ver **Figura 5, A**). Para obtener una señal, el material analizado debe ser activo en el IR, debe tener un índice de refracción menor al del cristal por el que necesariamente pasan las ondas electromagnéticas en el infrarrojo y el MP debe entrar en contacto con el cristal mencionado.⁸⁷ La gran ventaja del FTIR-ATR es que la preparación de muestra se realiza menor tiempo. Sin embargo, la información obtenida corresponde únicamente a la superficie del analito. Además, la molécula de agua, por ser activa en esta espectroscopía, genera interferencias a modo de bandas anchas alrededor de 3300 cm^{-1} . Los espectros resultantes pueden ser aceptados o rechazados al compararse estadísticamente con espectros de referencia.⁸⁷

A



B

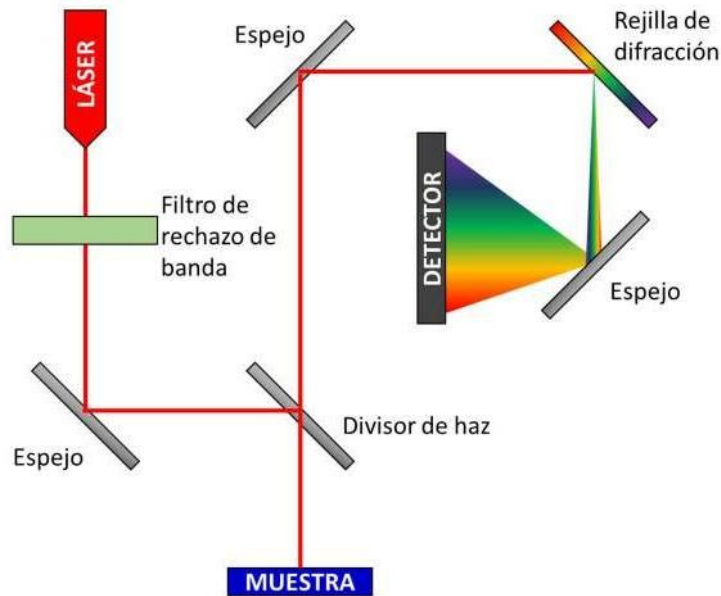


Figura 5. Caminos ópticos de la radiación electromagnética para la espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman. (A) En la espectroscopía FTIR-ATRA, ondas evanescentes penetran la muestra. (B) En la espectroscopía Raman, el haz monocromático incide sobre la muestra y luego es difractado para ser detectado.

Adaptado de referencia 87.

Por su parte, la espectroscopía Raman detecta la luz que es dispersada de forma inelástica cuando un haz de luz monocromático interactúa con el MP (ver **Figura 5, B**). Una gran ventaja de esta espectroscopía es su alta capacidad resolutive ($1\ \mu\text{m}$ para Raman vs. $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ para FTIR). Por esta misma razón, la espectroscopía Raman requiere mayor tiempo de análisis. Entre otras grandes ventajas de Raman se encuentran la mayor sensibilidad a enlaces no polares simétricos, como C–C y C=C, y que la molécula de agua no es activa en esta espectroscopía. Por otro lado, los inconvenientes que presenta esta técnica comprenden la menor relación señal/ruido, el calentamiento de la muestra por el empleo de láseres y, como se mencionó líneas arriba, el mayor tiempo de análisis.^{101,102} Algunos autores indican que para identificar fehacientemente MPs coloreados es mejor emplear ambas técnicas.¹⁰¹ El empleo de una u otra espectroscopía dependerá del tamaño de la muestra por analizar.

Una vez identificado el polímero, los MPs son clasificados bajo un sistema de tamaño y color.⁸⁷ Las categorías de este sistema son tamaño, morfología, color, identidad del polímero y su abundancia. El tamaño hace referencia a los macrolásticos, mesoplásticos, MPs, MPs pequeños o nanoplásticos. La morfología indica si los plásticos son esferas, fragmentos, fibras, películas o espumas. En función de los objetivos del estudio, se puede reportar o no el color. La identidad del polímero brinda información de posibles puntos de contaminación en el sistema en estudio. Finalmente, la abundancia puede ser expresada como ítem o masa por unidad de volumen, masa o área. Esta última consideración es crucial pues permitirá la comparación entre diversos sistemas de estudio. La **Figura 6** ilustra las categorías mencionadas.

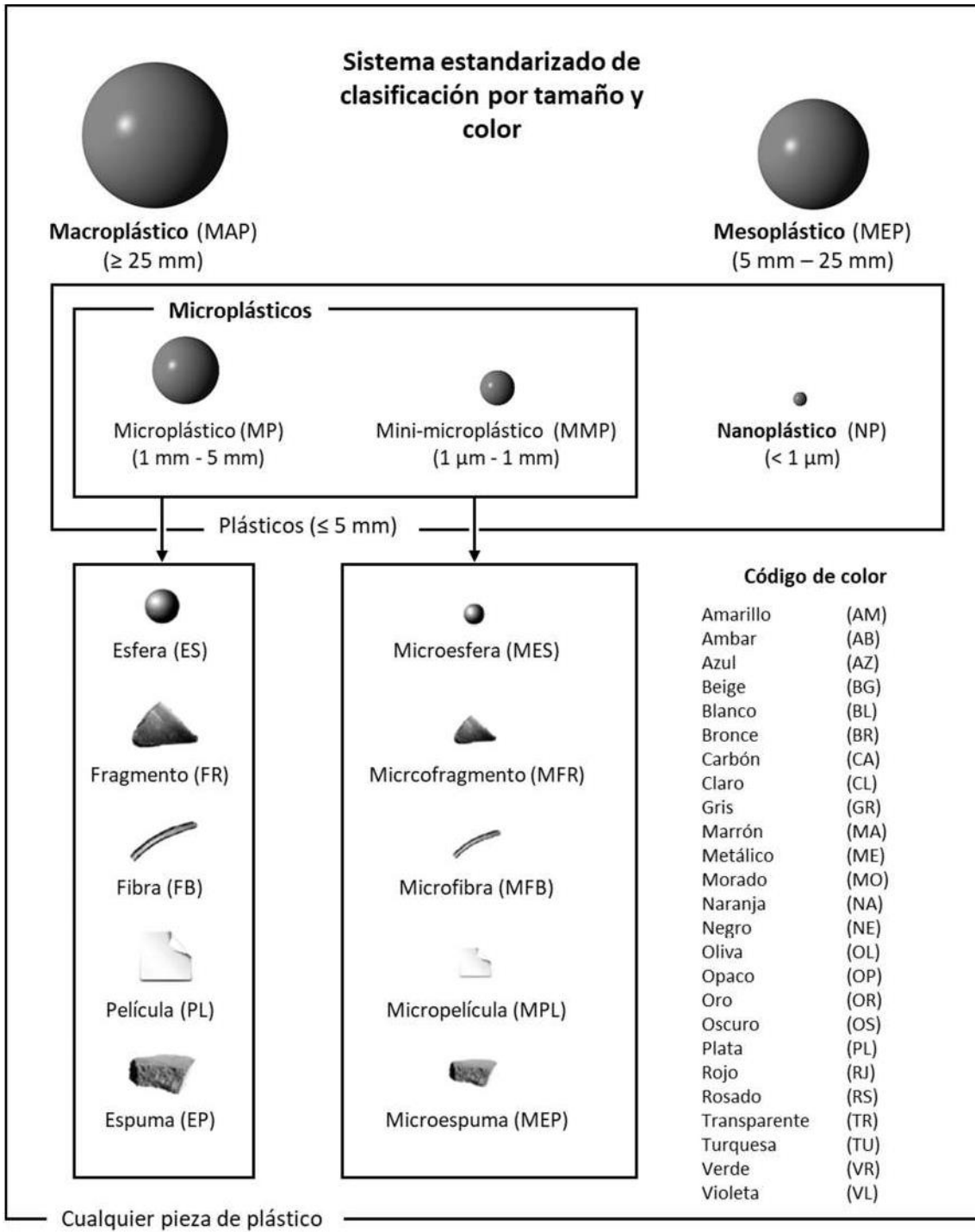


Figura 6. Clasificación de plásticos según el sistema SCS.

Adaptado de referencia 87.

2.6. Microplásticos en sedimentos de sistemas de agua dulce en el Perú

En el Perú, una investigación encontró MPs (1–2,5 mm) en formas de plástico duro, fibras, espumas y películas delgadas en sedimentos de las playas oceánicas arenosas Vesique (Ancash), Albúfera de Medio Mundo (Lima), Costa Azul (Lima) y El Chaco (Ica) de la costa peruana en concentraciones de 4.67–463,33 ítems·m⁻².⁷ En la playa más contaminada, Costa Azul, se encontraron MPs del tipo gránulos, plásticos duros, películas, fibras y espumas, siendo los plásticos duros los más abundantes. Los autores mencionan que alta concentración de MPs en esa zona se debe a la presencia de corrientes marinas rotativas con sentido antihorario en las bahías de Callao y Miraflores que retienen la basura descargada por un colector del sistema de desagüe y alcantarillado. En esta investigación también se encontró mayor cantidad de MPs en la zona supralitoral en comparación con la zona infralitoral, que posiblemente se deba a la influencia de la marea sobre la remoción de MPs.

En otra investigación se encontraron 1–9 ítems·L⁻¹ de MPs de tamaño < 5 mm en aguas del río Marañón, como parte de un proyecto de escala global.¹⁰³ Para este proyecto, voluntarios seleccionados y entrenados colectaron muestras de 1 L de agua dulce siguiendo la adaptación de un protocolo de la EPA. La gran limitación de este proyecto es que la data se encuentra disponible bajo ciertos criterios de no publicación. Asimismo, los artículos publicados sobre la data global giran entorno a contaminación oceánica.¹⁰⁴

Hasta donde se sabe, no existen reportes publicados de la concentración de MPs en sedimentos de sistemas de agua dulce en el Perú, aunque un estudio no publicado ha encontrado MPs en sedimentos de la parte baja de la cuenca del río Rímac.¹⁰⁵ Sin embargo, dada la ubicuidad de los MPs a nivel global, la presencia de residuos plásticos en la región y las moderadas emisiones de plástico que el Perú posee, se espera encontrar contaminación por MPs de sedimentos de la ribera y la desembocadura de ríos peruanos que desaguan en el pacífico. Por tal motivo, y por el impacto ambiental de los MPs, el presente trabajo de investigación analizará la distribución de MPs en sedimentos de uno de los ríos que mayor sedimento arrastra: el río Jequetepeque. A continuación, se presentan las características del área de estudio.

2.7. Área de estudio

2.7.1. Ubicación

La cuenca del río Jequetepeque se encuentra entre los paralelos 7°6' y 7°30' de latitud sur y los meridianos 78°30' y 79°40' de longitud este.¹⁰⁶ La cuenca, cuya área se estima en 4372,5 km², se distribuye entre las regiones de Cajamarca, Chepén y Pacasmayo.⁹ Los principales ríos tributarios son San Miguel y Magdalena, mientras que los de menor longitud son Pallac, Llapa, Yanahuanga, Huacraruco, Chilete y San Juan.⁹ El sistema hidrográfico cuenta con más de treinta ríos secundarios y varios riachuelos y quebradas de menor interés (ver **Figura 7**). En la margen derecha del río Jequetepeque se localizan los distritos Chepén, Guadalupe Pacanga, y Pueblo Nuevo. En la margen izquierda se encuentran los distritos Jequetepeque, Pacasmayo, San José, y San Pedro de Lloc. Los niveles de altitud varían de 0 a 4188 m s. n. m.¹⁰⁷ Las formaciones montañosas presentes en la costa generalmente no superan los 500 m s. n. m. En la sierra, el relieve se encuentra por encima de los 500 m s. n. m.¹⁰⁸

La zona de estudio forma parte de la cuenca baja del río, aproximadamente los últimos 25 km de recorrido del río hasta su desembocadura. La cuenca baja del río Jequetepeque se extiende sobre terrenos cuya altitud varía de 0 m s. n. m. (desembocadura) hasta 400 m s. n. m. (represa Gallito Ciego), y posee un área de 3417,2 km².¹⁰⁹

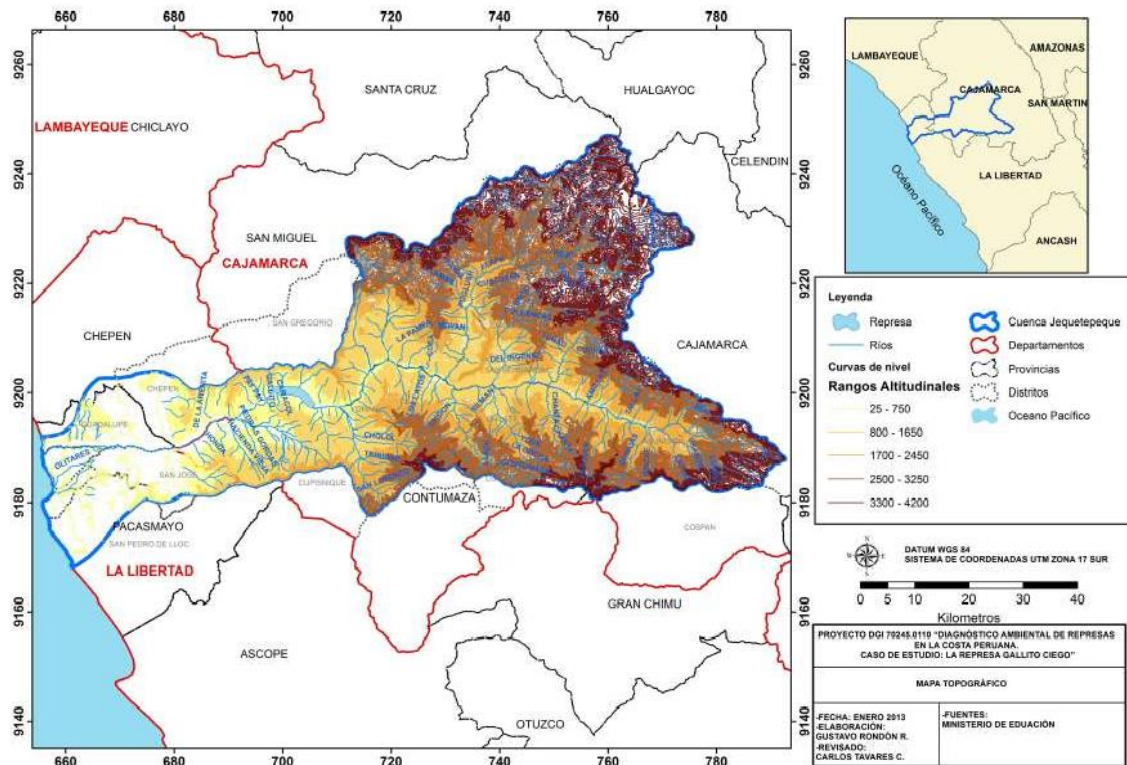


Figura 7. Mapa topográfico de la cuenca del río Jequetepeque.

Obtenido de Proyecto DGI PUCP 70245.0110

2.7.2. Clima

El clima de la cuenca baja se ve afectado, en mayor medida, por la corriente Peruana (anteriormente conocida como corriente de Humboldt) y, en menor medida, por las corrientes marinas del Niño.¹¹⁰ Este fenómeno se traduce en un clima templado con escasez de lluvias en zonas costeras.¹⁰⁸ Las temperaturas máximas se encuentran en zonas del embalse Gallito Ciego con valores promedio de 25,4 °C, pero en las zonas más bajas de la cuenca se observan temperaturas promedio de 22,1°C.¹⁰⁷ La precipitación promedio anual para las estaciones Chepen (114 m s. n. m.), Talla (104 m s. n. m.), San José (100 m s. n. m.) y Jequetepeque (20 m s. n. m.), ubicadas en la parte baja de la cuenca es de 47,7 mm, 41,6 mm, 19,7 mm y 13,4 mm.¹¹⁰ La precipitación mensual para las mismas estaciones presenta valores entre 0,0 y 16,7 mm; siendo marzo el mes con mayor precipitación pluvial en todas las estaciones (ver **Tabla 9**). En este mes, la humedad relativa llega a 75,2 % pero en época de estiaje, o meses de junio, julio y agosto, se registra un valor de 81,9 %.¹⁰⁷ La evaporación que se registra en la estación de Talla tiene un promedio anual de 1926 mm, con valores altos entre octubre y enero (6,3 mm·día⁻¹), y menores valores entre junio y agosto (4 mm·día⁻¹).¹⁰⁹ Los vientos se pueden catalogar como moderados y

fuertes, pues la velocidad de los vientos predominantes de dirección suroeste fluctúa entre 4,66 y 6,48 m/s en el mes de octubre y 8,8 m/s en el mes de noviembre.¹⁰⁷

Tabla 9. Precipitación total mensual y anual para estaciones Chepén, Talla, San José y Jequetepeque.

<i>Precipitación mensual y anual en función de estaciones (mm)</i>				
	Chepén	Talla	San José	Jequetepeque
<i>Mes</i>				
Enero	5,9	4,9	2,7	1,8
Febrero	11,8	10,8	4,6	3,2
Marzo	16,7	13,5	6,2	4,2
Abril	4,8	5,0	2,6	1,6
Mayo	1,0	0,8	0,5	0,3
Junio	0,3	0,3	0,2	0,1
Julio	0,1	0,0	0,0	0,0
Agosto	0,2	0,2	0,1	0,1
Septiembre	0,5	0,4	0,2	0,2
Octubre	1,6	1,4	0,7	0,5
Noviembre	1,4	1,3	0,6	0,5
Diciembre	3,4	3,0	1,3	0,9
<i>Total</i>	47,7	41,6	19,7	13,4

Adaptado de referencia 110.

2.7.3. Aspectos demográficos

La parte baja de la cuenca del río Jequetepeque pertenece a la región La Libertad, la cual cuenta con 1 778 080 habitantes que constituye 6,05 % de la población peruana.¹¹¹ La población del valle Jequetepeque es 190 996 habitantes. La **Tabla 10** muestra la distribución de la población en las provincias Chepén y Pacasmayo.¹¹²

Tabla 10. Población en las provincias de Chepén y Pacasmayo entre los años 2000 y 2015.

<i>Área</i>	<i>Población</i>	
	<i>2000</i>	<i>2015</i>
<i>Provincia de Chepén</i>		
Chepén	45 520	48 563
Pacanga	14 672	23 643
Pueblo Nuevo	11 095	14 805
<i>Provincia de Pacasmayo</i>		
San Pedro	16 819	16 519
Guadalupe	33 766	43 965
Jequetepeque	3361	3808
Pacasmayo	26 532	27 434
San José	11 363	12 259
<i>Total</i>	<i>163 128</i>	<i>190 996</i>

Adaptado de referencia 112.

El crecimiento de las provincias de Chepén y Pacasmayo y la alta concentración urbana de ambas provincias evidencian la relación entre el crecimiento urbano y centralización de recursos financieros y servicios sociales básicos.¹¹³

2.7.4. Actividades económicas

La principal actividad en la cuenca Jequetepeque es la actividad agrícola. En la actualidad, existen 31 929 usuarios que utilizan el agua de la cuenca para regar cultivos.¹¹⁰ La parte baja de la cuenca tiene la mayor capacidad de uso de suelos: 29 789 Ha. El 96,4 % de dicha área es ocupado por cultivos transitorios como arroz, maíz, sorgo granífero, menestras, espárragos, hortalizas. El 3,2 % del área se utiliza para cultivos permanentes de caña de azúcar y árboles frutales, mientras que el 0,4 % restante corresponde al cultivo de pastos, que comprende alfalfa y praderas mejoradas.

La pesca artesanal adquiere relevancia en Pacasmayo. El producto de dicha actividad es consumido directamente (pescado fresco) o indirectamente (harina y aceite de pescado).¹¹³ Las tres caletas más importantes se ubican en las costas de Chinchorro (San Pedro de Lloc), Puerto

de Pacasmayo y Boca del Río (Jequetepeque). Por otra parte, ni la minería ni el turismo son actividades significativas para el valle.

2.7.5. Aporte hídrico

Durante el periodo de 1943/1944 hasta 1998/1999, el promedio anual del aporte hídrico del río Jequetepeque llegó a 816,5 millones de metros cúbicos (MMC), con un máximo de 2701,1 MMC debido al Fenómeno del Niño de 1997 – 1998 y con un mínimo de 87,1 MMC en el periodo de 1979 – 1989. El régimen irregular del río Jequetepeque, junto con las necesidades de agua para actividades agrícolas y pecuarias en la cuenca baja del río, favorecieron el levantamiento del embalse Gallito Ciego, que favoreció el aumento de la superficie de sembríos del 2010 al 2012.¹⁰⁸ En el año 2013, el aumento del caudal se detuvo debido a la disminución de las lluvias.¹¹⁴ Posteriormente, la Autoridad Administrativa del Agua, en coordinación con agrupaciones organizadas de usuarios, redujo la superficie de cultivos y fomentó la siembra de especies de menor demanda de agua para enfrentar las sequías.¹⁰⁸ El río Jequetepeque ha presentado caudales promedio entre $0,168 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en época de estiaje y $230,23 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en época de lluvia, aunque en febrero, marzo y abril del 2017 se registraron caudales entre 300 y $600 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ debido al fenómeno de El Niño costero.^{110,115}

Por su régimen variable y la presencia de grandes corrientes, el río Jequetepeque es considerado uno de los ríos que mayor volumen de sedimentos transporta.⁹ La mayor parte de este es acumulada en el embalse Gallito Ciego, el cual separa la zona alta de la cuenca de la zona media y baja. En la parte baja del río, donde predomina la unidad geomorfológica de planicie costera, se observan sedimentos en forma de depósitos no consolidados de naturaleza eólica como arenas de grano fino a medio y depósitos de carácter fluvio-aluvial.¹¹⁰ Como consecuencia de ello, se observan procesos de remoción y recarga de sedimentos sobre los entornos hidrodinámicos.¹¹⁰

2.7.6. Sistemas de irrigación y drenaje

La administración del agua para riego es gestionada por la Administración Local del Agua de Jequetepeque, la Junta de Usuarios Jequetepeque Regulado y las Comisiones de Usuarios para los sectores Jequetepeque y Limoncarro.¹¹⁶ La infraestructura del riego está constituida por el Reservorio Gallito Ciego (373,899 MMC de capacidad útil), la bocatoma Talambo-Zaña que regula la entrega de agua por medio de siete compuertas, y un sistema de canales formado por el canal Talambo-Zaña, el empalme de Guadalupe y el canal San Pedro – San José. Las redes de colectores ubicados en la parte baja del río Jequetepeque, subdivididos en partes noroeste y

suroeste del valle, constituyen el sistema de drenaje.¹¹⁶ La parte noreste presenta un colector principal de 15,7 km y cuatro drenes laterales de 3–5,4 km. La parte suroeste tiene una longitud de 31 km y cuenta con redes de colectores de los sectores Santa Elena, San Demetrio, El Milagro y Jequetepeque. Investigaciones anteriores no reportan observaciones de basura antropogénica, dentro de la cual se encuentran los residuos plásticos, en estaciones de muestreo ubicadas a lo largo del río Jequetepeque. Únicamente reportan presencia de desechos urbanos en la desembocadura del río Jequetepeque.⁹

2.7.7. Vertimiento de aguas residuales

Las emisiones de aguas residuales son tratadas por lagunas de oxidación, tanques y pozos de sépticos distribuidos en toda la cuenca (ver **Tabla 11**); algunos se encuentran inoperativos por falta de mantenimiento.¹¹⁷ Dada esta situación, existe una alta probabilidad de encontrar MPs a base de PE, PS, PP y PVC en los sedimentos a lo largo del río.

2.7.8. Generación de residuos sólidos

No existen reportes sobre la acumulación de residuos sólidos en la cuenca del río Jequetepeque. Sin embargo la Municipalidad de Pacasmayo, distrito donde se circunscribe la mayor área superficial de la cuenca, estimó que para el 2011 se generaron residuos sólidos domésticos en una cantidad de 15 T·día⁻¹ en su jurisdicción, con una generación *per cápita* de 0,5 kg·hab⁻¹·día⁻¹.¹¹⁸ De esta cantidad, el plástico rígido y PET alcanzan 5,69 % en masa de los residuos sólidos domésticos totales.

Tabla 11. Situación actual de las plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Jequetepeque.*

<i>Municipalidad</i>	<i>Localidad</i>	<i>Derecho de uso de agua</i>	<i>Infraestructura de PTAR</i>	<i>Tipo de Cuerpo Receptor</i>	<i>Situación operativa de PTAR</i>
<i>M. P. de Pacasmayo</i>	Distrito San Pedro de Lloc	No tiene	Tiene 4 lagunas de oxidación revestidas con geomembrana	Canal de riego sin nombre, de propiedad privada	Operativa
	C. P. Mazancay Chocofan	No tiene	Cuenta con 1 pozo séptico	Subsuelo (Buzones de Percolación)	Falta mantenimiento
	C. P. Jatanga	No tiene	Cuenta con 1 pozo séptico	Subsuelo (Buzones de percolación)	Falta mantenimiento
<i>M. D. de Guadalupe</i>	Distrito Guadalupe	Se desconoce	Tiene 9 lagunas de oxidación revestidas con geomembrana	Canal de riego Pueblo Nuevo	Operativa
	C.P. Limoncarro	No tiene	No tiene PTAR	Canal de riego Tamarindo Bajo	No hay información
<i>M. Provincial de Chepén -Sedalib</i>	Distrito de Chepén	En Trámite**	Tiene 6 lagunas de oxidación, sin recubrimiento	Canal de riego Pacanga	4 Lagunas con falta de mantenimiento 2 inoperativas
<i>M.D. de Pueblo Nuevo</i>	Distrito Pueblo Nuevo	No tiene	Tiene 1 laguna de oxidación revestida con geomembrana	Río Chaman	Operativa

Tabla 11 (continuación). Situación actual de las plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Jequetepeque.*

<i>Municipalidad</i>	Localidad	Derecho de uso de agua	Infraestructura de PTAR	Tipo de Cuerpo Receptor	Situación operativa de PTAR
<i>M. D. de San José</i>	Distrito San José	Se desconoce	Tiene 2 lagunas de oxidación	Terrenos de cultivo	Inoperativa
	C. P. Campanita	No tiene	Tiene 1 laguna de Oxidación	Terrenos de cultivo	Inoperativa
	C. P. Cultambo	Se desconoce	Tiene 4 lagunas de oxidación	Subsuelo	Operativa
	AA. HH. Nueva Esperanza	No tiene	Tiene 3 lagunas de oxidación revestidas con geomembrana	Subsuelo	Operativa
	AA. HH. La Viña	No tiene	Cuenta con 1 tanque séptico	Subsuelo	Operativa
<i>M. D. de Jequetepeque</i>	Distrito Jequetepeque	Se desconoce	Tiene 2 lagunas de oxidación de concreto	primero a un dren, luego al mar	Operativa
<i>M. D. de Pacanga</i>	Distrito Pacanga	No tiene	Tiene 4 lagunas de oxidación	Canal de riego La Escuadra	Falta mantenimiento
<i>M. D. de Chilete</i>	Distrito de Chilete	No tiene	Tiene 1 tanque Imhoff y un lecho de secado	Río Jequetepeque	Operativa
	C. P. Llallán	Se desconoce	No tiene	Río Jequetepeque	No hay información
	Caserío Los Pinos	Se desconoce	Tiene 1 tanque Imhoff y un lecho de secado.	Río Jequetepeque	Falta mantenimiento

Tabla 11 (continuación). Situación actual de las plantas de tratamiento de aguas residuales en la cuenca del río Jequetepeque.*

<i>Municipalidad</i>	Localidad	Derecho de uso de agua	Infraestructura de PTAR	Tipo de Cuerpo Receptor	Situación operativa de PTAR
<i>M.P. de Contumazá</i>	Distrito de Contumazá	Se desconoce	No tiene	Río Contumazá	No hay información

MP = Municipalidad Provincial; MD = Municipalidad Distrital; AA.HH. = Asentamiento Humano

*Las aguas residuales tratadas en todas las PTARs son domésticas y no tienen autorización de vertimiento.

** Hasta el 2018

Adaptado de referencia 117.

3. Metodología

3.1. Estaciones de muestreo

Dado que la cantidad de MPs está directamente asociada con la densidad poblacional y el tipo de sistema en el que se encuentra, se seleccionaron 4 estaciones de muestreo de sedimentos para detectar e identificar MPs (ver **Figura 8**), cuya información se detalla en la **Tabla 12**. Las estaciones **E1** y **E2** se sitúan en la parte baja de la cuenca del río Jequetepeque. Las estaciones **E3** y **E4** se ubican en la desembocadura del mismo.



Figura 8. Localización de las estaciones de muestreo en la desembocadura del río Jequetepeque.

Adaptado de Google Earth (2016).

Tabla 12. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos para análisis de MPs.

Estación	Coordenadas UTM, zona 17S de WGS84		Sistema en el que se encuentra	Distrito, provincia
	Este	Norte		
E1	679 830,0	9 190 136,0	Río	Provincia de Pacasmayo
E2	667 708,0	9 190 020,0	Río	San José, Pacasmayo
E3	655 727,0	9 189 051,0	Estuario	San José, Pacasmayo
E4	655 583,0	9 189 821,0	Estuario	Jequetepeque, Pacasmayo

Las coordenadas fueron medidas con el GPS GARMIN® e-TREX, modelo Montana 650.

3.1.1. Estación E1: Bocatoma San Pedro

La estación **E1** se encuentra inmediatamente después de la bocatoma que da origen al canal San Pedro, a unos 20 km de la represa Gallito Ciego y *ca.* 25 km de la desembocadura. El canal San Pedro abastece de agua al distrito San Pedro de Lloc. El periodo de estiaje permite que personas se acerquen al río de poca profundidad para actividades recreativas y que, además, los carros crucen el río sin la necesidad de un puente (ver **Figura 9**). No se observaron residuos sólidos plásticos ni de otros materiales en esta estación.



Figura 9. Estación E1: Bocatoma San Pedro.

3.1.2. Estación E2: Puente Libertad

La estación **E2** se ubica a unos 11 km después de la estación anterior, específicamente debajo del Puente Libertad, que une las poblaciones de Ciudad de Dios y San Martín de Porres (ver **Figura 10**). En los alrededores de esta estación se observaron actividades de empleo de agua para lavado de ropa y para actividades recreacionales. No es un lugar accesible para automóviles, pero toda la basura plástica como bolsas puede llegar a la estación por acción del viento o ser arrastrada por el río.



Figura 10. Estación E2: Puente Libertad.

3.1.3. Estación E3: Boca del Río

La estación **E3** se encuentra en el margen izquierdo de la desembocadura, en la zona estuarina, a unos 12 km de la estación anterior. Se observó la presencia de una barrera natural de canto rodado lo que impide la mezcla de agua dulce con agua salada y se forma una poza que permite el crecimiento de vegetación. Se observó, además, basura plástica como vasos, botellas y envases (ver **Figura 11, A**). La ausencia de vientos fuertes y la poca fuerza del río en esta zona hacen de **E3** un ambiente que permite la deposición de sedimentos (ver **Figura 11, B**).

A



B



Figura 11. Estación E3: Boca del Río. (A) Basura plástica encontrada en la estación E3. (B) Fotografía del panorama de la Estación E3.

Fotografía de Carlos Tavares Corrêa, 2018

3.1.4. Estación E4: La Barranca

La estación **E4** se encuentra al lado derecho de la desembocadura del río, a unos 300 m al norte de la estación anterior (ver **Figura 12, A**). **E4** presenta las mismas características que la estación anterior, con la diferencia de que el viento sopla hacia esta estación en la fecha en que se realizó el muestreo y hay mucha más vegetación. En esta estación también se observó basura plástica (ver **Figura 12, B**)

A



B



Figura 12. Estación E4: La Barranca. (A) Fotografía de la estación. (B) Residuos plásticos en la zona.

Fotografía de Carlos Tavares Corrêa, 2018

3.2. Métodos de muestreo

La metodología del muestreo dependió del sistema en el que se encontraba la estación (río o estuario) y la accesibilidad de esta. La prioridad fue trazar un transecto perpendicular al río, en **E1**. En la estación **E3**, se trazó un transecto paralelo al margen accesible. En los casos en que las estrategias anteriores no se pudieron aplicar por la poca extensión de la superficie de sedimentos, se extrajeron dos muestras aleatorias de sedimentos de la superficie disponible. Esto ocurrió en las estaciones **E2** y **E4**.

Del transecto perpendicular en **E1**, se eligieron 2 muestras de sedimentos de la orilla izquierda del río, 2 muestras de la margen derecha y 2 muestras de sedimentos del lecho del río. En el transecto de la estación **E3**, se marcaron 10 puntos separados entre sí 5 m. Aleatoriamente, se escogieron 4 puntos para coleccionar sedimentos de un área superficial de 20 cm × 20 cm y a una profundidad de 5 cm, ayudados por pala metálica.

Se removieron manualmente fragmentos de origen natural o antropogénico, plástico o no plástico, mayor a los 10 mm de tamaño. Las 4 muestras se mezclaron y se cuartearon. Se seleccionaron 2 cuartas partes para ser analizadas en el laboratorio. Esto resultó en sedimentos húmedos de 1–3 kg por cada muestra. Las muestras se trasvasaron a paquetes hechos de papel aluminio. Estos, a su vez, se introdujeron en bolsas herméticas de polietileno. Dada la poca superficie disponible para trazar transectos en **E2** y **E4**, se extrajeron sedimentos de puntos aleatorios hasta completar la cantidad de 1–3 kg de sedimento por cada una de las 2 muestras de cada estación.

Se vertió 1 kg de arena de cuarzo limpia y seca directamente en una de las bolsas de polietileno herméticas en cada estación. Estos cuatro blancos de campo fueron transportados junto con las muestras y, una vez en el laboratorio, fueron sometidos al mismo tratamiento que las muestras ambientales. Todas las muestras de sedimentos se coleccionaron en el mes de agosto de 2018, cuando el río presentaba bajos caudales. Se registraron las coordenadas UTM brindadas por un GPS en cada estación y se tomaron fotografías de la locación del muestreo.

3.3. Equipos e instrumentos

En la **Tabla 13** se presentan los equipos e instrumentos empleados para el análisis fisicoquímico de los MP. Con excepción del primer instrumento en dicha tabla, Microscopio Raman inVia, los instrumentos analíticos están ubicados en la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. El tratamiento de las muestras y el análisis se realizó en el laboratorio de Química Ambiental de la misma universidad.

Tabla 13. Equipos e instrumentos empleados en el análisis de MP.

<i>Equipo</i>	<i>Marca / modelo</i>
Balanza analítica digital calibrada	OHAUS®, modelo Adventurer™ Pro (máxima capacidad 8100 g y sensibilidad de 0, 1 g)
Balanza analítica digital calibrada	AND®, modelo GR-202 (máxima capacidad 210 g y sensibilidad de 0,00001 g)
Bomba de vacío	Vacuubrand ® (S/N 39537305)
Cocinilla	ThermoScientific® CIMAREC
Estufa	Ecocell®
Microscopio Raman inVia	Sistema Raman y de Fotoluminiscencia Renishaw inVia Reflex de cuatro fuentes de excitación integrado a un microscopio confocal motorizado
Sistema de posicionamiento global (GPS)	GARMIN® e-TREX, modelo Montana 650
Sistema de purificación de agua	Millipore®
Tamizador	ELE International®
Ultrasonido	Cole-Parmer® modelo 08891-26
USB Digital Microscope	Modelo 500

3.4. Materiales y reactivos

En la **Tabla 14** se muestran los materiales y en la **Tabla 15** se muestran los reactivos utilizados en el análisis fisicoquímico de los MP.

Tabla 14. Materiales empleados en el análisis de MP.

<i>Nombre</i>	<i>Marca</i>	<i>Especificaciones</i>
Espátula de metal		150 mm
Papel aluminio	Diamond	25 pie ²
Pinza metálica		Punta fina
Rayador de metal		
Soporte universal y nuez		
Tamices de acero inoxidable		
Malla 63 µm, ASTM E-11 N° 230	W.S. Tyler	
Malla 180 µm, ASTM E-11 N° 230	W.S. Tyler	

Tabla 14 (continuación). Materiales empleados en el análisis de MP.

<i>Nombre</i>	<i>Marca</i>	<i>Especificaciones</i>
Malla 500 μm , ASTM E-11 N° 230	Impact	
Malla 1 mm, ASTM E-11 N° 230	W.S. Tyler	
Papel de filtro	Whatman	N° 41, ϕ 125 mm
Papel de filtro	Whatman	N° 42, ϕ 125 mm
Toallas interfoliadas	Élite	Ecológica
Bagueta de vidrio		150 mm
Fiola		200 mL
Matraz Erlenmeyer	Kimax Kimble	125 mL
Matraz Erlenmeyer	Pyrex	250 mL
Placa Petri	Steriplan	140×20 mm
Probeta	Witeg, Germany Diffico	50 mL
Vaso de precipitado	Kimax, USA	250 mL
Vaso de precipitado	Kimax, Kimble	600 mL
Embudo Buchner		Porcelana, ϕ 42 mm
Embudo Buchner		Porcelana, ϕ 95 mm
Magneto recubierto de teflón		2" × 3/8"

Tabla 15. Reactivos empleados en el análisis de MPs.

<i>Nombre</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>N° CAS</i>	<i>Marca</i>	<i>Grado</i>
Cloruro de sodio	NaCl	7647-14-5	J. T. Baker	99,0 %
Solución de peróxido de hidrógeno al 30 % v/v	H ₂ O ₂	7722-84-1	J. T. Baker	31,9 %
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	7782-63-0	J. T. Baker	98,0 %
Ácido sulfúrico concentrado	H ₂ SO ₄	7664-93-9	Merck	96-98%
Alcohol etílico desnaturalizado 40 B	C ₂ H ₅ OH	64-17-5	J. T. Baker	99,76 %
Arena de sílice 200 – 400 μm	SiO ₂	-	ESDEL	99,0 %
Arena de sílice 0,5 – 1,0 mm	SiO ₂	-	ESDEL	99,0 %

3.5. Protocolo de prevención de contaminación

Dado el descubrimiento reciente de MPs en la atmósfera,^{85,119} se adaptó un protocolo⁷⁹ para evitar la contaminación de las muestras por tal vía en el laboratorio. Esta adaptación consta de tres componentes descritos a continuación.

3.5.1. Preparación

Al momento del análisis y la manipulación de muestras, se cerraron las ventanas y puertas del laboratorio. Aunque la vestimenta sintética podría liberar microfibras, esto se evaluó con los blancos.

3.5.2. Limpieza

Se limpió la superficie de trabajo con papel humedecido con agua destilada para evitar microfibras presentes en el polvo atmosférico sedimentable. Se limpió el material de trabajo con etanol al 70 % y se enjuagó tres veces con agua desionizada. Los bocas de los vasos y matraces fueron cubiertos con papel aluminio.

3.5.3. Monitoreo de sólidos particulados en la atmósfera

Se humedeció papel de filtro Whatman N° 41 circular de 125 mm de diámetro con agua desionizada y se colocó sobre la base de una placa Petri previamente codificada. La placa Petri fue ubicada cerca del área de trabajo. Se analizó el papel de filtro bajo el microscopio digital buscando MP como microfibras y microfragmentos. Se corroboró la presencia de MP por espectroscopía Raman, bajo condiciones que se detallan en el acápite 3.8.2. Estos fueron excluidos de los MP aislados de las muestras de sedimentos fluviales.

3.6. Validación del método

3.6.1. Obtención microplásticos a partir de plásticos comercialmente disponibles

Los MPs de HDPE, PP, PS, PVC, PC, PMMA, PET y PTFE fueron obtenidos por trituración de piezas plásticas grandes. Se obtuvo un espectro Raman en la región 200 – 3200 cm⁻¹ de las partículas de tamaño < 1 mm de cada MP. Los MP se colocaron en un portaobjetos y se irradió la

muestra con un láser de 785 nm, con 10 % de la potencia (30 mW), 10 segundos de exposición y 3 barridos a fin de obtener los espectros. La **Tabla 16** muestra los materiales de partida que se emplearon en esta etapa. Los MPs de HDPE, PP y PS fueron tamizados para obtener partículas de 180–500 µm para los procedimientos 3.6.2, 3.6.3 y 3.6.4.

Tabla 16. Materiales de origen para la obtención de microplásticos de referencia.

<i>Material de origen</i>	<i>Polímero</i>	<i>Abreviatura</i>
Botella de lejía Sapolio®	Polietileno de alta densidad	HDPE
Envase de Tic Tac® sabor naranja	Polipropileno	PP
Máquina de afeitarse descartable Colt II ®	Poliestireno	PS
Tubería de agua	Cloruro de polivinilo	PVC
Disco compacto (CD) Princo ®	Policarbonato	PC
Barra de acrílico portatoalla	Polimetilmetacrilato	PMMA
Botella de gaseosa 7 Up ®	Tereftalato de polietileno	PET
Cinta de teflón ½” Schubert ®	Politetrafluoroetileno	PTFE

3.6.2. Recuperación de microplásticos en la separación por densidad

Se determinó el porcentaje de recuperación de HDPE, de tamaño 180–500 µm, por separación por densidad. En un matraz de 250 mL se agregaron 100 g de arena de cuarzo – limpia, seca y de tamaño 180–500 µm –, 2,5 mg de MPs, un magneto recubierto de teflón (que bajo las condiciones de la separación por densidad no es extraído) y suficiente volumen de solución saturada de NaCl, previamente filtrada, hasta alcanzar 1 cm de la boca del matraz (210–240 mL). Se cubrió la boca del matraz con papel aluminio y se agitó por 5 min. Se dejó reposar por 1 h.

Por decantación, se filtró al vacío el material flotante con papel de filtro Whatman N° 42. Los sólidos se lavaron con agua desionizada (5 × 25 mL). El papel de filtro se secó por 3 h a 70 °C sobre una placa Petri cubierta. Se trasvasaron los MPs secos a un nuevo papel previamente pesado. La masa recuperada se calculó por diferencia y se determinó el porcentaje de recuperación.

Este ensayo se realizó por cuadruplicado. Este procedimiento se aplicó con 0,25 mg y 2,50 mg de HDPE, PP y PS.

3.6.3. Determinación del límite de detección en la separación por densidad

Se siguió el mismo procedimiento descrito en el acápite 3.6.2. para muestras con 25,0, 5,0, 2,5, 1,0, 0,5, 0,25, 0,10 y 0,00 mg de HDPE de tamaño 180–500 μm para determinar el límite de detección del método. Los ensayos se realizaron por cuadruplicado.

3.6.4. Efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales y polímeros sintéticos

La evaluación del efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales y polímeros sintéticos se desarrolló en dos partes. La mezcla oxidante estuvo compuesta por una parte de H_2O_2 al 30 % (v/v) y por tres partes de una solución con catalizador de hierro. La mezcla de la solución oxidante para la purificación química fue implementada por Hurley y colaboradores.⁹⁵ La solución con el catalizador de hierro se preparó disolviendo 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua cuyo pH se ajustó a 3 empleando H_2SO_4 concentrado.

En la primera parte, se evaluó el efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales. En un matraz de 250 mL se mezcló 1,0 g de residuos naturales secos, obtenidos del secado y molienda de algas disponibles comercialmente y 30 mL de solución con catalizador de hierro (II). Se enfrió el matraz en baño de agua con hielo por 10 min. Lentamente, se añadieron 6 porciones de 15 mL de H_2O_2 al 30 % cada 30 min. Se dejó agitando por 3 h, 6 h y 24 h, y el hielo, una vez derretido, no fue reemplazado. Se filtró la materia orgánica y se consideró como materia orgánica no degradada.

En la segunda parte, se evaluó el efecto de la mezcla oxidante en polímeros de HDPE, PP y PS de tamaño 180–500 μm . En un matraz de 250 mL se mezcló 0,5 mg de cada MP, 1,0 g de residuos naturales secos, obtenidos del secado y molienda de algas disponibles comercialmente, y 30 mL de solución con catalizador de hierro (II). Se enfrió el matraz en baño de agua con hielo por 10 min. Lentamente, se añadieron 6 porciones de 15 mL de H_2O_2 al 30 % cada 30 min. Se dejó agitando por 24 h y el hielo, una vez derretido, no fue reemplazado. Se filtraron los MPs al vacío, se enjuagaron con agua desionizada. Los MPs se trasvasaron a un papel previamente pesado. La masa recuperada se calculó por diferencia y se determinó el porcentaje recuperado.

3.6.5. Determinación de blancos

Arena de sílice de tamaño 180–500 μm (obtenida comercialmente) fue lavada con agua destilada (4×1,5 L), decantada y secada en una estufa a 110 °C. La arena limpia y seca fue trasvasada a un empaque en cada estación de muestreo, dando lugar a cuatro blancos de campo. El transporte,

almacenamiento y tratamiento de los blancos de campo fue el mismo que para las muestras ambientales y se describe en el acápite 3.7 de este capítulo. Los MPs aislados fueron identificados por espectroscopía Raman siguiendo el protocolo indicado en el acápite 3.8 de este capítulo. Los MPs confirmados por esta técnica se excluyeron de la contabilización propia de las muestras ambientales. El ensayo se realizó por duplicado para cada estación de muestreo.

3.7. Tratamiento de las muestras

3.7.1. Secado de las muestras

Las muestras se secaron en vasos de precipitado a 70 °C por 3 – 7 días hasta obtener peso constante. Se determinó la masa de los sedimentos secos por diferencia.

3.7.2. Separación granulométrica

Todas las muestras se tamizaron por 20 min empleando mallas de tamaño 63 µm, 180 µm, 500 µm y 1 mm. Se determinó el peso de cada fracción.

3.7.3. Separación por densidad

Se combinaron las fracciones de cada estación de muestreo con el objetivo de realizar la separación por densidad por triplicado. Dada la granulometría de las muestras, solo los MPs de las fracciones de tamaño 180–500 µm y 0,5–1 mm fueron extraídos por esta técnica. Como máximo, 100 g de cada una de las fracciones se trasvasó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL. En cada matraz se añadió una solución saturada de NaCl hasta que el nivel de la solución diste 1 cm de la parte superior (210–240 mL). Se cubrió la boca del matraz con papel aluminio y se agitó por 5 min con un magneto. Los matraces se dejaron reposar entre 1 h y toda la noche. Por decantación, se filtró al vacío el material flotante (papel de filtro Whatman N° 41). Los sólidos se lavaron con agua desionizada (5 × 25 mL). El papel de filtro se secó por toda la noche a 70 °C sobre una placa Petri cubierta.

3.7.4. Purificación química de los microplásticos

Los materiales aislados por las tres extracciones de la etapa anterior se trasvasaron a un matraz de 250 mL, se añadieron 30 mL de la solución del catalizador de hierro (II) preparada disolviendo 20 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua cuyo pH se ajustó a 3 empleando H_2SO_4 concentrado. Se enfrió en baño de hielo por 10 min y se añadió lentamente 6 porciones de 15 mL de H_2O_2 al 30 % cada 30 min. Se dejó agitando por 24 h y el hielo, una vez derretido, no fue reemplazado. Se añadieron 44 g de NaCl para formar una solución saturada y se agitó por 30 min. Se añadió solución saturada de NaCl recientemente preparada y filtrada hasta que el nivel de la solución resultante diste 1 cm de la boca del matraz. Se agitó por 2 min y se dejó reposar por 1 h. Se filtraron los MPs al vacío (papel de filtro Whatman N° 41 dividido en cuadrados de 11 mm de lado), se enjuagaron con agua desionizada (3×25 mL). Se realizaron dos extracciones más. Se secaron los papeles de filtro por 3 h a 70 °C sobre una placa Petri cubierta.

Todo este proceso se realizó cuando los materiales aislados presentaron una masa 0,5–1,0 g. Cuando la masa de los materiales era $\leq 0,5$ g, entonces se empleó la mitad de los reactivos y materiales adaptados a menor volumen: un matraz de 125 mL, 15 mL de solución del catalizador de hierro (II), 6 porciones de 8 mL de H_2O_2 al 30 %, 23 g de NaCl.

3.8. Análisis de los microplásticos

3.8.1. Análisis por microscopía óptica

Se amplió la imagen entre 5x y 20x con el microscopio digital. Los objetos residuales naturales persistentes, identificados por sus características como estructuras celulares o ramificaciones, se removieron con una pinza metálica. Se siguieron las indicaciones del Instituto de Investigación Marina y Ambiental de Estados Unidos para identificar y extraer los posibles MPs de papeles de filtro.⁹⁶ Los papeles de filtro (divididos en cuadrados de 11 mm de lado, antes de filtrar) fueron inspeccionados por filas. La primera de ellas, de izquierda a derecha; la segunda fila, de derecha a izquierda. Así hasta completar todas las filas. Los posibles MPs, seleccionados por poseer un color distinto al del fondo del papel de filtro, se trasladaron a un papel de filtro (Whatman N° 41) de 45 mm de diámetro con la ayuda de una pinza de punta fina. Cada papel de filtro dentro de una placa Petri con tapa fue llevado al Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) para ser analizado por espectroscopía Raman. No se requirió remover el papel de filtro de la placa para ser analizado puesto que el instrumento contaba con una plataforma motorizada con movilidad en el eje X, Y y Z.

3.8.2. Espectroscopía Raman

El tipo de polímero presente en los MPs aislados se analizó con un equipo Raman y de Fotoluminiscencia Renishaw inVia Reflex de cuatro fuentes de excitación integrado a un microscopio confocal motorizado (ver **Figura 13**). Se empleó la fuente de láser de diodos de 785 nm (rejilla de 1200 líneas·mm⁻¹) de potencia 300 mW a una amplificación óptica de 5x y 20x. El espectro para cada partícula de MP requirió 1 barrido con 10 s de exposición desde 100 hasta 2200 cm⁻¹ (desplazamiento Raman) y al 10 % de potencia del láser (aunque en algunos casos requirió 5 %, 1 % y 0,1 % de la potencia para evitar la saturación de los detectores). Luego de adquirir el espectro de cada ítem, se tomó una foto con el microscopio Research Grade Leica para clasificar los MPs en las categorías del sistema SCS de la **Figura 6** (página 43).

Los espectros fueron procesados con el software Wire 4.2 (remoción de rayos cósmicos de 5 cm⁻¹ de ancho y sustracción de línea base con ajuste polinomial) y OriginPro 8 (suavizado espectral y normalización de 0 a 1). Con los espectros obtenidos, se realizó una búsqueda basada en el coeficiente de correlación en la pequeña biblioteca elaborada en la validación del método. De no identificarse el polímero con este algoritmo, se buscó la similitud de los picos y bandas del espectro Raman con aquellos polímeros cuyos espectros estaban disponibles en bases de datos de internet.

A



B



Figura 13. Espectrómetro Raman empleado en el análisis de microplásticos. (A) Vista completa del instrumento. (B) Vista de la plataforma motorizada donde se coloca la muestra para ser analizada.

3.8.3. *Abundancia en masa y abundancia numérica de microplásticos*

Solo los microplásticos identificados por espectroscopía Raman se contabilizaron con microscopía óptica. La cantidad se expresó en ítems·kg⁻¹ de sedimentos secos. En las muestras cuya abundancia de MPs fue alta, los MPs se trasvasaron a un papel de filtro previamente pesado y se calculó su peso por diferencia empleando una balanza analítica de 5 decimales. La masa de MPs se expresó en mg·kg⁻¹ de sedimentos secos y el papel de filtro fue guardado en una placa Petri de vidrio.

En la **Figura 14** se presenta un diagrama de flujo con las etapas más importantes del tratamiento de las muestras a fin de caracterizar los MPs acumulados en las muestras ambientales.

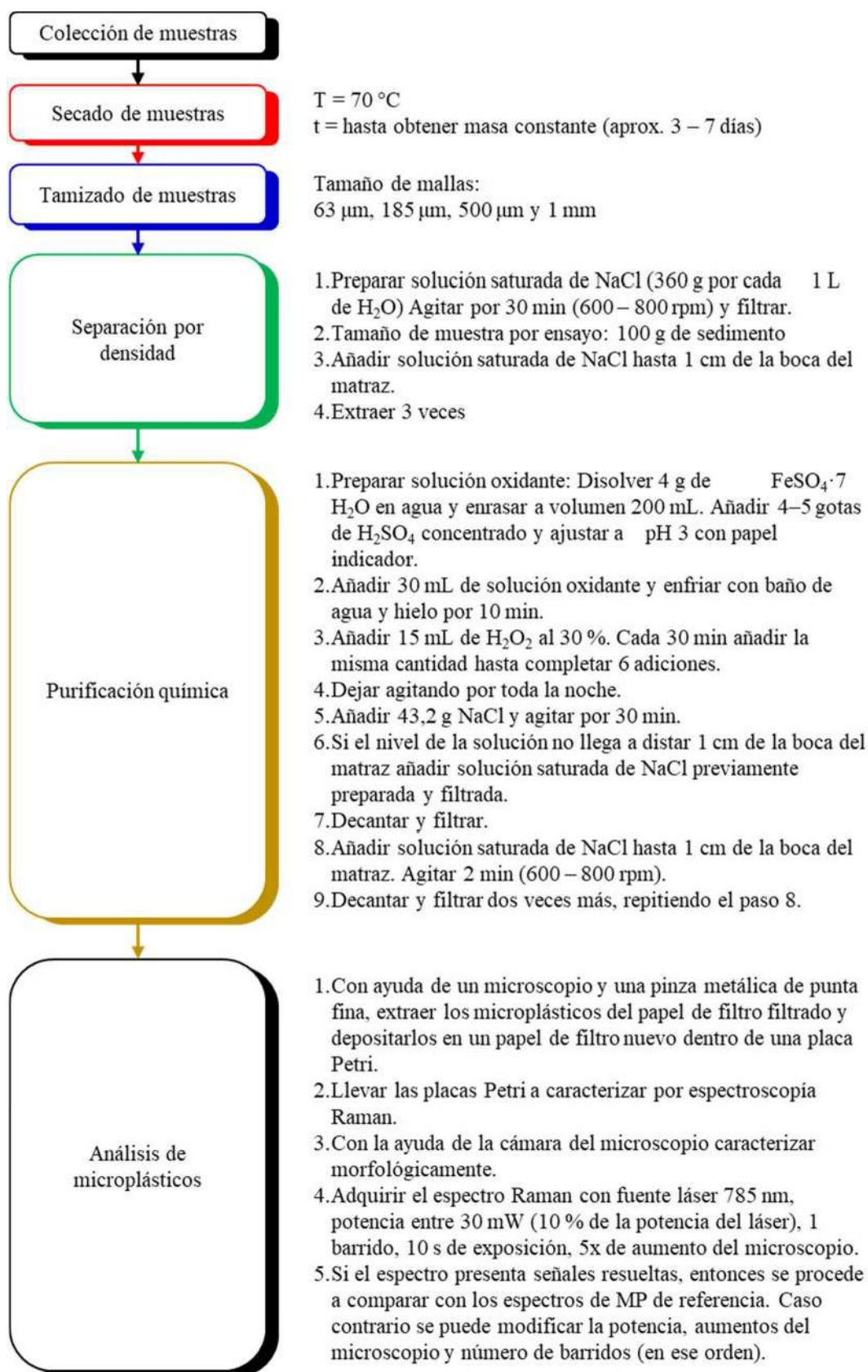


Figura 14. Diagrama de flujo del tratamiento de las muestras.

3.9. Disposición de residuos del laboratorio

La disposición de residuos se realizó según los lineamientos de la Sección Química PUCP y en cumplimiento con las normas de seguridad vigentes. Los residuos acuosos generados en la separación por densidad de la validación del método y tratamiento de las muestras, y que además contenían únicamente cloruro de sodio, se diluyeron con abundante agua potable y se desecharon por el lavadero. Los residuos acuosos generados en la purificación química de la validación del método y tratamiento de las muestras, fueron almacenados en bidones de polipropileno y rotulados. Los residuos sólidos, compuestos en mayor proporción por arena y en menor proporción por materia orgánica, fueron almacenados en un balde de polietileno para su posterior tratamiento y uso. El material de vidrio roto o fracturado fue dispuesto como material no contaminado. Todos los residuos acuosos y el material de vidrio roto fueron entregados al Almacén Central para su disposición final.

4. Resultados

4.1. Validación del método

4.1.1. Obtención de espectros de referencia de microplásticos

Los espectros Raman de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC, PMMA y PTFE fueron obtenidos en la región 200–3200 cm^{-1} . Los datos obtenidos fue procesada removiendo los rayos cósmicos (o spikes) bajo criterios de ancho de banda $\leq 5 \text{ cm}^{-1}$, la línea base fue sustraída mediante un ajuste polinómico de grado 9 – 12. La elección del grado del polinomio se realizó por inspección visual del ajuste que resulte en una línea base constante evitando perder señales en el espectro. El espectro fue suavizado empleando el método de Savitzky–Golay, el cual no distorsiona la intensidad de las señales de manera significativa. Finalmente, el espectro fue normalizado en unidades de intensidad arbitrarias entre 0 y 1.

Los espectros procesados mostraron señales que fueron comparadas con aquellas disponibles en la literatura y la mayoría de ellas fue asignada a los distintos modos de vibración como estiramiento simétrico y antisimétrico (v_s y v_a), torsión (v_t), aleteo (ω), balanceo (ρ) y tijereteo (δ) de los enlaces activos en Raman presentes en las estructuras químicas de los polímeros. La **Tabla 17** detalla los modos de vibración asignados mientras que la **Figura 15** muestra los espectros obtenidos en la región de 200–3200 cm^{-1} de desplazamiento Raman.

Tabla 17. Asignación de las señales Raman de espectros de referencia de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC y PMMA.

<i>MP de referencia</i>	<i>Desplazamiento Raman experimental (cm^{-1})</i>	<i>Desplazamiento Raman reportado en la literatura (cm^{-1})</i>	<i>Modos de vibración asignados</i>
HDPE	1061	1063	v_a (C-C)
	1129	1130	v_s (C-C)
	1295	1295	v_t (C-C)
	1440	1440	δ (CH_2)
	1452	1454	δ (CH_2)
	2846	2846	v_s (CH_2)
	2880	2881	v_a (CH_2)

Tabla 17 (continuación). Asignación de las señales Raman de espectros de referencia de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC y PMMA.

<i>MP de referencia</i>	<i>Desplazamiento Raman experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Desplazamiento Raman reportado en la literatura (cm⁻¹)</i>	<i>Modos de vibración asignados</i>
PP	399	398	ω (CH ₂), δ (CH)
	809	809	ρ (CH ₂), ν (CC) cadena principal, ν (C-CH ₃), ρ (CH ₃)
	842	841	ρ (CH ₂), ν (CC) cadena principal, ν (C-CH ₃), ρ (CH ₃)
	973	973	ρ (CH ₃), ν (CC) cadena principal
	998	998	ρ (CH ₃), δ (CH), ω (CH ₂)
	1152	1152	ν (CC) cadena principal, ν (C-CH ₃), δ (CH), ρ (CH ₃)
	1167	1167	ν (CC) cadena principal, ρ (CH ₃), δ (CH)
	1219	1219	ν_t (CH ₂), δ (CH), ν (CC) cadena principal
	1329	1330	δ (CH), ν_t (CH ₂)
	1359	1360	δ_s (CH ₃), δ (CH)
	1435	1435	δ_a (CH ₃)
	1459	1458	δ_a (CH ₃), δ (CH ₂)
	2839	2840	ν_s (CH ₂)
	2882	2883	ν_s (CH ₃)
	2904	2905	ν_a (CH)
2922	2920	ν_a (CH ₂)	
2951	2952	ν_a (CH ₃)	
PVC	638	635	ν (C-Cl)
	694	695	ν (C-Cl)
	2913	2916	ν (CH ₂)
PS	621	621	Deformación del anillo
	795	795	Deformación CH fuera del plano
	1001	1001	Vibración de respiración de anillo aromático
	1031	1031	Deformación CH en el plano
	1155	1155	ν (CC)
	1449	1450	δ (CH ₂)
	1583	1583	ν (C=C)
	1602	1602	ν del esqueleto aromático

Tabla 17 (continuación). Asignación de las señales Raman de espectros de referencia de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC y PMMA.

<i>MP de referencia</i>	<i>Desplazamiento Raman experimental (cm⁻¹)</i>	<i>Desplazamiento Raman reportado en la literatura (cm⁻¹)</i>	<i>Modos de vibración asignados</i>
PET	633	633	δ (CCC) del anillo aromático en el plano
	1096	1099	v _a (COC)
	1117	1116	Enlaces C(O)–O del éster y C–C de la parte de etilenglicol
	1290	1290	v (C(O)-O)
	1613	1615	Vibración 8a en notación de Wilson
	1726	1726	v (C=O)
PC	706	710	Deformación del anillo fuera del plano
	888	889	v (C-CH ₃)
		885	ω (CH) fuera del plano
	1111	1111	ω (CH) en el plano
	1177	1180	ω (CH) en el plano
	1229	1235	v (CO)
	1602	1602	v del anillo aromático
PMMA	367	370	δ _s en el plano
	483	487	Deformación (C-C-O) fuera del plano
	600	604	v _s (CCO), v (C-COO)
	811	818	v _s (COC)
	970	970	ρ (α-CH ₃)
	1450	1456	δ _a (CH) de α-CH ₃ , δ _a (CH) del O-CH ₃
	1727	1736	v (C=O) de C-COO
	2949	2957	v _s (CH) de O-CH ₃ , v _s (CH) de α-CH ₃ , v _a (CH ₂)

Tabla 17 (continuación). Asignación de las señales Raman de espectros de referencia de MPs de HDPE, PP, PVC, PS, PET, PC y PMMA.

<i>MP de referencia</i>	<i>Desplazamiento Raman experimental</i> (cm^{-1})	<i>Desplazamiento Raman reportado en la literatura</i> (cm^{-1})	<i>Modos de vibración asignados</i>
PTFE	291	291	ω (CF ₂)
	384	383	δ (CF ₂)
	576	571	Deformación simétrica (CF ₃)
	599	594	Deformación simétrica (CF ₃)
	733	729	ν_s (CF ₂)
	1301	1295	ν (CC)
	1380	1379	ν_s (CC)

Los desplazamientos reportados en la literatura para HDPE fueron obtenidos de las referencias 120,121; los de PP, de la referencia 122; los de PVC, de las referencias 123,124; los de PS, de la referencia 125; los de PET, de las referencias 126–128; los de PC, de las referencias 129,130; los de PMMA, de la referencia 131,132; y los de PTFE, de las referencias 133,134. Modos de vibración: ν = estiramiento, ν_s = estiramiento asimétrico, ν_a = estiramiento antisimétrico, ν_t = torsión, ω = aleteo, ρ = balanceo, δ = tijereteo

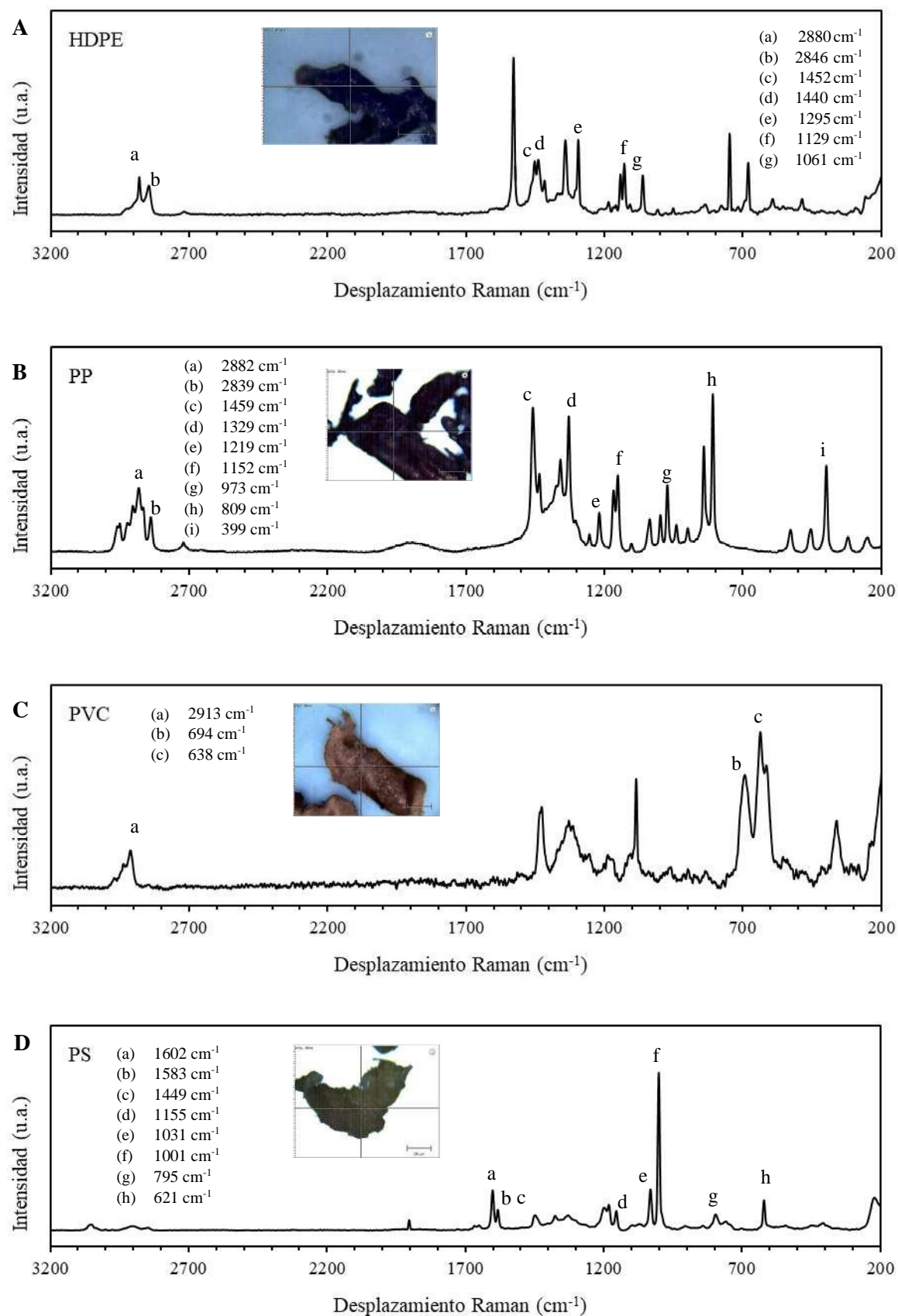


Figura 15. Espectros Raman de referencia de MPs. (A) HDPE, (B) PP, (C) PVC, (D) PS, (E) PET, (F) PC, (G) PMMA y (H) PTFE.

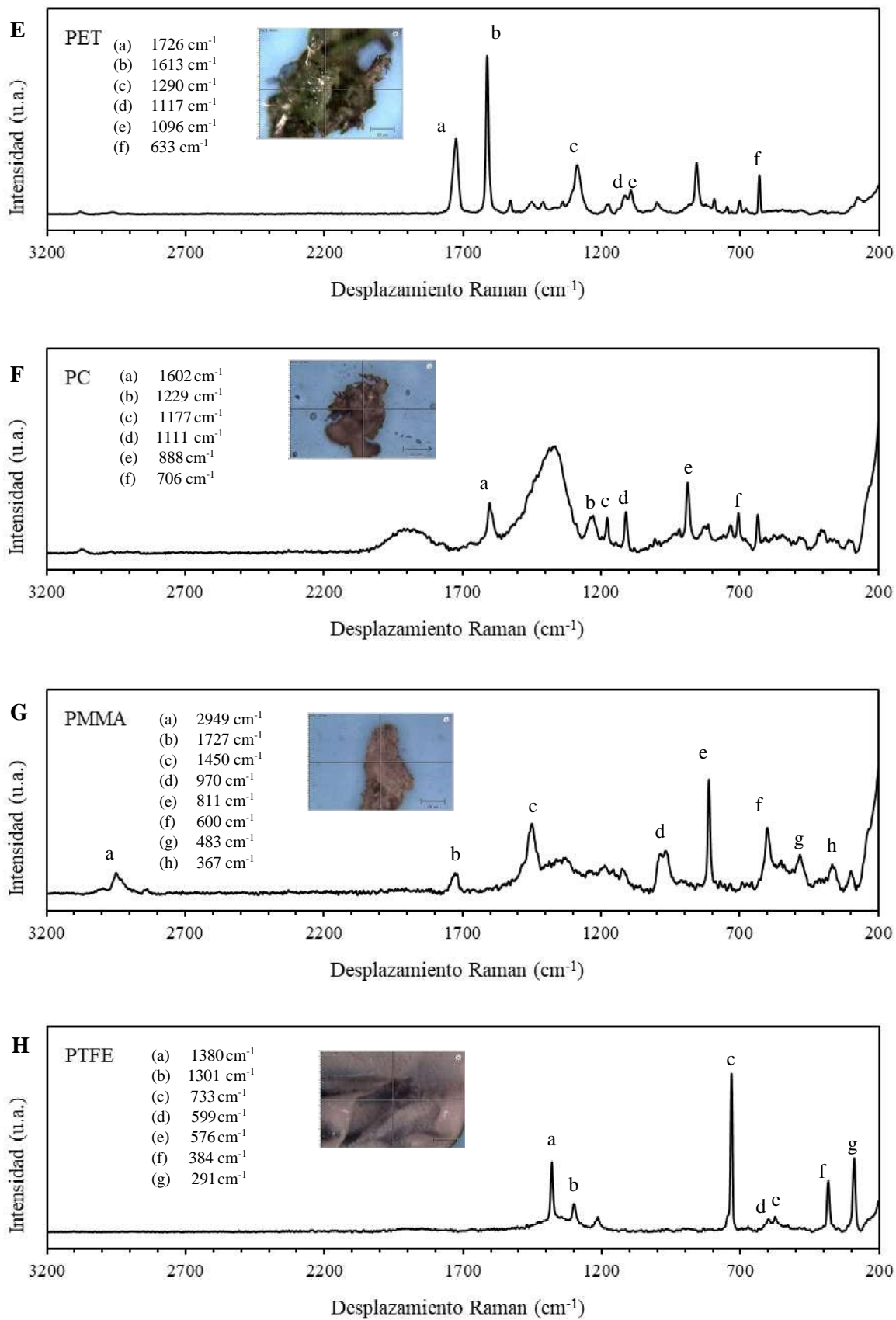


Figura 15 (Continuación). Espectros Raman de referencia de MPs. (A) HDPE, (B) PP, (C) PVC, (D) PS, (E) PET, (F) PC, (G) PMMA y (H) PTFE.

4.1.2. Recuperación de microplásticos en la separación por densidad

Se determinó que la recuperación por densidad de los plásticos a base de HDPE, PS y PP de tamaño 180–500 μm fue de $95,37 \pm 7,01$ %, $94,06 \pm 5,06$ % y $93,64 \pm 8,03$ % para una concentración de MPs de $2,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. De manera similar, se recuperaron $96,95 \pm 4,18$ % de HDPE, $98,31 \pm 1,75$ % de PS y $95,48 \pm 2,53$ % de PP a una concentración de $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dado que todos los porcentajes de recuperación se encuentran por encima del 90 % (ver **Figura 16**), la separación por densidad se considera efectiva.

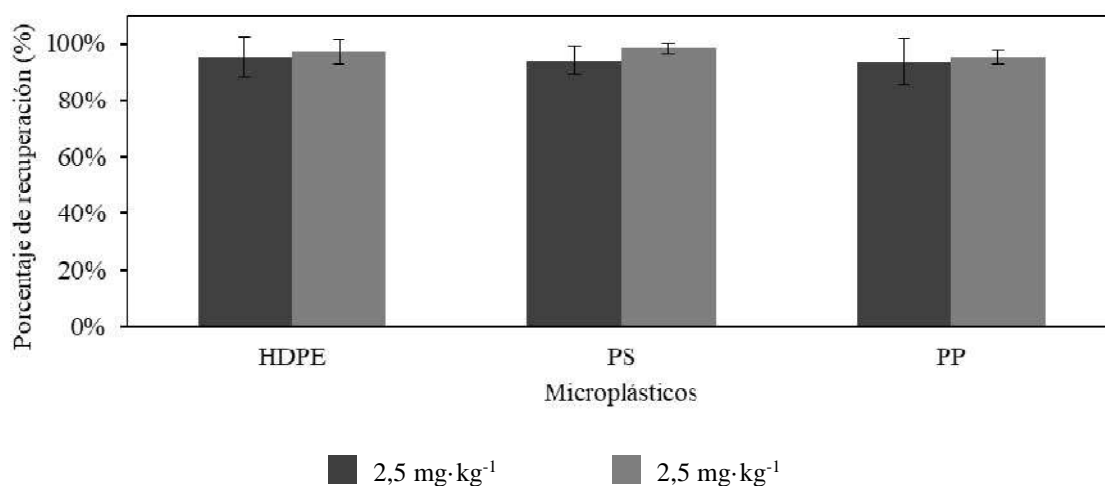


Figura 16. Eficiencia de la extracción por separación por densidad de microplásticos a base de HDPE, PS y PP.

4.1.3. Determinación del límite de detección del método

El límite de detección (LOD) para la recuperación de MPs de HDPE de tamaño 180–500 μm por el método de separación de densidad propuesto fue determinado estadística y gráficamente. En términos estadísticos, el LOD es el límite del blanco (LOB) sumado a 1,645 veces la desviación estándar de una muestra de baja concentración. Dada esta expresión, el LOD resultó 0,15 mg de HDPE. Gráficamente, la mínima concentración en la que el porcentaje de recuperación superó el 95 % es $2,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de arena seca (ver **Figura 17**).

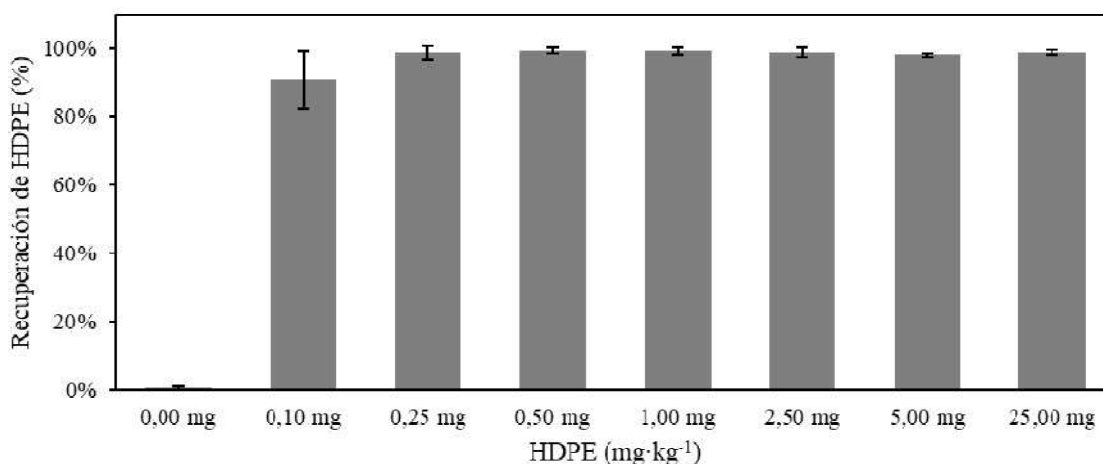


Figura 17. Determinación gráfica del límite de detección de MP de HDPE por separación por densidad.

4.1.4. Efecto de la solución oxidante sobre residuos naturales y polímeros sintéticos

Se determinó el porcentaje de residuos orgánicos no degradados en función del tiempo de reacción. De acuerdo con la **Figura 18**, se degradó 95,5 % de materia orgánica a las 6 h de reacción y 96,3 % de materia orgánica a las 24 h de reacción. Se determinó, además, que los plásticos a base de HDPE y PS son los más resistentes a la degradación (recuperación > 96 %), mientras que PP es susceptible a la oxidación con H₂O₂ y solución catalizadora (recuperación > 85 %). La **Figura 19** resume estos resultados. Adicionalmente, en la **Figura 20** se presentan los espectros Raman para los tres tipos de polímero sometidos a la degradación por 24 h.

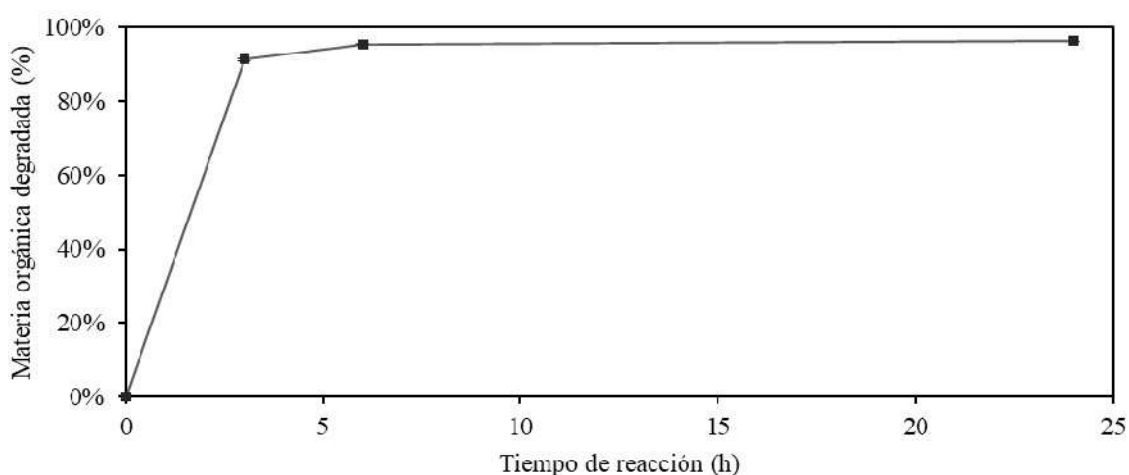


Figura 18. Degradación de materia orgánica con solución oxidante en función del tiempo de reacción.

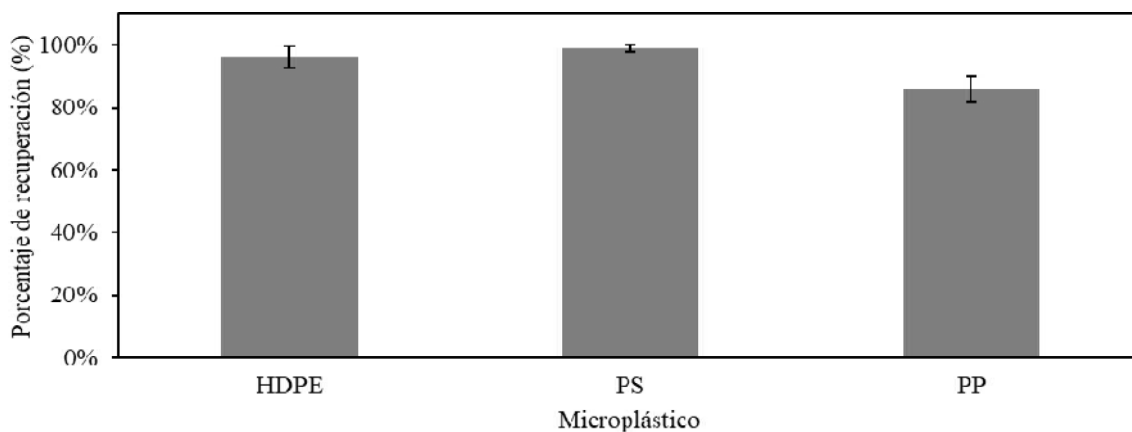


Figura 19. Recuperación de HPDE, PS y PP al ser sometidos a la solución oxidante de catalizador de hierro (II) y H₂O₂.

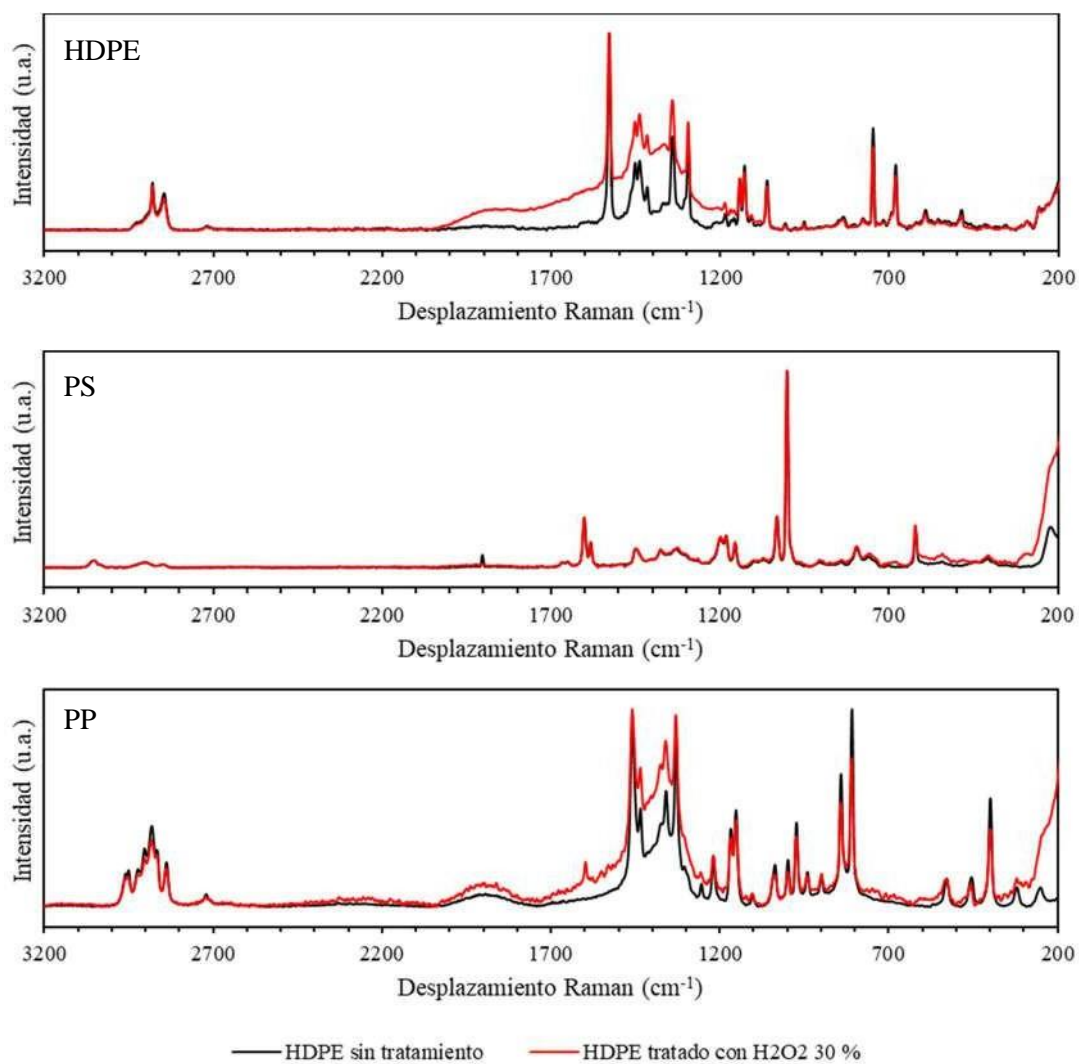


Figura 20. Comparación de espectros Raman de MPs a base de HDPE, PS y PP tratados y no tratados con solución oxidante de catalizador de hierro (II) y H₂O₂ al 30 %.

4.2. Microplásticos en el río Jequetepeque

La única estación en la que se identificó MPs fue la estación E4. En las muestras de sedimentos fluviales colectadas en las estaciones E1–E3 no se detectaron MPs como parte del problema de la acumulación de MPs en la zona. En la estación E4 se encontró un total de 18 ítems de MPs de tamaño $500\ \mu\text{m} - 1\ \text{mm}$.

Tal como se aprecia en la **Figura 21**, en la muestra proveniente del lecho se identificaron 2 MPs ($20\ \text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$) con una masa de $0,12\ \text{mg}$ ($1,2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); mientras que en la muestra proveniente de la orilla, se identificaron 16 MPs ($160\ \text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$) con una masa de $1,66\ \text{mg}$ ($16,6\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). En promedio, para la estación E4 se obtuvo una abundancia numérica de $90\ \text{ítems}\cdot\text{kg}^{-1}$ y a una abundancia en masa de $8,90\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

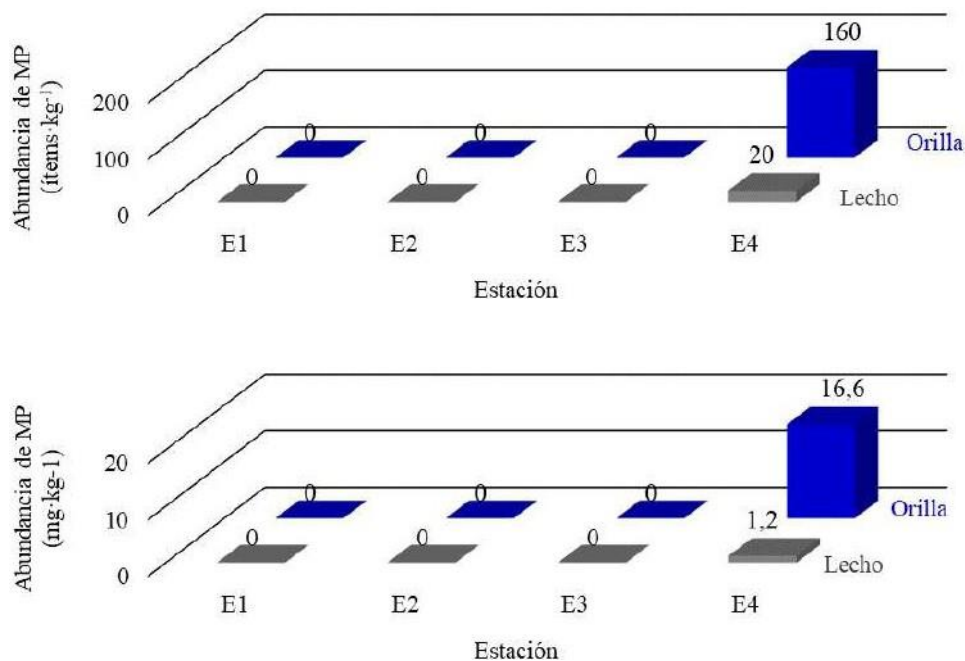


Figura 21. Abundancia de MPs en sedimentos de fluviales del río Jequetepeque. En la parte superior se muestra la abundancia numérica y en la parte inferior la abundancia en masa.

Los MPs fueron caracterizados en función de su tamaño, forma, color e identidad por medio de espectroscopía Raman acoplada a microscopía óptica. Adicionalmente, se logró detectar los pigmentos ftalocianina azul BN y ftalocianina verde G, responsables del color de algunos de los MPs aislados.

De los MPs aislados en la estación E4, solo 2 ítems se encontraron en la muestra de 100 g proveniente del lecho del río y 16 de la muestra de 100 g proveniente de la orilla del río. El 77,8 % de los MPs fue clasificado como fragmento, mientras que 22,2 % restante fue clasificado como película (ver **Figura 22, A**). En cuanto a su coloración, 44,4 % de MPs fue categorizado como amarillo, ambar o anaranjado; 22,2 % como blanco; 16,7 % como rojo, rosado o lila; 11,1 % como azul o celeste; y 5,6 % como verde (ver **Figura 22, B**).

El análisis por espectroscopía Raman confirmó la presencia de PE en el 50,0 % de los ítems de MPs, PP en 44,4 % y PS en 5,6 % (ver **Figura 22, C**). La fotografía de los MPs se encuentra en la **Figura 23**.

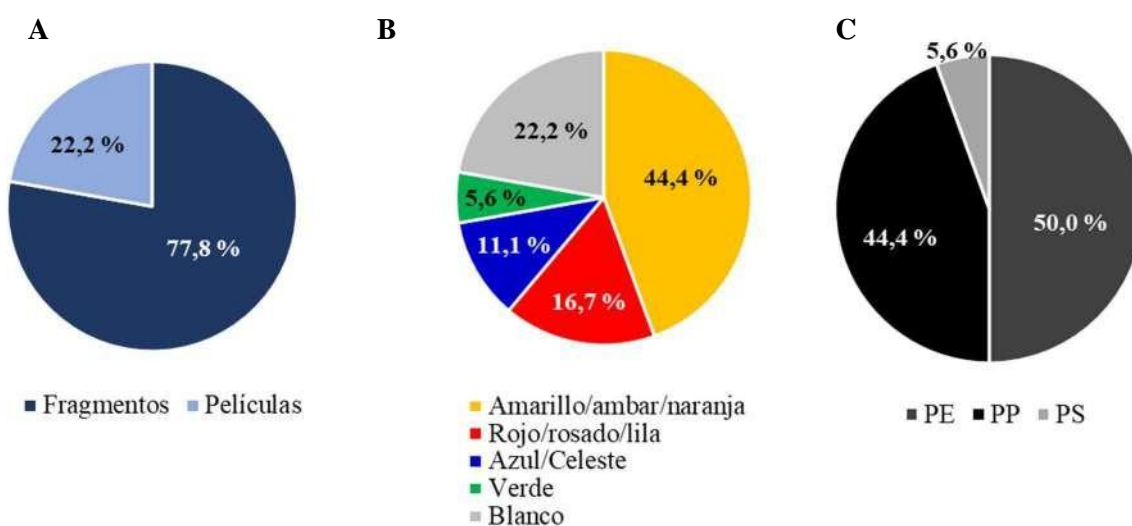


Figura 22. Abundancia numérica porcentual de MPs aislados según su forma, color e identidad del polímero que lo compone. (A) Abundancia según la forma de los MPs. (B) Abundancia según el color de los MPs. (C) Abundancia según el polímero presente en el MP.

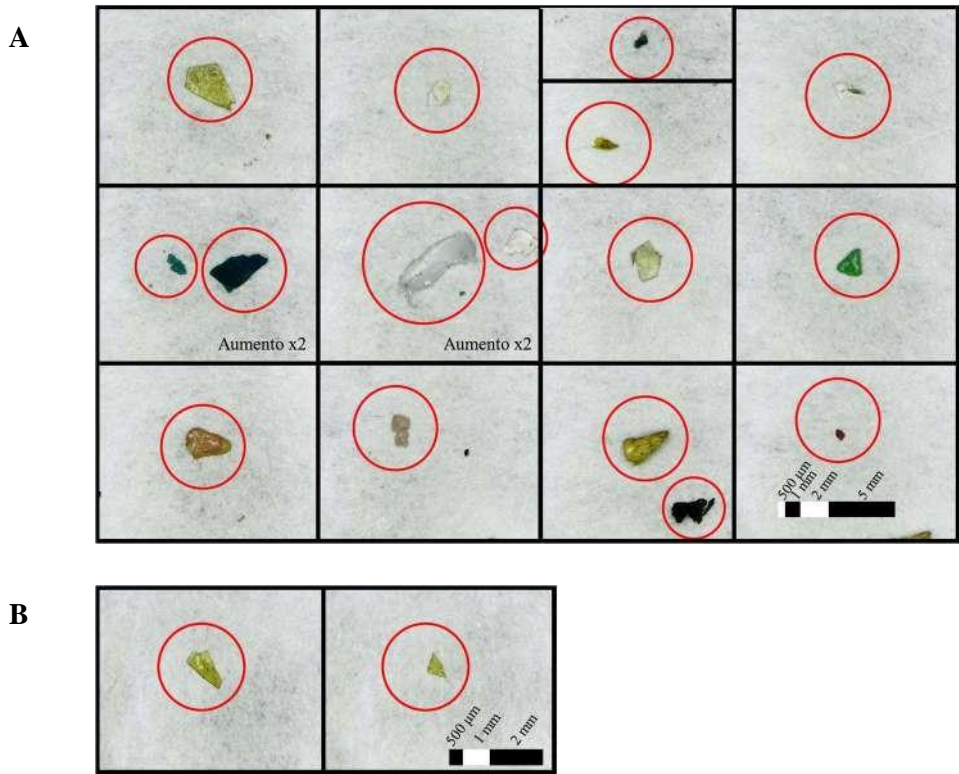


Figura 23. Fotografías digitales de los MPs aislados en la estación E4. (A) MPs de la orilla. (B) MPs del lecho. Las fotografías fueron obtenidas empleando el USB Digital Microscope.

La identificación por espectroscopía Raman se realizó en la región de huella digital para polímeros $200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, siguiendo el mismo procesamiento descrito al inicio de este capítulo. Se compararon los espectros de referencia y los espectros de las muestras ambientales mediante el coeficiente de correlación. Luego de ello, la inspección visual fue clave para identificar al polímero con el que haya coincidido. En la **Figura 24** se muestran los espectros de dos ítems que coincidieron con HDPE, PP y PS.

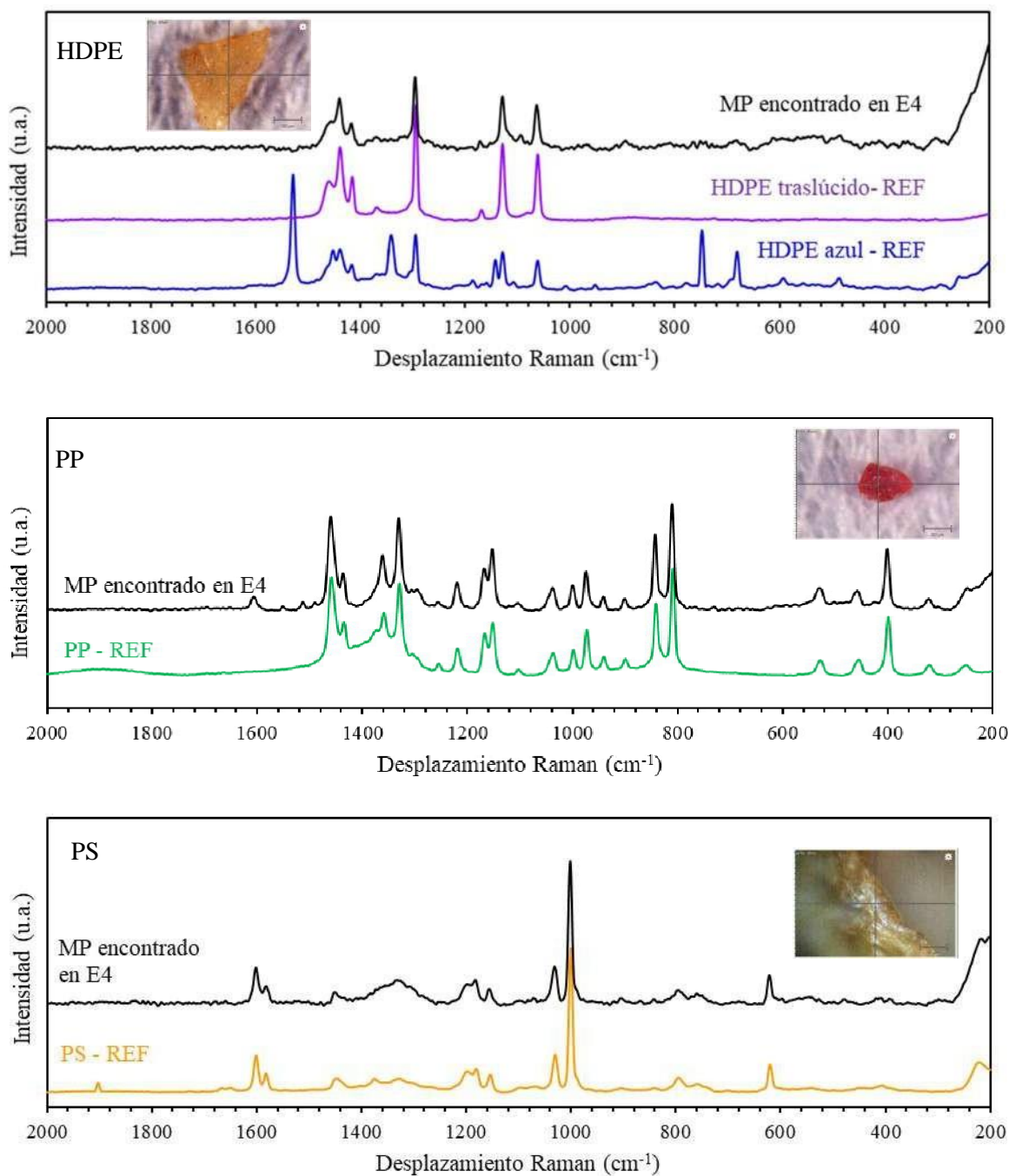


Figura 24. Espectros Raman procesados de algunas muestras que coincidieron con los espectros de referencia de MPs. Los espectros de referencia se encuentran etiquetados como REF.

Adicionalmente, se identificaron los pigmentos a base de ftalocianinas. En un MP aislado de los sedimentos de E4 se encontró ftalocianina azul BN (ver **Figura 25, A**). En este espectro, las señales Raman del pigmento eran mucho más intensas que las del polímero. La ampliación del espectro en **Figura 25, B** permite confirmar que el MP encontrado en E4 está compuesto por PE. En otro MP aislado en E4, se logró identificar PP y ftalocianina verde G. Para ello, se realizó una

sustracción de espectros, la cual se muestra en la **Figura 26**. Las estructuras químicas de los pigmentos de ftalocianina se muestran en la **Figura 27**.

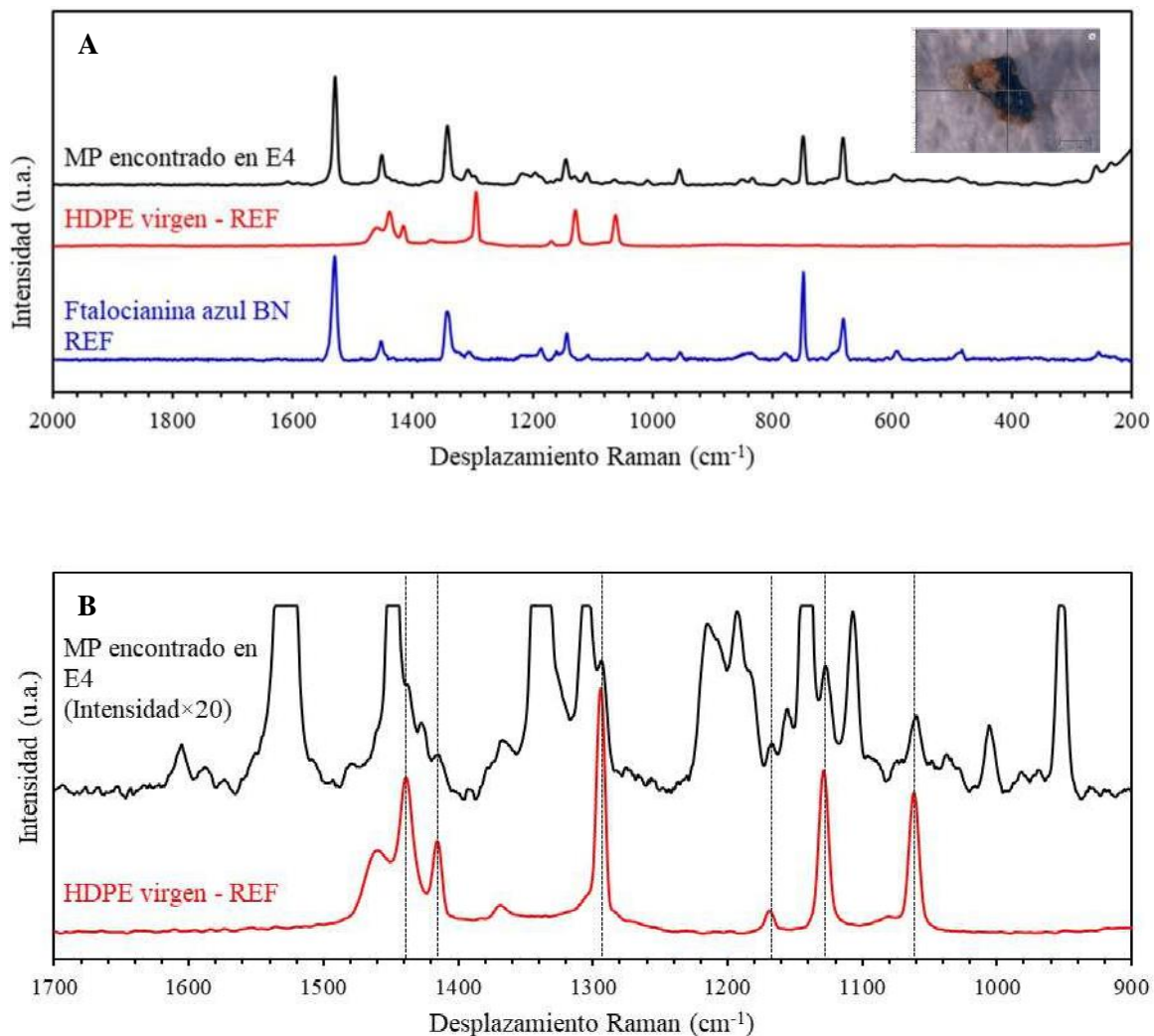


Figura 25. Identificación de PE y ftalocianina azul BN en un MP aislado. (A) Espectro Raman 200 – 2000 cm^{-1} para la muestra (**negro**), espectro de referencia de HDPE virgen (**rojo**) y espectro de ftalocianina azul BN (**azul**). (B) Espectro Raman ampliado 900 – 1700 cm^{-1} para la muestra (**negro**) y HDPE virgen (**rojo**). Los espectros de referencia se encuentran etiquetados como REF.

Espectro de la ftalocianina azul BN obtenido de la referencia 135.

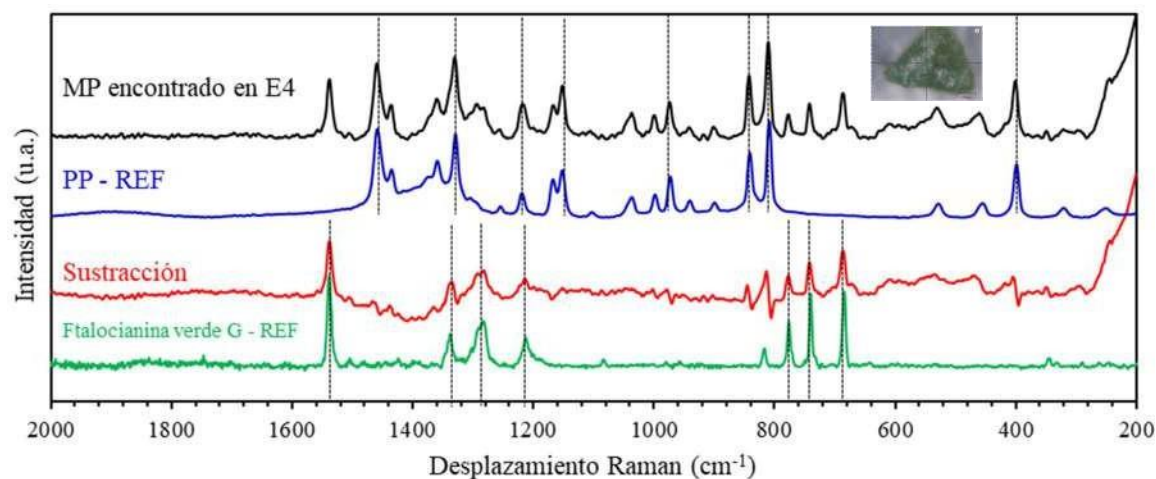
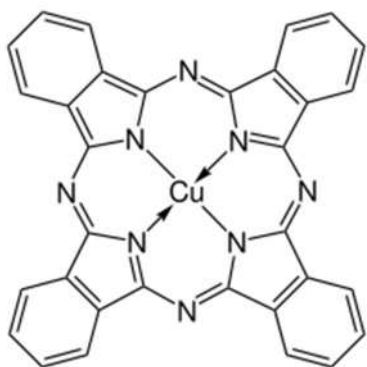


Figura 26. Identificación de PP y ftalocianina verde G en un MP aislado. Espectro Raman 200 – 2000 cm^{-1} para la muestra (**negro**), MP de PP (**azul**), Espectro sustracción = Espectro de MP encontrado en E4 – Espectro de referencia de PP (**rojo**), y ftalocianina verde G (**verde**). Los espectros de referencia se encuentran etiquetados como MP – REF.

Espectro de la ftalocianina verde G obtenido de la referencia 135.

A



B

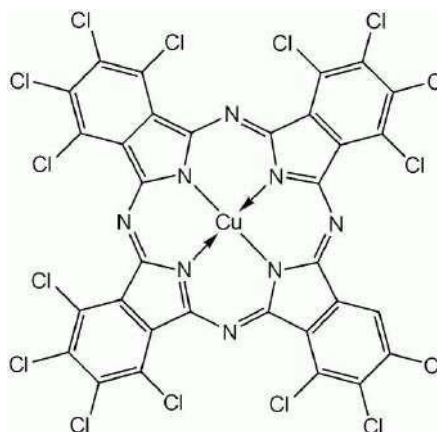


Figura 27. Estructuras químicas de pigmentos a base de ftalocianinas. (A) Pigmento de color azul: ftalocianina azul BN. (B) Pigmento de color verde: ftalocianina verde G.

5. Discusión

5.1. Validación del método

El porcentaje de recuperación de MPs a base de HDPE, PS y PP de tamaño 180–500 μm , al ser sometidos a la separación de densidad, resultó ser óptimo ($> 90\%$). Sin el empleo de técnicas adicionales, como las de succión de MPs por vacío luego de emplear la solución saturada de NaCl, difícilmente se podrá incrementar el porcentaje de recuperación. Aunque no se determinó el destino de los MPs no extraídos, es probable que las colisiones de las partículas de plástico con la matriz de sedimentos impidan que una pequeña proporción de los MPs sea extraída. También es posible que la presencia de algunos aditivos en los MPs favorezca la formación de dominios de mayor densidad en algunas zonas del MP y, con ello, el tiempo que se demora la partícula en llegar a la superficie, aumente.¹³⁶

En este trabajo se determinó el límite de detección (LOD) de un MP de baja densidad y, por consiguiente, de fácil extracción, sin haber encontrado previos reportes en la literatura consultada. El LOD obtenido, que equivale a $1,5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, corresponde a una cantidad de muestra que no supera los 100 g. En otros estudios se reportan concentraciones de hasta $1,0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pero en muestras de mucho mayor tamaño. Adicionalmente, el alto porcentaje de extracción aquí obtenido se mantuvo por tres órdenes de magnitud hasta los $250\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, razón por la cual se considera que la separación por densidad aplicada en esta tesis es una técnica sólida capaz extraer baja y alta carga de MPs.

En cuanto a la degradación de materia orgánica empleando H_2O_2 y solución acidificada de catalizador de hierro (II), se puede afirmar que, dado el alto porcentaje de remoción ($> 90\%$), la materia orgánica presente en los sedimentos no fue una interferencia para el análisis. Para alcanzar las condiciones óptimas se realizaron ensayos previos a baja temperatura con los que la materia orgánica fue degradada hasta $83,91\%$. El porcentaje restante formó una capa de materia orgánica sin degradar en el papel de filtro, la cual impidió encontrar MPs. De esta forma, se concluyó que era necesario realizar la degradación a temperatura ambiente. De igual manera, se determinó la cantidad óptima de solución catalizadora de hierro (II) y H_2O_2 para degradar 1 g de materia orgánica bajo las condiciones del análisis. Esto sirvió para calcular la cantidad necesaria de H_2O_2 para muestras de materia orgánica de menor masa. Adicionalmente, se puede afirmar que la degradación fue selectiva para la materia orgánica pues el análisis por espectroscopía Raman mostró que la superficie del MP sometido a la solución oxidante no fue afectada.

5.2. Identificación de microplásticos por medio de espectroscopía Raman

La identificación de MP aislados de muestras ambientales por medio de espectroscopía Raman, luego de la extracción y purificación química, fue exitosa. Pese a que los coeficientes de correlación no fueron cercanos a 1 en la mayoría de casos, la comparación de espectros por inspección visual de las señales confirmó la presencia de polímeros PE, PP y PS. Entre las razones por las cuales los espectros no tuvieron un alto coeficiente de correlación, aún cuando estaban compuestos por el mismo polímero, se encuentran (i) el ruido de la línea base ocasionado por las diferencias en temperatura y superficie, (ii) la presencia de aditivos como los pigmentos ftalocianina azul BN y ftalocianina verde G, y (iii) la cantidad de adquisiciones realizadas. Se sometieron los MPs aislados de los sedimentos fluviales a menor cantidad de adquisiciones espectrales para reducir el tiempo de análisis. Se debe considerar que por cada ítem de MP se debió buscar el punto adecuado a una ampliación de 5x, 20x y 50x para evaluar la calidad del espectro en función de la línea base, la resolución de las señales y su intensidad. Esto incrementa el tiempo de análisis considerablemente y para que el método sea lo suficientemente rápido, se optó por reducir el tiempo de análisis.

Entre los MPs aislados se encontraron fragmentos de PTFE debido a contaminación interna en el laboratorio. La inclusión de estos MPs en la contabilización fue omitida pues la solución de NaCl saturada no es capaz de extraer dicho polímero y porque se encontraron estos mismos fragmentos en blancos de campo. Es posible que la degradación con solución oxidante a base de hierro (II) y H_2O_2 al 30 % sea muy agresiva para los magnetos más envejecidos empleados, y que al momento de inclinar el matraz para filtrar, el flujo haya arrastrado algún fragmento de PTFE. La **Figura 28** muestra la comparación entre el espectro de un fragmento de color blanco con signos de degradación química aislado como potencial MP y el espectro de referencia de PTFE.

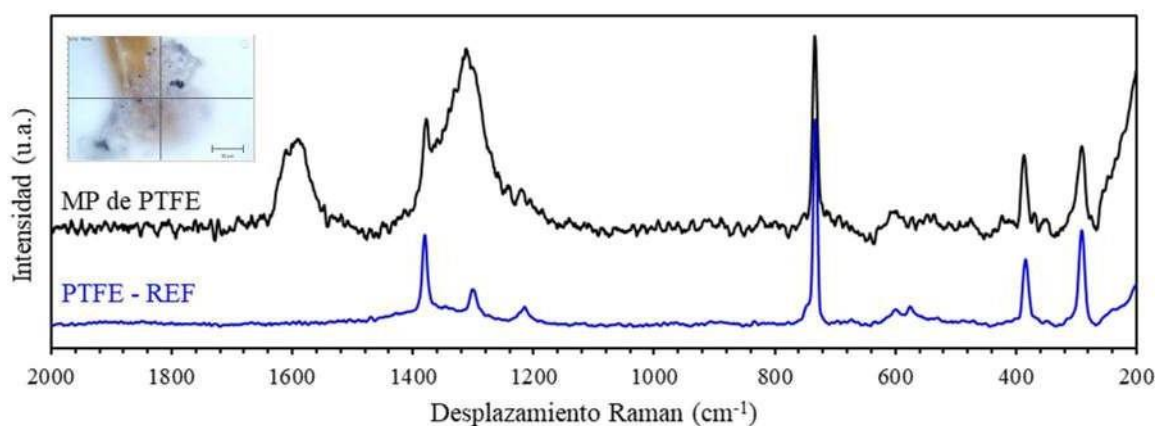


Figura 28. Identificación de fragmentos de PTFE encontrados en muestras ambientales. El espectro de referencia se encuentra etiquetado como REF.

Asimismo, se encontraron fibras en muestras ambientales y en blancos de campo cuyos espectros no coincidieron con polímeros sintéticos de la biblioteca implementada, sino con los de celulosa presente en algodón. También se encontró fibra de lana en los papeles de filtro destinados al monitoreo de MPs en la atmósfera. La comparación de estos espectros con fibras obtenidas de prendas de vestir a base de algodón y lana confirmó que se trataba de fibras naturales (ver **Figura 29, A y B**).

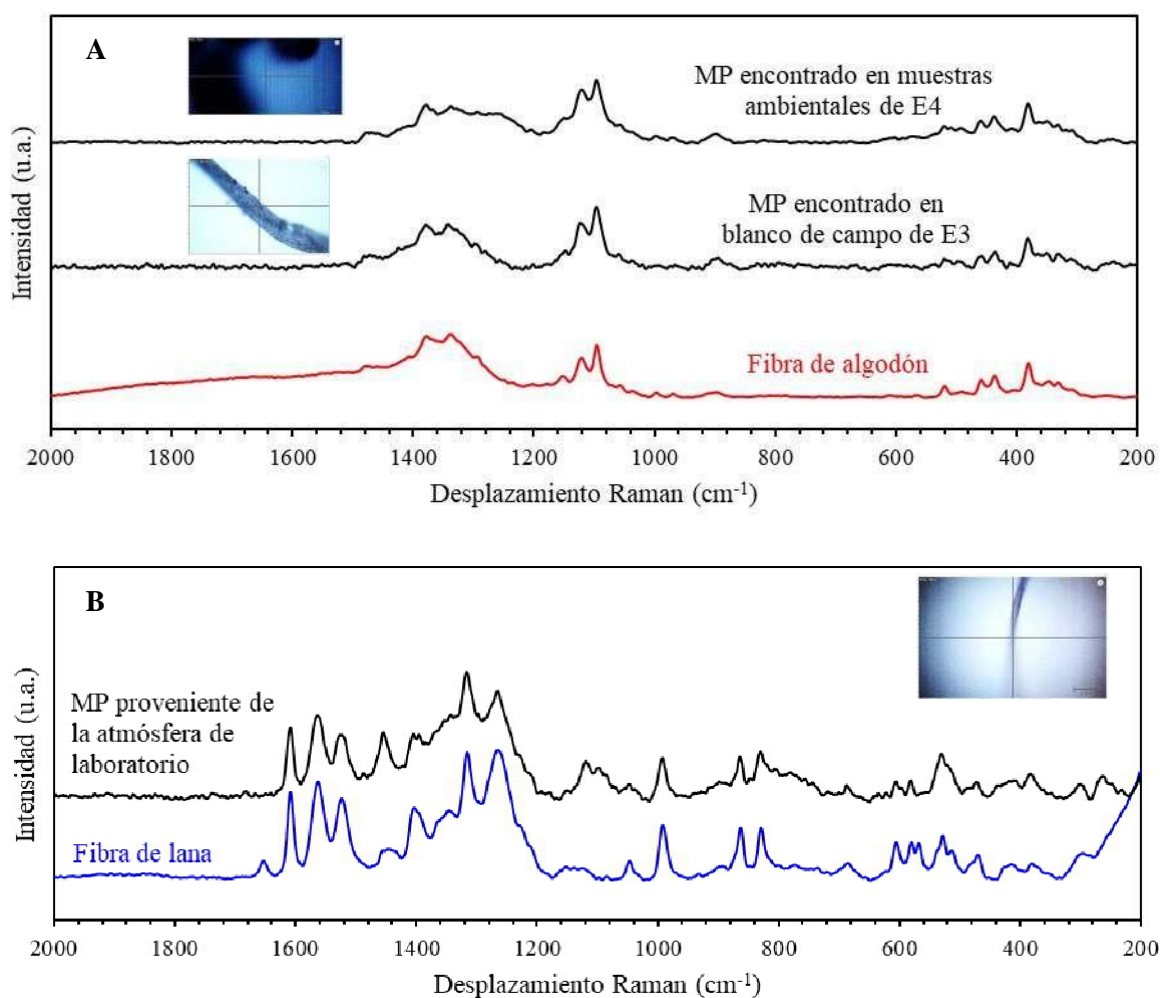


Figura 29. Comparación de espectros Raman de fibras aisladas. (A) Espectros de fibras de algodón encontradas en blancos de campo y muestras ambientales. (B) Espectro de fibra de lana encontrada en monitoreo de MPs en la atmósfera.

Además de los polímeros que forman parte mayoritaria de los MPs, se identificaron dos pigmentos sobre la base de asignaciones de señales Raman hechas por un estudio.¹³⁵ Para el pigmento ftalocianina azul BN presentó señales a 686, 752, 1148, 1344, 1451 y 1527 cm^{-1} ; mientras que ftalocianina verde G presentó señales a 688, 744, 784, 1217, 1297, 1347 y 1540 cm^{-1} al ser irradiados con laser de longitud de onda 785 nm. Varios estudios han reportado ftalocianinas azules en los microplásticos aislados del ambiente o de especies como bivalvos,^{41,137,138} pero ningún estudio sobre MPs ha caracterizado ftalocianinas verdes, hasta la fecha de la investigación. El material de soporte de Caggiani y colaboradores,¹³⁵ disponible en internet, fue vital para elaborar las **Figuras 25 y 26**. Tal como se mencionó al inicio del capítulo, la presencia de aditivos requirió un análisis espectro por espectro a fin de no obtener falsos positivos. Esta dificultad también ha sido observada en otra investigación con polímeros de ABS de diversos colores.¹³⁹ La solución que los autores de dicha publicación dieron al problema fue acceder a bases de datos comercialmente disponibles para encontrar los tipos de pigmentos presentes.

Algunas partículas de materia orgánica también fueron identificadas. Estas no presentaron señal alguna luego del procesamiento de espectro. Debido al ruido de la línea de base, presentaron coeficientes de correlación cercanos a 0,5, como si se tratase de falsos positivos. La comparación de los espectros procesado y sin procesamiento corroboran la ausencia de señales significativas (ver **Figura 29**).

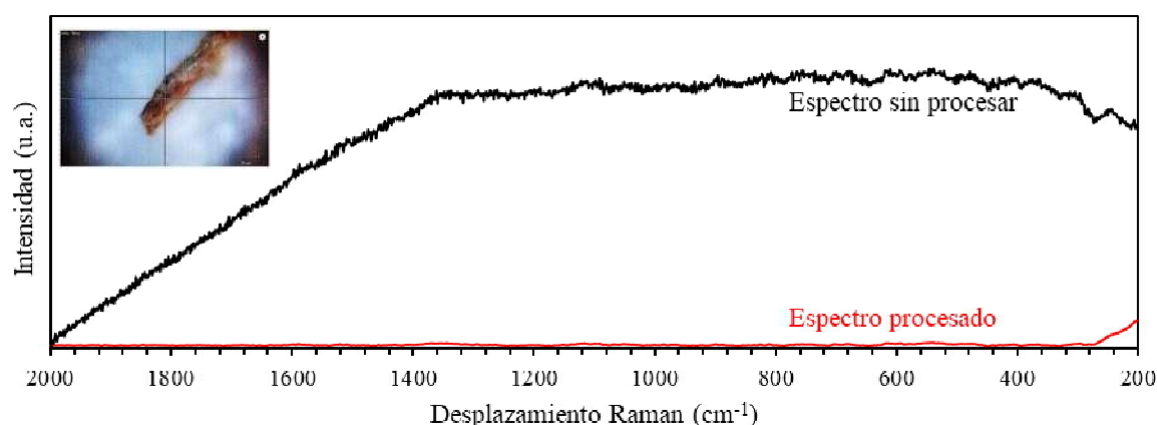


Figura 30. Espectro Raman de la materia orgánica aislada y que resistió la degradación por densidad.

5.3. Microplásticos en muestras ambientales

La abundancia de MPs presentes en el lecho y la orilla de la estación E4 del río Jequetepeque es de 20 ítems·kg⁻¹ y 160 ítems·kg⁻¹, respectivamente. La abundancia obtenida en el muestreo de esta investigación se encuentra por debajo de la abundancia de MPs en ríos y estuarios de Europa, Asia y América del Norte (ver **Tabla 4**, página 27). La excepción es el río Bloukrans (África) con 6,3 ítems·kg⁻¹ en época de verano⁶⁷, y el río Antuã (Portugal) con muestras con 18 ítems·kg⁻¹ en época de otoño⁷¹. En función de la extensión de la subcuenca Bajo Jequetepeque, se calculó que existen MPs con abundancia de 0,027 ítems·km⁻² y 2,69 µg·km⁻². Es probable que la presencia de una barrera natural formada por canto rodado y arena en la estación E4 sea la causa de encontrar MPs en la última estación. La acumulación de sedimento ante esta barrera natural fue el entorno óptimo para la sedimentación de MPs puesto que no había un alto caudal del río ni turbulencia como producto de las mareas. Por estas condiciones, es posible que los sedimentos de dicha estación acumularon mayor cantidad de MPs. La basura macroplástica (bolsas de plástico) presente en los alrededores de esta estación indicó que muy cerca había una fuente de contaminación antropogénica bastante reciente.

No se puede afirmar que los MPs se encuentren ausentes en estaciones E1 a E3 dado que solo se pudo realizar un muestreo. El Gobierno Peruano decretó en Estado de Emergencia los distritos de la región La Libertad por peligro inminente ante inundaciones y movimientos en masa durante el periodo de lluvias.¹⁴⁰ Asimismo, el Gobierno decretó emergencia sanitaria en la misma región debido al incremento inusual de casos del Síndrome de Guillain Barré.¹⁴¹ Por estas razones no se autorizó un segundo muestreo.

Las estaciones E1 a E3 no presentaron entornos propicios para la precipitación de MPs debido al flujo constante del río. Además, pese a que en los alrededores de E1 y E2 se observaron actividades humanas de recreación y de lavado de ropa, no se identificaron MPs en estas estaciones.

Dada la ausencia de mayor cantidad de datos, no se logró determinar la relación entre población y abundancia de MPs. Algunos estudios alrededor del mundo sugieren que existe una relación directamente proporcional entre densidad poblacional y abundancia de MPs en un sistema dado. Otros estudios rechazan esta hipótesis dado que la densidad poblacional no siempre refleja actividad industrial ni indica la presencia de PTAR en la zona.^{61,67}

5.4. Forma, color e identidad de microplásticos aislados

De acuerdo con la literatura, la mayor cantidad de MPs encontrados en sedimentos costeros del litoral y de estuarios, son fibras.^{5,19,72} Existen diferencias sobre ello en este estudio puesto que la forma dominante de los MPs encontradas fueron los fragmentos (partículas de forma irregular). Las fibras de tamaño 500 μm – 1 mm fueron identificadas como poliamidas provenientes de lana y celulosa proveniente de algodón. Es posible que las muestras de tamaño < 500 μm contengan fibras de polímero sintético. Los fragmentos encontrados no presentaron señales de envejecimiento químico en su superficie como fracturas, hecho que probablemente se deba al corto tiempo de residencia o reciente fragmentación de los MPs en el sistema. Los espectros Raman procesados no muestran señales adicionales ni de alta intensidad provenientes de un posible fotodegradación o envejecimiento químico, lo cual puede seguir indicando la reciente fragmentación del MP en los sedimentos del río Jequetepeque. Sin embargo, no se puede confirmar ello dado que aún no se ha reportado métodos para calcular la edad de un MP sobre la base de marcadores de envejecimiento.⁵² La presencia de fragmentos y películas en las muestras indica que los MPs encontrados han sido principalmente secundarios, o generados por la rotura de plásticos más grandes.

El color de los MPs aislados fue primordialmente amarillo o ámbar. Algunos autores sostienen que es posible que estos sean muy frecuentes porque al analizar visualmente las partículas extraídas de la separación por densidad, los MPs de estos colores captan la atención más fácilmente. Aunque esto pueda ser un hecho cierto, la rigurosidad del método empleado en la inspección visual, con el cual se dividió el papel de filtro en cuadrantes más sencillos de visualizar, disminuyó considerablemente este sesgo. Por otra parte, el uso de pigmentos ftalocianina azul BN y ftalocianina verde G, identificados por espectroscopía Raman, es común en la industria de los plásticos. Los catálogos de colorantes y pigmentos para este tipo de aplicación los incluyen frecuentemente en sus listas.

Adicionalmente se ha encontrado que, generalmente, el color amarillo o ámbar estuvo correlacionado con ítems de PP y los de color blanco con los PE. En este estudio se ha observado que los ítems de PE fueron mayormente ámbar y los de PP tuvieron variado color, incluyendo el blanco. El color puede ser un indicador de la fotodegradación de un MP.^{142,143} Sin embargo, determinar esto se encuentra fuera de los objetivos del presente trabajo de investigación. Una revisión sobre la identidad de los MPs halló que PE, PP y PS son los polímeros con mayor ocurrencia en el ambiente marino.⁵² Dado que los ríos son una de las principales vías de ingreso

de MPs al ecosistema oceánico, se esperaba encontrar principalmente estos tres polímeros. Bajo el contexto agrícola en el que se encuentra el área de estudio, es posible que los fragmentos de PE y PP pertenezcan a plásticos rígidos como baldes u otros accesorios de fácil adquisición, y que las películas de PE, PP y PS pertenezcan a empaquetamientos de productos alimenticios para comercio o films para la protección de cultivos.

Dada la baja cantidad de MPs presentes únicamente en E4, no fue posible realizar un tratamiento estadístico más elaborado para relacionar variables. Sin embargo, se ha observado que los MPs aislados son principalmente aquellos que tienen un alto volumen de producción en el mundo (PE, PP y PS) y que coinciden con ser polímeros de plásticos de un solo uso como los empaquetamientos. Además, es posible que ante la ausencia de envejecimiento químico, y dada la forma de los MPs aislados, estos hayan sido fragmentados recientemente. Este trabajo es el primer estudio de MPs en sedimentos de un río peruano con una metodología de alta eficiencia que no degrada los MPs a base de PE, PP y PS diseñada sobre la base de la revisión de la literatura pues no existe una norma de carácter internacional que señale el protocolo para muestreo de MPs. De esta manera, se contribuye con la generación de información sobre la abundancia de MPs en sedimentos acuáticos continentales.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

- Se realizó solo una campaña de muestreo de la estrategia de monitoreo de MPs diseñada con base en la literatura y en las estaciones de monitoreo establecidas en previas investigaciones por el grupo de investigación GRIDES-PUCP.
- Se implementó una metodología eficiente para la extracción de MPs de la matriz de sedimentos fluviales del río Jequetepeque y su desembocadura.
- Se identificaron 18 ítems MPs (90 ítems·kg⁻¹) de tamaño 180–500 µm en E4, estación en la que se acumulan los sedimentos que arrastra el río dada la presencia de una barrera natural de canto rodado.
- De acuerdo con la clasificación morfológica, 77,8 % de los MPs fueron fragmentos y 22,2 % fueron películas delgadas.
- Debido a la ausencia de degradación química en la superficie de los MPs aislados y la abundancia de fragmentos y películas, se estima que los MPs que predominan son del tipo secundario y de reciente desprendimiento.
- En cuanto a la coloración de los MPs, 44,4 % de los MPs tuvo coloración amarilla o ambar, 22,2 % coloración blanca, 16,7 % coloración roja, lila o rosada, 11,1 % coloración azul o celes, y 5,6 % coloración verde.
- De todas las partículas de MPs, 50,0 % fue identificado como PE, 44,4 % como PP y 5,6 % como PS.
- Se ha contribuido con la generación de información sobre la abundancia de MPs en ambientes acuáticos continentales a fin de mejorar la gestión ambiental de los plásticos en esta región y en todo el Perú.

6.2. Recomendaciones

- Se recomienda implementar una estrategia de monitoreo en diferentes periodos estacionales para confirmar que MPs se acumulan en los sedimentos fluviales del área de estudio.
- Se sugiere coleccionar mayor cantidad de muestra para llevar a cabo más réplicas en los ensayos de separación por densidad y degradación con solución oxidante a base de hierro (II) y solución H₂O₂ al 30 %.
- Se sugiere diseñar un plan de monitoreo de MPs en muestras de agua del río Jequetepeque con el objetivo de evaluar la precipitación de MPs en función del tiempo de residencia de los residuos de MP.

7. Referencias bibliográficas

- (1) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782.
- (2) Wagner, M.; Scherer, C.; Alvarez-Muñoz, D.; Brennholt, N.; Bourrain, X.; Buchinger, S.; Fries, E.; Grosbois, C.; Klasmeier, J.; Marti, T.; et al. Microplastics in Freshwater Ecosystems: What We Know and What We Need to Know. *Environ. Sci. Eur.* **2014**, *26* (1), 1–9.
- (3) Crawford, C. B.; Quinn, B. The Interactions of Microplastics and Chemical Pollutants. *Microplastic Pollut.* **2017**, 131–157.
- (4) Crawford, C. B.; Quinn, B. The Biological Impacts and Effects of Contaminated Microplastics. *Microplastic Pollut.* **2017**, 159–178.
- (5) Browne, M. A.; Crump, P.; Niven, S. J.; Teuten, E.; Tonkin, A.; Galloway, T.; Thompson, R. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (21), 9175–9179.
- (6) Woodall, L. C.; Sanchez-Vidal, A.; Canals, M.; Paterson, G. L. J.; Coppock, R.; Sleight, V.; Calafat, A.; Rogers, A. D.; Narayanaswamy, B. E.; Thompson, R. C. The Deep Sea Is a Major Sink for Microplastic Debris. *R. Soc. Open Sci.* **2014**, *1* (4), 140317–140317.
- (7) Purca, S.; Henostroza, A. Presencia de Microplásticos en Cuatro Playas Arenosas de Perú. *Rev. Peru. Biol.* **2017**, *24* (1), 101–106.
- (8) ONU. *Contribution of the Government of the Republic of Peru to the Report of the Secretary-General on Oceans and the Law of the Sea, for Consideration by the General Assembly at Its Seventy-First Session*; 1986; Vol. 3.
- (9) Matienzo Bernabé, R. A. Análisis de La Influencia de la Represa de Gallito Ciego en la Calidad del Agua del Curso Inferior del Río Jequetepeque, Tesis de Licenciatura en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2015.
- (10) Collantes, I. R.; Leyva, M. P.; Mejía, J. P.; Ruíz, D. R. Planeamiento Estratégico de La Industria Peruana Del Plástico, Tesis de Maestría en Administración Estratégica de Empresas, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2017.
- (11) Instituto de Estudios Económicos y Sociales. *Reporte Sectoral N° 2. Marzo 2016. Fabricación de Productos de Plástico*; 2016.
- (12) PlastPerú Digital News. *Mercado Plástico Peruano: Mucho Espacio para Crecer*; 2016.
- (13) Salazar Nishi, J. *Análisis del Sector Plástico en el Perú*; 2016.
- (14) INEI. *Capítulo 5. Residuos Sólidos*; 2012.
- (15) MINAM. *Problemática de los Residuos Sólidos en el Perú*; 2011.
- (16) Muñoz, F. *Consumo Responsable del Plástico y Reducción del Plástico de un Solo Uso*; 2018.
- (17) Alethia, V. M.; Maribel, V. P.; Rosa Ma, E. V.; Marcos, M. C.; Saúl, H. I.; María Yolanda Leonor, O. G.; Hamilcar José, A. F. Generación, Legislación y Valorización de Residuos Plásticos en Iberoamérica. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2016**, *32* (Especial Residuos Sólidos), 63–76.

- (18) Organización de las Naciones Unidas. Objetivos de desarrollo sostenible <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (acceso 6 de junio de 2019).
- (19) Thompson, R. C.; Olsen, Y.; Mitchell, R. P.; Davis, A.; Rowland, S. J.; John, A. W. G.; McGonigle, D.; Russell, A. E. Lost at Sea: Where Does All the Plastic Go? *Science* (80). **2004**, *304* (May), 838.
- (20) Van Cauwenberghe, L.; Devriese, L.; Galgani, F.; Robbins, J.; Janssen, C. R. Microplastics in Sediments: A Review of Techniques, Occurrence and Effects. *Mar. Environ. Res.* **2015**, *111*, 5–17.
- (21) Ferreira, M. *Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas*; 2014.
- (22) Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T. S. Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62* (12), 2588–2597.
- (23) Duis, K.; Coors, A. Microplastics in the Aquatic and Terrestrial Environment: Sources (with a Specific Focus on Personal Care Products), Fate and Effects. *Environ. Sci. Eur.* **2016**, *28* (1), 1–25.
- (24) da Costa, J. P.; Duarte, A. C.; Rocha-Santos, T. A. P. *Microplastics – Occurrence, Fate and Behaviour in the Environment*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 75.
- (25) Apul, O. G.; Karanfil, T. Adsorption of Synthetic Organic Contaminants by Carbon Nanotubes: A Critical Review. *Water Res.* **2015**, *68*, 34–55.
- (26) Rochman, C. M.; Manzano, C.; Hentschel, B. T.; Simonich, S. L. M.; Hoh, E. Polystyrene Plastic: A Source and Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (24), 13976–13984.
- (27) Van, A.; Rochman, C. M.; Flores, E. M.; Hill, K. L.; Vargas, E.; Vargas, S. A.; Hoh, E. Persistent Organic Pollutants in Plastic Marine Debris Found on Beaches in San Diego, California. *Chemosphere* **2012**, *86* (3), 258–263.
- (28) Frias, J. P. G. L.; Sobral, P.; Ferreira, A. M. Organic Pollutants in Microplastics from Two Beaches of the Portuguese Coast. *Mar. Pollut. Bull.* **2010**, *60* (11), 1988–1992.
- (29) Karapanagioti, H. K.; Endo, S.; Ogata, Y.; Takada, H. Diffuse Pollution by Persistent Organic Pollutants as Measured in Plastic Pellets Sampled from Various Beaches in Greece. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62* (2), 312–317.
- (30) Llorca, M.; Farré, M.; Karapanagioti, H. K.; Barceló, D. Levels and Fate of Perfluoroalkyl Substances in Beached Plastic Pellets and Sediments Collected from Greece. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *87* (1), 286–291.
- (31) Fossi, M. C.; Panti, C.; Guerranti, C.; Coppola, D.; Giannetti, M.; Marsili, L.; Minutoli, R. Are Baleen Whales Exposed to the Threat of Microplastics? A Case Study of the Mediterranean Fin Whale (*Balaenoptera Physalus*). *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64* (11), 2374–2379.
- (32) Chua, E. M.; Shimeta, J.; Nugegoda, D.; Morrison, P. D.; Clarke, B. O. Assimilation of Polybrominated Diphenyl Ethers from Microplastics by the Marine Amphipod, *Allorchestes Compressa*. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (14), 8127–8134.
- (33) Lambert, S.; Scherer, C.; Wagner, M. Ecotoxicity Testing of Microplastics: Considering the Heterogeneity of Physicochemical Properties. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2017**, *13* (3), 470–475.
- (34) Velzeboer, I.; Kwadijk, C. J. A. F.; Koelmans, A. A. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. *Environ. Sci. Technol.*

- 2014, 48 (9), 4869–4876.
- (35) Browne, M.; Dissanayake, A.; Galloway, T.; Lowe, D.; Thompson, R. Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus Edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (13), 5026–5031.
 - (36) Ryan, P. G.; Connell, A. D.; Gardner, B. D. Plastic Ingestion and PCBs in Seabirds: Is There a Relationship? *Mar. Pollut. Bull.* **1988**, 19 (4), 174–176.
 - (37) Eriksson, C.; Burton, H. Origins and Biological Accumulation of Small Plastic Particles in Fur Seals from Macquarie Island. *Ambio* **2003**, 32 (6), 380–384.
 - (38) Lusher, A. L.; Hernandez-Milian, G.; O'Brien, J.; Berrow, S.; O'Connor, I.; Officer, R. Microplastic and Macroplastic Ingestion by a Deep Diving, Oceanic Cetacean: The True's Beaked Whale *Mesoplodon Mirus*. *Environ. Pollut.* **2015**, 199, 185–191.
 - (39) Giari, L.; Guerranti, C.; Perra, G.; Lanzoni, M.; Fano, E. A.; Castaldelli, G. Occurrence of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoic Acid and Histopathology in Eels from North Italian Waters. *Chemosphere* **2015**, 118, 117–123.
 - (40) Miranda, D. de A.; de Carvalho-Souza, G. F. Are We Eating Plastic-Ingesting Fish? *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, 103 (1), 109–114.
 - (41) Van Cauwenberghe, L.; Janssen, C. R. Microplastics in Bivalves Cultured for Human Consumption. *Environ. Pollut.* **2014**, 193, 65–70.
 - (42) Welle, F.; Franz, R. Microplastic in Bottled Natural Mineral Water—Literature Review and Considerations on Exposure and Risk Assessment. *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **2018**, 35 (12), 2482–2492.
 - (43) Iñiguez, M. E.; Conesa, J. A.; Fullana, A. Microplastics in Spanish Table Salt. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 8620.
 - (44) Gündoğdu, S. Contamination of Table Salts from Turkey with Microplastics. *Food Addit. Contam. Part A* **2018**, 35 (5), 1006–1014.
 - (45) Yang, D.; Shi, H.; Li, L.; Li, J.; Jabeen, K.; Kolandhasamy, P. Microplastic Pollution in Table Salts from China. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49 (22), 13622–13627.
 - (46) Welle, F.; Franz, R. Microplastic in Bottled Natural Mineral Water – Literature Review and Considerations on Exposure and Risk Assessment. *Food Addit. Contam. Part A* **2018**, 35 (12), 2482–2492.
 - (47) McIntyre, A.; Vincent, R. M.; Perkins, A. C.; Spiller, R. C. Effect of Bran, Ispaghula, and Inert Plastic Particles on Gastric Emptying and Small Bowel Transit in Humans: The Role of Physical Factors. *Gut*. **1997**, 40 (2), 223–227.
 - (48) Parker, L. In a First, Microplastics Found in Human Poop. October 2018.
 - (49) Zettler, E. R.; Mincer, T. J.; Amaral-Zettler, L. A. Life in the “Plastisphere”: Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (13), 7137–7146.
 - (50) Waller, C. L.; Griffiths, H. J.; Waluda, C. M.; Thorpe, S. E.; Loaiza, I.; Moreno, B.; Pacherres, C. O.; Hughes, K. A. Microplastics in the Antarctic Marine System: An Emerging Area of Research. *Sci. Total Environ.* **2017**, 598, 220–227.
 - (51) Thompson, R. C.; Moore, C. J.; vom Saal, F. S.; Swan, S. H. Plastics, the Environment and Human Health: Current Consensus and Future Trends. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **2009**, 364 (1526), 2153–2166.

- (52) Hidalgo-Ruz, V.; Gutow, L.; Thompson, R. C.; Thiel, M. Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification. *Sci. Technol.* **2013**, *46*, 3060–3075.
- (53) Eerkes-Medrano, D.; Thompson, R. C.; Aldridge, D. C. Microplastics in Freshwater Systems: A Review of the Emerging Threats, Identification of Knowledge Gaps and Prioritisation of Research Needs. *Water Res.* **2015**, *75*, 63–82.
- (54) Li, J.; Liu, H.; Chen, J. Microplastics in Freshwater Systems: A Review on Occurrence, Environmental Effects, and Methods for Microplastics Detection. *Water Res.* **2018**.
- (55) Lechner, A.; Keckeis, H.; Lumesberger-Loisl, F.; Zens, B.; Krusch, R.; Tritthart, M.; Glas, M.; Schludermann, E. The Danube so Colourful: A Potpourri of Plastic Litter Outnumbers Fish Larvae in Europe's Second Largest River. *Environ. Pollut.* **2014**, *188* (100), 177–181.
- (56) Mani, T.; Hauk, A.; Walter, U.; Burkhardt-Holm, P. Microplastics Profile along the Rhine River. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (December), 1–7.
- (57) Mintenig, S.; Int-Veen, I.; Löder, M.; Gerdts, G. *Mikroplastik in Ausgewählten Kläranlagen Des Oldenburgisch- Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen*; 2014.
- (58) Horton, A. A.; Walton, A.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E.; Svendsen, C. Science of the Total Environment Microplastics in Freshwater and Terrestrial Environments : Evaluating the Current Understanding to Identify the Knowledge Gaps and Future Research Priorities. *Sci. Total Environ.* **2017**, *586*, 127–141.
- (59) Zhang, K.; Shi, H.; Peng, J.; Wang, Y.; Xiong, X.; Wu, C.; Lam, P. K. S. Microplastic Pollution in China's Inland Water Systems: A Review of Findings, Methods, Characteristics, Effects, and Management. *Sci. Total Environ.* **2018**, *630*, 1641–1653.
- (60) Claessens, M.; Meester, S. De; Landuyt, L. Van; Clerck, K. De; Janssen, C. R. Occurrence and Distribution of Microplastics in Marine Sediments along the Belgian Coast. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, *62* (10), 2199–2204.
- (61) Klein, S.; Worch, E.; Knepper, T. P. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (10), 6070–6076.
- (62) Fazey, F. M. C.; Ryan, P. G. Biofouling on Buoyant Marine Plastics: An Experimental Study into the Effect of Size on Surface Longevity. *Environ. Pollut.* **2016**, *210*, 354–360.
- (63) Castañeda, R. A.; Avlijas, S.; Simard, M. A.; Ricciardi, A.; Smith, R. Microplastic Pollution in St. Lawrence River Sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **2014**, *71* (12), 1767–1771.
- (64) Vermaire, J. C.; Pomeroy, C.; Herczegh, S. M.; Haggart, O. Microplastic Abundance and Distribution in the Open Water and Sediment of the Ottawa River, Canada, and Its Tributaries. *Facets* **2017**, *2* (1), 301–314.
- (65) Wang, J.; Peng, J.; Tan, Z.; Gao, Y.; Zhan, Z.; Chen, Q.; Cai, L. Microplastics in the Surface Sediments from the Beijiang River Littoral Zone: Composition, Abundance, Surface Textures and Interaction with Heavy Metals. *Chemosphere* **2017**, *171*, 248–258.
- (66) Yu, X.; Peng, J.; Wang, J.; Wang, K.; Bao, S. Occurrence of Microplastics in the Beach Sand of the Chinese Inner Sea: The Bohai Sea. *Environ. Pollut.* **2016**, *214*, 722–730.
- (67) Nel, H. A.; Dalu, T.; Wasserman, R. J. Sinks and Sources: Assessing Microplastic Abundance in River Sediment and Deposit Feeders in an Austral Temperate Urban River

- System. *Sci. Total Environ.* **2018**, *612*, 950–956.
- (68) Ballent, A.; Corcoran, P. L.; Madden, O.; Helm, P. A.; Longstaffe, F. J. Sources and Sinks of Microplastics in Canadian Lake Ontario Nearshore, Tributary and Beach Sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, *110* (1), 383–395.
- (69) Peng, G.; Xu, P.; Zhu, B.; Bai, M.; Li, D. Microplastics in Freshwater River Sediments in Shanghai, China: A Case Study of Risk Assessment in Mega-Cities. *Environ. Pollut.* **2018**, *234*, 448–456.
- (70) Horton, A. A.; Svendsen, C.; Williams, R. J.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E. Large Microplastic Particles in Sediments of Tributaries of the River Thames, UK – Abundance, Sources and Methods for Effective Quantification. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *114* (1), 218–226.
- (71) Rodrigues, M. O.; Abrantes, N.; Gonçalves, F. J. M.; Nogueira, H.; Marques, J. C.; Gonçalves, A. M. M. Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in Water and Sediments of a Freshwater System (Antuã River, Portugal). *Sci. Total Environ.* **2018**, *633*, 1549–1559.
- (72) Browne, M. A.; Galloway, T. S.; Thompson, R. C. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (April), 3404–3409.
- (73) Peng, G.; Zhu, B.; Yang, D.; Su, L.; Shi, H.; Li, D. Microplastics in Sediments of the Changjiang Estuary, China. *Environ. Pollut.* **2017**, *225*, 283–290.
- (74) Cheung, P. K.; Cheung, L. T. O.; Fok, L. Seasonal Variation in the Abundance of Marine Plastic Debris in the Estuary of a Subtropical Macro-Scale Drainage Basin in South China. *Sci. Total Environ.* **2016**, *562*, 658–665.
- (75) Willis, K. A.; Eriksen, R.; Wilcox, C.; Hardesty, B. D. Microplastic Distribution at Different Sediment Depths in an Urban Estuary. *Front. Mar. Sci.* **2017**, *4* (December), 1–8.
- (76) Kazmiruk, T. N.; Kazmiruk, V. D.; Bendell, L. I. Abundance and Distribution of Microplastics within Surface Sediments of a Key Shellfish Growing Region of Canada. *PLoS One* **2018**, *13* (5), 1–16.
- (77) Leslie, H. A.; Brandsma, S. H.; van Velzen, M. J. M.; Vethaak, A. D. Microplastics En Route: Field Measurements in the Dutch River Delta and Amsterdam Canals, Wastewater Treatment Plants, North Sea Sediments and Biota. *Environ. Int.* **2017**, *101*, 133–142.
- (78) Masura, J.; Baker, J.; Foster, G.; Arthur, C. Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments. *NOAA Tech. Memo.* **2015**, No. July, 39.
- (79) Crawford, C. B.; Quinn, B. Microplastic Collection Techniques. *Microplastic Pollut.* **2017**, 179–202.
- (80) McCormick, A.; Hoellein, T. J.; Mason, S. A.; Schlupe, J.; Kelly, J. J. Microplastic Is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (20), 11863–11871.
- (81) Rech, S.; Macaya-Caquilpán, V.; Pantoja, J. F.; Rivadeneira, M. M.; Jofre Madariaga, D.; Thiel, M. Rivers as a Source of Marine Litter - A Study from the SE Pacific. *Mar. Pollut. Bull.* **2014**, *82* (1–2), 66–75.
- (82) Besley, A.; Vijver, M. G.; Behrens, P.; Bosker, T. A Standardized Method for Sampling

- and Extraction Methods for Quantifying Microplastics in Beach Sand. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *114* (1), 77–83.
- (83) Turra, A.; Manzano, A. B.; Dias, R. J. S.; Mahiques, M. M.; Barbosa, L.; Balthazar-Silva, D.; Moreira, F. T. Three-Dimensional Distribution of Plastic Pellets in Sandy Beaches: Shifting Paradigms. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–7.
- (84) Dris, R.; Imhof, H. K.; Löder, M. G. J.; Gasperi, J.; Laforsch, C.; Tassin, B. *Microplastic Contamination in Freshwater Systems: Methodological Challenges, Occurrence and Sources*; 2018.
- (85) Dris, R.; Gasperi, J.; Rocher, V.; Saad, M.; Renault, N.; Tassin, B. Microplastic Contamination in an Urban Area: A Case Study in Greater Paris. *Environ. Chem.* **2015**, *12* (5), 592–599.
- (86) Crawford, C. B.; Quinn, B. Microplastic Separation Techniques. *Microplastic Pollut.* **2017**, 203–218.
- (87) Crawford, C. B.; Quinn, B. *Microplastic Identification Techniques*; 2017.
- (88) Quinn, B.; Murphy, F.; Ewins, C. Validation of Density Separation for the Rapid Recovery of Microplastics from Sediment. *Anal. Methods* **2017**, *9* (9), 1491–1498.
- (89) Koelmans, A. A.; Besseling, E.; Shim, W. J.; Kiessling, T.; Gutow, L.; Thiel, M. *Marine Anthropogenic Litter*; 2015.
- (90) Imhof, H. K.; Schmid, J.; Niessner, R.; Ivleva, N. P.; Laforsch, C. A Novel, Highly Efficient Method for the Separation and Quantification of Plastic Particles in Sediments of Aquatic Environments. *Limnol. Oceanogr. Methods* **2012**, *10* (July), 524–537.
- (91) Avio, C. G.; Gorbi, S.; Regoli, F. Experimental Development of a New Protocol for Extraction and Characterization of Microplastics in Fish Tissues: First Observations in Commercial Species from Adriatic Sea. *Mar. Environ. Res.* **2015**, *111*, 18–26.
- (92) Cole, M.; Webb, H.; Lindeque, P. K.; Fileman, E. S.; Halsband, C.; Galloway, T. S. Isolation of Microplastics in Biota-Rich Seawater Samples and Marine Organisms. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–8.
- (93) Munno, K.; Helm, P. A.; Jackson, D. A.; Rochman, C.; Sims, A. Impacts of Temperature and Selected Chemical Digestion Methods on Microplastic Particles. *Environ. Toxicol. Chem.* **2018**, *37* (1), 91–98.
- (94) Nuelle, M.-T.; Dekiff, J. H.; Remy, D.; Fries, E. A New Analytical Approach for Monitoring Microplastics in Marine Sediments. *Environ. Pollut.* **2014**, *184*, 161–169.
- (95) Hurley, R. R.; Lusher, A. L.; Olsen, M.; Nizzetto, L. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex ., **2018**.
- (96) Marine & Environmental Research Institute. Guide to Microplastic Identification. **2015**, 1–15.
- (97) Dekiff, J. H.; Remy, D.; Klasmeier, J.; Fries, E. Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in Sediments from Norderney. *Environ. Pollut.* **2014**, *186*, 248–256.
- (98) Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.-T.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2013**, *15* (10), 1949–1956.
- (99) Hendrickson, E.; Minor, E. C.; Schreiner, K. Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR.

- Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (4), 1787–1796.
- (100) Ravit, B.; Cooper, K.; Moreno, G.; Buckley, B.; Yang, I.; Deshpande, A.; Meola, S.; Jones, D.; Hsieh, A. Microplastics in Urban New Jersey Freshwaters: Distribution, Chemical Identification, and Biological Affects. *AIMS Environ. Sci.* **2017**, 4 (6), 809–826.
- (101) K appler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K. J.; Voit, B. Analysis of Environmental Microplastics by Vibrational Microspectroscopy: FTIR, Raman or Both? *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, 408 (29), 8377–8391.
- (102) Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro, A. M. P.; Ribeiro-Claro, P. J. A. Identification of Microplastics Using Raman Spectroscopy: Latest Developments and Future Prospects. *Water Res.* **2018**, 142, 426–440.
- (103) Adventure Scientists. Global Microplastics Initiative <https://www.adventurescientists.org/microplastics.html> (acceso 7 de junio de 2019).
- (104) Barrows, A. P. W.; Cathey, S. E.; Petersen, C. W. Marine Environment Microfiber Contamination: Global Patterns and the Diversity of Microparticle Origins. *Environ. Pollut.* **2018**, 237, 275–284.
- (105) Huanaco, R. Tesis de Maestría en gestión de Recursos Hídrico (en desarrollo), Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2019.
- (106) Tavares Corr ea, C.; Rond n Ramírez, G. Impacto de la Represa de Gallito Ciego en la Estabilidad de Línea de Costa en la Desembocadura del Río Jequetepeque, Perú. *Espac. y Desarro.* **2015**, 101 (27), 79–101.
- (107) Vilchez, M.; Chira, J.; Pari, W.; Villacorta, S.; Fluquer, L. *Estudio Geoambiental de La Cuenca de los Ríos Jequetepeque y Loco de Chaman*; Lima, 2007.
- (108) Corcuera, C. Análisis de la Fertilidad de los Suelos Agrícolas Destinados al Cultivo de Arroz en la Cuenca Baja del Río Jequetepeque, Tesis de Maestría en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 2016.
- (109) Lopez, F.; Girón, E. *Poyecto Pago por Servicios Ambientales Para Generar Una Nueva Dinámica de Desarrollo Rural en los Andes*; 2007.
- (110) Autoridad Nacional del Agua. *Evaluación de Recursos Hídricos en la Cuenca del Río Jequetepeque. Componente II: Aguas Subterráneas*; 2015.
- (111) INEI. *Perú: Crecimiento y Distribución de la Población, 2017. Primeros Resultados*; Lima, Perú, 2018.
- (112) INEI. Población 2000 al 2015. <https://proyectos.inei.gob.pe/web/poblacion/> (acceso 6 de diciembre de 2018).
- (113) Coordinadora Agraria Interinstitucional del Valle Jequetepeque (COAJE). *Plan de Diversificación y Competitividad Productiva del Valle Jequetepeque. Informe Diagnóstico*; 2011.
- (114) Arboleda, J.; Moreno, C.; Ferreyra, J. *Evaluación Hidrológica Estacional a Nivel Nacional Mayo – Agosto 2013*; Lima, Perú, 2013.
- (115) Senamhi. *Monitoreo Hidrológico Año 2017-2018*; Cajamarca, 2018.
- (116) Jahnsen, M. Impacto de la Represa Gallito Ciego en la Pérdida de Tierras de Cultivo por Salinización en la Cuenca Baja del Río Jequetepeque 1980-2003, Tesis de Licenciatura en Geografía y Medio Ambiente, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú,

- 2013.
- (117) Alvitez, C. *Problemática Hídrica En La Cuenca Jequetepeque*; 2018.
- (118) Tantaleán Chávarri, E.; Descalzi Salas, C.; Terán Chavarri, K.; Palomino Albritres, S.; Vera Grados, V. *Plan de Manejo de Residuos Sólidos para el Distrito de Pacasmayo*; 2011.
- (119) Gasperi, J.; Wright, S. L.; Dris, R.; Collard, F.; Mandin, C.; Guerrouache, M.; Langlois, V.; Kelly, F. J.; Tassin, B. Microplastics in Air: Are We Breathing It In? *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2018**, *1* (February), 1–5.
- (120) Takahashi, Y. Infrared and Raman Spectra of Polyethylene and Polyethylene-D4 in the Temperature Region (5–300 K). *Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7836–7840.
- (121) Kida, T.; Hiejima, Y.; Nitta, K.-H. Raman Spectroscopic Study of High-Density Polyethylene during Tensile Deformation. *Int. J. Exp. Spectrosc. Tech.* **2016**, *1* (1), 1–6.
- (122) Gillespie, J. F.; Fordham, J. W. L. Polypropylene. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51* (11), 1365–1368.
- (123) Klisińska-Kopacz, A.; Łydźba-Kopczyńska, B.; Czarnecka, M.; Koźlecki, T.; del Hoyo Mélendez, J.; Mendys, A.; Kłosowska-Klechowska, A.; Obarzanowski, M.; Frączek, P. Raman Spectroscopy as a Powerful Technique for the Identification of Polymers Used in Cast Sculptures from Museum Collections. *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50* (2), 213–221.
- (124) Solodovnichenko, V. S.; Polyboyarov, V. A.; Zhdanok, A. A.; Arbuzov, A. B.; Zapevalova, E. S.; Kryazhev, Y. G.; Likholobov, V. A. Synthesis of Carbon Materials by the Short-Term Mechanochemical Activation of Polyvinyl Chloride. *Procedia Eng.* **2016**, *152*, 747–752.
- (125) Mazilu, M.; De Luca, A. C.; Riches, A.; Herrington, C. S.; Dholakia, K. Optimal Algorithm for Fluorescence Suppression of Modulated Raman Spectroscopy. *Opt. Express* **2010**, *18* (11), 11382.
- (126) Gardner, A. M.; Wright, T. G. Consistent Assignment of the Vibrations of Monosubstituted Benzenes. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (11), 1–18.
- (127) Rebollar, E.; Pérez, S.; Hernández, M.; Domingo, C.; Martín, M.; Ezquerro, T. A.; García-Ruiz, J. P.; Castillejo, M. Physicochemical Modifications Accompanying UV Laser Induced Surface Structures on Poly(Ethylene Terephthalate) and Their Effect on Adhesion of Mesenchymal Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (33), 17551–17559.
- (128) Bistričić, L.; Pucić, I.; Mikac, L.; Slunjski, R.; Jakšić, M.; McGuire, G.; Stanković, A.; Shenderova, O. *Proton Radiation Resistance of Poly(Ethylene Terephthalate)-Nanodiamond-Graphene Nanoplatelet Nanocomposites --Manuscript*; 2019.
- (129) Dybal, J.; Schmidt, P.; Baldrian, J.; Kratochvíl, J. Ordered Structures in Polycarbonate Studied by Infrared and Raman Spectroscopy, Wide-Angle X-Ray Scattering, and Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1998**, *31* (19), 6611–6619.
- (130) Lee, S. N.; Stolarski, V.; Letton, A.; Laane, J. Studies of Bisphenol-A-Polycarbonate Aging by Raman Difference Spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521* (1–3), 19–24.
- (131) Willis, H. A.; Zichy, V. J. I.; Hendra, P. J. The Laser-Raman and Infra-Red Spectra of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymer (Guildf)*. **1969**, *10* (C), 737–746.
- (132) Thomas, K. J.; Sheeba, M.; Nampoori, V. P. N.; Vallabhan, C. P. G.; Radhakrishnan, P. Raman Spectra of Polymethyl Methacrylate Optical Fibres Excited by a 532 Nm Diode Pumped Solid State Laser. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2008**, *10* (5).

- (133) Koenig, J. L.; Boerio, F. J. Raman Scattering and Band Assignments in Polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50* (7), 2823–2829.
- (134) Mihály, J.; Sterkel, S.; Ortner, H. M.; Kocsis, L.; Hajba, L. FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study on Polymer Based High Pressure Digestion Vessels. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79* (3), 497–501.
- (135) Caggiani, M. C.; Cosentino, A.; Mangone, A. Pigments Checker Version 3.0, a Handy Set for Conservation Scientists: A Free Online Raman Spectra Database. *Microchem. J.* **2016**, *129*, 123–132.
- (136) Wang, H.; Wang, C. qing; Fu, J. gang; Gu, G. hua. Flotability and Flotation Separation of Polymer Materials Modulated by Wetting Agents. *Waste Manag.* **2014**, *34* (2), 309–315.
- (137) Wolff, S.; Kerpen, J.; Prediger, J.; Barkmann, L.; Müller, L. Determination of the Microplastics Emission in the Effluent of a Municipal Waste Water Treatment Plant Using Raman Microspectroscopy. *Water Res. X* **2019**, *2*, 100014.
- (138) Karami, A.; Golieskardi, A.; Ho, Y. Bin; Larat, V.; Salamatinia, B. Microplastics in Eviscerated Flesh and Excised Organs of Dried Fish. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–9.
- (139) Lenz, R.; Enders, K.; Stedmon, C. A.; MacKenzie, D. M. A.; Nielsen, T. G. A Critical Assessment of Visual Identification of Marine Microplastic Using Raman Spectroscopy for Analysis Improvement. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *100* (1), 82–91.
- (140) El Peruano. Decreto Supremo que declara el Estado de Emergencia en varios distritos de algunas provincias de los departamentos de Tumbes, Piura, Lambayeque, Cajamarca y La Libertad, por peligro inminente ante inundaciones y movimientos en masa durante el periodo de lluvias 2018 - 2019. <https://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/decreto-supremo-que-declara-el-estado-de-emergencia-en-vario-decreto-supremo-n-027-2019-pcm-1741932-1/> (acceso 21 de julio de 2019).
- (141) El Peruano. Decreto Supremo que declara en Emergencia Sanitaria los departamentos de Piura, Lambayeque, La Libertad, Junín y Lima por el plazo de noventa (90) días calendario. <https://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/decreto-supremo-que-declara-en-emergencia-sanitaria-los-depa-decreto-supremo-n-013-2019-sa-1777514-1/> (acceso 21 de julio de 2019).
- (142) Ogata, Y.; Takada, H.; Mizukawa, K.; Hirai, H.; Iwasa, S.; Endo, S.; Mato, Y.; Saha, M.; Okuda, K.; Nakashima, A.; et al. International Pellet Watch: Global Monitoring of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Coastal Waters. 1. Initial Phase Data on PCBs, DDTs, and HCHs. *Mar. Pollut. Bull.* **2009**, *58* (10), 1437–1446.
- (143) Andrady, A. L.; Pegram, J. E.; Song, Y. Studies on Enhanced Degradable Plastics. II. Weathering of Enhanced Photodegradable Polyethylenes under Marine and Freshwater Floating Exposure. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1993**, *1* (2), 117–126.

