

DOI: 10.24850/j-tyca-14-03-10

Notas

**Revisión de métodos de muestreo, detección,
caracterización de microplásticos y control de calidad
en columna de agua y sedimentos**

**Microplastics in water and sediments: Sampling,
detection, characterization methods & quality control-
A review**

Andrea Arredondo-Navarro¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4118-5588>

Deborah Xanat Flores-Cervantes², ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0417-9808>

¹Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México, andrea.arredondono@udlap.mx

²Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Universidad de las Américas Puebla, Puebla, México, deborah.flores@udlap.mx

Autora para correspondencia: Andrea Arredondo-Navarro, andrea.arredondono@udlap.mx



Resumen

Los microplásticos (MPs) ya se consideran como contaminantes emergentes debido a que se encuentran en todos los cuerpos de agua que se han analizado y a que pueden tener efectos adversos en la salud humana. Estimar la cantidad y el tipo de MPs en aguas superficiales es relevante para poder entender la problemática. Sin embargo, aún no se tiene una metodología establecida para la determinación cuantitativa y cualitativa de estos contaminantes en medios acuáticos y por esta falta de estandarización la comparación entre artículos se vuelve complicada. Una metodología estándar podría hacer que futuras investigaciones se enfoquen a la resolución del problema. La presente revisión expone ventajas y limitantes de los diferentes métodos de muestro, detección y caracterización de MPs en agua y sedimentos, con el fin de que futuras investigaciones experimentales de microplásticos puedan utilizar los métodos expuestos en la literatura de manera informada.

Palabras clave: microplásticos, metodología, comparación, contaminantes emergentes.

Abstract

Microplastics (MPs) are already considered emerging pollutants because they are found in every analyzed waterbody and because they can have adverse effects on human health. Estimating the amount and type of MPs in surface waters is relevant to understand the problem. However, there is still no established methodology for the quantitative and qualitative determination of these pollutants in aquatic environments, and because of this lack of standardization, the comparison between articles becomes



complicated. A standard methodology could allow future research to focus on solving the problem. This review presents the advantages and limitations of the different methods for sampling, detection, and characterization of PMs in water and sediments, so that future experimental investigations of microplastics can use the methods presented in the literature in an informed manner.

Keywords: Microplastics, methodology, comparison, emerging pollutants.

Recibido: 23/03/2021

Aceptado: 24/12/2021

Introducción

La incorporación de los plásticos en los años de 1950 fue un parteaguas en la historia del ser humano. Al ser un material liviano, versátil, resistente al oxígeno y humedad, y de bajo costo, el plástico es muy práctico para reemplazar otros materiales de empaque (Andrady, 2011). Actualmente se sintetizan más de 5 300 tipos de polímeros, de los cuales terminan generándose aproximadamente 300 millones de toneladas de residuos anuales y solo 14 % son reciclados (ONU, 2020). De los plásticos restantes (86 %), se estima que entre una y tres millones de toneladas ingresan a los océanos al año debido a malas prácticas de gestión de

residuos, vertidos ilegales, turismo, escorrentía y otras fuentes (Zhang *et al.*, 2020b) Según el Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF, 2019), para 2030 esta cifra incrementará hasta nueve millones de toneladas.

Debido a que los plásticos no son productos biodegradables se convierten en microplásticos (MPs; 1-5 000 m en su dimensión más larga) con el tiempo y la exposición al medio ambiente. Los MPs generados de esta manera se denominan MPs secundarios y son los más abundantes en los cuerpos de agua. También existen los MPs que son fabricados intencionalmente para aplicaciones específicas, como las microperlas utilizadas en exfoliantes o detergentes, y se les llama MPs primarios (Lambert, 2018; Wessel, Lockridge, Battiste, & Cebrian, 2016). Los MPs se comienzan a considerar contaminantes emergentes, pues se han encontrado en todos los cuerpos de agua (Ambrosini *et al.*, 2019). Son de gran interés debido a que se ha demostrado que pueden tener efectos en la salud de la fauna y flora, presentan un potencial de transferencia trófica y se consideran un riesgo potencial para la salud humana (Zhang *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2020b).

Actualmente se busca conocer la manera en que se transportan en ríos u otros medios, para estimar cuánto y cómo los MPs llegan a cuerpos de agua de relevancia económica, social y ecológica, como lagos, ríos y océanos, y poder proponer medidas de remediación y/o mitigación (Ambrosini *et al.*, 2019; Lambert, 2018; Liu, Wang, Wei, Song, & Li, 2019).

Los investigadores que buscan realizar dichas modelaciones se han enfrentado a que las investigaciones de detección y caracterización de MPs no cuentan con estándares en sus mediciones. Esto genera que la

comparación entre artículos o el uso de la información se vuelva complicado y a veces imposible (Correia-Prata, Da-Costa, Duarte, & Rocha-Santos, 2019). Existen diversos artículos internacionalmente que muestran resultados de detección y caracterización de MPs, pero pocos son representativos y reproducibles. De ahora en adelante, para llevar a cabo investigaciones robustas y que funcionen como base para modelar MPs y remediar cuerpos de agua, se debe tomar en cuenta la metodología a seguir.

La presente revisión pretende presentar y comparar diferentes técnicas de muestreo, separación, detección y/o caracterización de MPs en cuerpos de agua y sedimentos, además de señalar procedimientos clave de control de calidad en cada paso.

Toma de muestras

La toma de muestras es la primera parte de la sección experimental de un trabajo, por lo que debe llevarse a cabo de manera que la muestra resulte representativa del cuerpo de agua de interés. El muestreo de MPs ha sido un tema de interés, pues los polímeros tienen diferentes tamaños, formas y densidades, por lo que no se muestrea lo mismo con un equipo que con otro, así como no se encuentran los mismos MPs a diferentes profundidades de una columna de agua. A continuación se hablará de los

métodos encontrados en la literatura de muestreo de MPs en agua y sedimentos.

Sedimentos

En sedimentos se realizan por lo general los tipos de muestreo que se describen a continuación.

Muestreo deliberado (crítico o por juicio)

Son métodos que se aplican en la mayoría de las investigaciones (Zhang *et al.*, 2020a) Se llevan a cabo eligiendo directamente los MPs de muestras ambientales. Este tipo de método es adecuado para la recolección de MPs de 1 a 6 mm (Karlsson *et al.*, 2017). Las herramientas comúnmente utilizadas son muestreador de caja, pala de acero o dragas “Van Veen” (Rocha-Santos & Duarte, 2015).

Esta manera de muestrear tiene las ventajas de que es simple, rápida, y que las herramientas pueden utilizarse en muchas condiciones ambientales (lluvia, corrientes, etc.); pero sus desventajas son la subjetividad del reconocimiento visual humano, el limitado rango de

muestreo, la alta probabilidad de perder parte de la muestra y que se trata de una muestra perturbada por el movimiento generado con la herramienta (Zhang *et al.*, 2020a)

Muestreo global

Son métodos menos comunes para muestrear sedimentos, ya que se conserva toda la muestra. Son adecuados cuando el reconocimiento de MPs a simple vista es complicado (Dümichen, Braun, Bannick, Jekel, & Senz, 2015; Gong & Xie, 2020; Zhang *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2020b) Para este tipo de muestreo se utilizan herramientas más sofisticadas, como perforadoras o saca-testigos.

Las ventajas de este tipo de muestro son que permite relacionar la concentración de MPs con eventos en el tiempo, como la implementación de normativa u otros (Stock, Kochleus, Bänsch-Baltruschat, Brennholt, & Reifferscheid, 2019); que se trata de una muestra no perturbada, y que no hay pérdida de sedimentos al muestrear, lo cual permite que se establezca el volumen muestreado en la minuta para futura reproducibilidad del método. Las desventajas principales de estas muestras son que las herramientas que se requieren son más costosas que las utilizadas para un muestreo deliberado y que normalmente contienen materiales no deseados, lo cual aumenta la carga de trabajo (Wang & Wang, 2018).

Algunos autores han propuesto herramientas novedosas que permiten realizar muestreos globales, pero que resultan costosos y poco prácticos para monitoreo regular; Mani, Primpke y Lorenz (2019) utilizaron una campana de buceo para minimizar la perturbación de la muestra, y Frei *et al.* (2019) recogieron sedimentos mediante extracción de núcleos por congelación.

Control de calidad en muestro de sedimentos

Hay factores que es importante considerar al realizar la estrategia de muestreo, ya que la distribución de MPs es irregular y es influenciada por lo siguiente: las propiedades del polímero y sus aditivos, las del cuerpo de agua y las condiciones ambientales fluctuantes estacionales (olas, viento, deposición de materiales fluviales). La concentración de MPs también puede variar por zona (actividades industriales a lo largo del río o cuerpo de agua) y por la profundidad de muestreo, pues se ha observado que hay concentraciones mayores (transectos) que pueden generar una sobre o subestimación de los polímeros (Adomat & Grischek, 2021; Correia-Prata *et al.*, 2019; Hanvey *et al.*, 2017).

Estándares que especifiquen el número de réplicas a realizar, la profundidad, puntos específicos de muestro y el volumen de muestra a analizar no han sido establecidos y por lo tanto pocos estudios proporcionan esta información. De acuerdo con Correia-Prata *et al.* (2019) es necesario definir la profundidad de muestreo en sedimentos,

ya que en los primeros 5 cm la concentración de MPs es mayor que en capas más profundas. El número de réplicas se debe definir, pues la recolección de una muestra puntual no es representativa de todo un cuerpo de agua debido a que las matrices de sedimentos están influenciadas por los factores mencionados anteriormente (Adomat & Grischek, 2021). Besley Vijver, Behrens y Bosker (2016) recomiendan tomar 11 muestras por cada 100 metros en la playa (debe estandarizarse para otros cuerpos de agua) y según la MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (2013), el muestreo debe realizarse aguas arriba para facilitar la interpretación de datos. El volumen de muestreo también depende del objetivo de la investigación y del mínimo requerido para un análisis posterior en el laboratorio (Adomat & Grischek, 2021; Koelmans *et al.*, 2019).

Las unidades en las que se reporta la concentración de MPs en sedimentos varían en cada estudio, pero podrían ser comparables si datos como la profundidad de muestreo, la densidad y el peso seco del sedimento se reportan en cada análisis hasta que se defina una métrica estándar (Adomat & Grischek, 2021; Van Cauwenberghe, Devriese, Robbens, & Janssen, 2015).

Columna de agua

En agua se realizan generalmente los siguientes tipos de muestreos.



Método de muestra concentrada

Son métodos en los que se filtran y/o tamizan muestras en el sitio de interés, reteniendo los MPs para un análisis posterior (Gong & Xie, 2020). Dicho tipo de muestreo es el más utilizado en la toma de muestras en columna de agua (Correia-Prata *et al.*, 2019).

Las herramientas para realizar este tipo de muestreo por lo común son redes de arrastre mediante embarcación, compuestas por un marco rígido que mantiene una apertura de red rectangular o circular en la superficie, y en el extremo un recolector donde se concentra la muestra. La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA, por sus siglas en inglés) apoya esta metodología y proporciona orientación a través de su manual de métodos (Masura, Baker, Foster, Arthur, & Herring, 2015). Los tipos de red se distinguen entre sí por la profundidad a la cual muestrean y su tamaño. A todas se les puede colocar el tamaño de apertura de red deseado, pero los proveedores por lo general manejan tamaños estándar. Las redes mencionadas se dividen en las siguientes subtipos y sus características.

Redes de arrastre

- Redes de pesca de plancton: red básica que maneja un tamaño de apertura de poro de 100 a 500 m, y puede ocuparse para aguas superficiales a diferentes profundidades (Boyle & Ömerci, 2020).
- Red de manta: red más pequeña y manejable para muestrear MPs en los primeros centímetros de la columna de agua gracias a los flotadores entre los que se encuentra el marco de red. También maneja un tamaño de apertura de poro de 100 a 500 m (Gong & Xie, 2020).
- Red de Neutson: red que puede utilizarse durante tormentas y para aguas cercanas a la superficie, comúnmente utilizada en ambientes marinos. Permite el muestreo de profundidades distintas (Correia-Prata *et al.*, 2019).
- Red Bongo: red ideal para aguas de nivel medio. Consiste en una estructura con un doble aro que permite obtener dos muestras en cada muestreo. De esta manera se obtienen las muestras por duplicado o se puede muestrear con dos redes de plancton de diferente tamaño (Gong & Xie, 2020).

Todas las redes descritas presentan diversas ventajas: pueden muestrear grandes volúmenes de agua haciendo que la muestra sea representativa; las profundidades de muestreo se pueden ajustar para así especificar en la metodología este dato omitido en muchos estudios, y se concentra la muestra reduciendo el costo de transporte en grandes contenedores.

También presentan desventajas en común: requieren de un medio de transporte acuático (bote); cuando se utilizan tamaños más pequeños de apertura de malla ($< 300 \text{ m}$), las redes presentan atascamiento y cuando se utilizan mayores, la cuantificación de MPs puede ser subestimada. Actualmente, el tamaño de apertura de red más común tiene un diámetro de 300 m (Correia-Prata *et al.*, 2019; Gong & Xie, 2020; Li, Liu, & Chen, 2017).

Bombas para la reducción de la muestra *in situ* acopladas con filtros o tamices

Las bombas centrífugas, de teflón o de tornillo excéntrico se han utilizado para muestrear MPs en determinadas profundidades del agua para alimentar tamices en cascada o de acero (Stock *et al.*, 2019).

Tienen la ventaja de que pueden ser construidas de distintos materiales; permiten tomar muestras desde la superficie hasta profundidades de 6 a 100 metros. La cantidad de MPs obtenidos con este método puede ser determinada a partir de la elección del tamaño de apertura de los tamices y/o filtros acoplados (Correia-Prata *et al.*, 2019).

Algunos autores como Correia-Prata *et al.* (2019) no recomiendan su uso, ya que pueden contaminar la muestra. Sedlak, Sutton, Box, Sun y Lin (2017) la recomiendan para muestrear MPs menores a 300 m, pues es el límite de detección en redes de arrastre. Por ejemplo, Enders, Lenz,

Stedmon y Nielsen (2015) detectaron MPs marinos de hasta 10 μm bombeando agua subterránea desde una profundidad de tres metros con una bomba que no contaminaba la muestra por ser de titanio y acero inoxidable. Tampoco existe aún una estandarización de tiempos de muestreo con bombas, ya que pueden trabajar durante horas en un mismo punto de muestreo o durante minutos en diferentes estaciones (Correia-Prata *et al.*, 2019).

Muestras globales

Con este tipo de muestreo pueden recolectarse todos los tamaños de MPs, pero la muestra es de volumen pequeño, por lo que se puede afectar la representatividad de la misma (Wang & Wang, 2018). La herramienta utilizada para realizar las muestras globales de agua se comenta a continuación.

Envases de almacenamiento

Normalmente se utilizan envases de vidrio (para evitar contaminación de la muestra) que se transportan al laboratorio para su análisis posterior. Sus ventajas son que puede lograr representatividad (dependiendo de



factores como volumen, tamaño de MPs, etc.) y es más económico debido al equipo sencillo que se utiliza (Wang & Wang, 2018).

La desventaja principal es que los envases de vidrio no pueden procesar volúmenes grandes que aseguren la calidad de la muestra, por lo que se han encontrado variaciones en este método. Dicha desventaja puede ser vencida definiendo un volumen mínimo de muestra (Correia-Prata *et al.*, 2019) obtenido a partir del análisis de qué tanto cambia la muestra a diferentes volúmenes y establecer el ideal. Este muestreo se recomienda para MPs < 100 m (Koelmans *et al.*, 2019; Wang & Wang, 2018).

Control de calidad en muestreo de la columna de agua

Para las muestras concentradas es importante incluir un medidor de flujo que estime el volumen de agua filtrada; en el caso de las redes, la cantidad de flujo se puede calcular con el tamaño de la apertura neta y la longitud del transecto, que a su vez puede calcularse como la distancia entre los puntos inicial y final (Eriksen *et al.*, 2018). Todavía no hay una estandarización en cuanto al volumen de agua que debe ser muestreado, pero toda investigación debe reportarlo (Cutroneo *et al.*, 2020). Koelmans *et al.* (2019) proponen un volumen mínimo de 500 litros para agua superficial muestreada con redes (MPs > 300 m). También proponen que para MPs < 100-300 m se requieren volúmenes de muestra mucho menores (Cabernard, Roscher, Lorenz, Gerdt, & Pimpke, 2018).

Según Sedlak *et al.* (2017), conviene combinar los métodos o usar unos sobre otros, dependiendo del tamaño de MPs a estudiar. Los autores, por ejemplo, realizaron arrastres con redes de manta para el muestreo de MPs > 355 μ m. Para MPs de 20 μ m a 5 mm utilizaron una bomba diseñada y construida especialmente, que incluye un filtro para capturar partículas de un volumen de 10 litros de agua superficial. Para los nano-plásticos (NPs; < 1 μ m) llenaron un frasco de vidrio de 1 litro con agua superficial en cada sitio. Este procedimiento puede modificarse si el laboratorio analítico determina que se requiere una muestra más grande para identificar MPs. Esta división les permitió ser más exactos en sus estimaciones.

Durante el muestreo, las fuentes potenciales de contaminación pueden ser la ropa, el equipo que está en contacto con la muestra (contenedor, pintura del contenedor) y los dispositivos utilizados para mover la muestra de los recolectores a los envases de almacenamiento. Por esto se recomienda utilizar ropa 100 % de algodón, guantes de nitrilo o de látex, y que los instrumentos de laboratorio no sean de plástico (preferentemente de vidrio o metal). También es importante el prelavado de los utensilios y equipo de laboratorio con agua destilada o prefiltrada, solución de 70 % etanol (Cutroneo *et al.*, 2020). Para minimizar errores, se recomienda tener un blanco de procedimiento (agua pura) y un blanco enriquecido (agua pura con una cantidad conocida de MPs) (Mai, Bao, Shi, Wong, & Zeng, 2017).

Para que el método de muestro pueda ser reproducible es indispensable reportar todo lo realizado, como la profundidad a la cual se

muestrea, la velocidad y duración del arrastre, y todos los parámetros elegidos (Fok, Ling-Lam, Li, & Xu, 2019).

Separación de MPs de la muestra

Las muestras tomadas en campo para la identificación de MPs contienen partículas naturales orgánicas e inorgánicas que deben ser removidas para para un análisis posterior (Peller, Nelson, Babu, Iceman, & Kostelnik, 2020; Yang, Zhang, Kang, Wang, & Wu, 2021).

Antes de la separación o identificación en sedimentos es deseable realizar un secado para facilitar las técnicas posteriores y reportar los resultados en peso seco, pues la humedad varía entre distintos sedimentos. Se han utilizado diversos métodos de secado, pero el secado con horno es el más común, sencillo y rápido (Adomat & Grischek, 2021). Las principales técnicas de separación se dividen en las que se indican a continuación.

Filtración o tamizado

En el tamizado y la filtración se pasan las muestras de sedimento por tamices o filtros de diferentes tamaños. El material de los tamices



normalmente es de acero inoxidable o cobre, y el de los filtros es fibra de vidrio, nitrato de celulosa, policarbonato o nylon (algunos autores no recomiendan esta última por posible contaminación). El diámetro de poro del filtro es mucho menor que el usado en el tamiz (0.22-20 μm) (Bretas, Mendoza-Roca, & Bes-Piá, 2020; Cutroneo *et al.*, 2020; Fok *et al.*, 2019).

El tamizado normalmente se realiza previo a otros métodos de separación y la filtración se realiza después. Hacer filtración sin haber llevado a cabo alguna separación por densidad o digestión puede generar la saturación del filtro (Kang, Ji, Zhao, & Wei, 2020). Ambos métodos pueden ir de la mano (Gong & Xie, 2020).

Los tamaños de malla del tamiz se eligen de acuerdo con el rango de tamaño de los MP a recolectar y por lo general están en el rango de 38-4 750 μm (Bretas *et al.*, 2020; Wang & Wang, 2018). Clasificar a los MPs por tamaño es relevante, ya que dicho parámetro está relacionado con el comportamiento de su migración en el ambiente y determina la facilidad de entrada de MPs en organismos (Li, Busquets, & Campos, 2019). Aún no existe un estándar en los tamaños de tamices, pero algunos estudios han utilizado un tamiz de 500 μm para obtener fracciones de tamaño mayor y menor a 500 μm , lo que es razonable, pues los MPs > 500 μm pueden identificarse visualmente (Hidalgo-Ruz, Guttow, Thompson, & Thiel, 2012; Mai *et al.*, 2017).

La técnica de tamizado en seco para MPs en sedimentos está limitado por el grosor del mismo; entre más fino el sedimento más aglomeración presentará. Por esto, el tamizado en seco se recomienda para tamaños de partícula de 40 a 125 μm ; para tamaños menores se

sugiere realizar un tamizado húmedo (Adomat & Grischek, 2021; Retsch, 2015).

Técnica química/bioquímica: métodos de digestión

La necesidad de digestión está relacionada con la cantidad de materia orgánica que presente la muestra; hasta ahora es utilizado mayormente para sedimentos marinos o para muestras biológicas, pero algunos autores lo recomiendan para cualquier muestra. El objetivo principal de la digestión es remover el material orgánico mientras los MPs son los menos afectados (Kang *et al.*, 2020). Es altamente recomendable remover la materia orgánica cuando se hará un análisis visual (puede confundirse con MPs) (Gong & Xie, 2020; Masura *et al.*, 2015). Los métodos más comunes de digestión son los de oxidación, añadiendo compuestos ácidos, alcalinos y/o enzimáticos.

La digestión por oxidación ha sido estudiada por muchos autores, que han variado la concentración y tiempo de exposición de los oxidantes. El oxidante que ha demostrado mayor eficiencia es el H_2O_2 (Bretas *et al.*, 2020). Nuelle, Dekiff, Remy y Fries (2014) reportaron en su investigación que las soluciones de 30 a 35 % H_2O_2 presentaron una mayor remoción de materia orgánica en muestras de sedimentos que las soluciones de NaOH (20, 30, 40 y 50 %) y HCl (20 %), pero tuvieron efectos en el color y tamaño de los MPs. Una modificación que se ha explorado para disminuir

los tiempos de reacción y realizar el experimento a temperatura ambiente es llevar a cabo, como lo recomienda la NOAA, una reacción de Fenton, que consiste en mezclar H_2O_2 y un catalizador (Fe (II)) (Adomat & Grischek, 2021; Babuponnusami & Muthukumar, 2013; Masura *et al.*, 2015).

La digestión ácida tiene diferentes efectos dependiendo del tipo de MP. Algunos estudios que han analizado el uso de HNO_3 descubrieron que es más eficiente removiendo el material orgánico que otros ácidos, pero que disuelve polímeros como el poliestireno (PS) y el polietileno (PE) (Claessens, Van Cauwenberghe, Vandeghehuchte, & Janssen, 2013; Stock *et al.*, 2019). El ácido menos recomendado es el HCl, ya que no remueve toda la materia orgánica (Stock *et al.*, 2019; Strungaru, Jijie, Nicoara, Plavan, & Faggio, 2019).

La digestión alcalina afecta otro tipo de MPs, por ejemplo, el policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET) y el policloruro de vinilo (PVC) se desintegraron utilizando 10 M de NaOH (Stock *et al.*, 2019). El uso de KOH muestra ser prometedor, ya que Kühn *et al.* (2017) descubrieron que solo afecta al acetato de celulosa (CA) y a otros plásticos “biodegradables”.

La degradación enzimática es eficiente para degradar materia orgánica sin afectar los polímeros, pero es costosa, y por sí sola se ha utilizado solo en muestras de sedimento o biota. Algunas enzimas utilizadas son celulasa, lipasa, proteasa y quitinasa, pero la que presentó eficiencias de hasta 97 % es la proteinasa-k (Bretas *et al.*, 2020; Cutroneo *et al.*, 2020; Pico, Alfarhan, & Barcelo, 2019). Sus desventajas principales son que tarda mucho tiempo en digerir las muestras y que requiere

condiciones específicas para mantener las enzimas (Adomat & Grischek, 2021).

Técnica física: separaciones por medio de densidad

La densidad específica de los polímeros varía de modo considerable (0.8-1.6 g/cm³), sin tomar en cuenta aditivos o contaminantes adsorbidos. Debido a que los sedimentos tienen densidades de aproximadamente 2.65 g/cm³, la diferencia puede utilizarse para que los MPs ligeros se separen del sedimento con ayuda de un compuesto más denso (Bretas *et al.*, 2020; Stock *et al.*, 2019; Wang & Wang, 2018). Sin importar la sal usada, la muestra seca debe mezclarse con la solución, dejarse reposar y, por último, los MPs que quedan flotando son separados por medio de filtración, ya sea con vacío o presión normal (Cutroneo *et al.*, 2020; Mai *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2020a). El método de separación por densidad se aplica por lo común después de alguna digestión para remover la materia orgánica (Pico *et al.*, 2019).

Un submétodo desarrollado a partir del principio de separación por densidad es la elutriación, que se basa en el uso de un flujo ascendente de gas o líquido dentro de una columna (Kang *et al.*, 2020). Algunos autores sugieren colocar arriba de la columna tamices que permitan separar los MPs de acuerdo con su tamaño (Kedzierski *et al.*, 2018; Ruggero, Gori, & Lubello, 2020). La elutriación resulta ser

económicamente atractiva y eficiente, ya que alcanza porcentajes de recuperación de 93 a 98 %. Su única desventaja es que lleva mucho tiempo en realizarse (Claessens *et al.*, 2013). El separador de plástico-sedimentos de Munich (MPSS) utiliza un sistema parecido y también presenta recuperaciones del 100 y 95.5 % para MPs de tamaños de 1-5 mm y < 1 mm, respectivamente (Correia-Prata *et al.*, 2019; Imhof, Schmid, Niessner, Ivleva, & Laforsch 2012; Stock *et al.*, 2019).

Existen diversas sales utilizadas para la separación por densidad. La NOAA recomienda usar el NaCl (Masura *et al.*, 2015; MSFD Technical Subgroup on Marine Litter, 2013) debido a que es económica y amigable con el medio ambiente, pero su baja densidad (1.2 g/cm^3) puede generar una subestimación de MPs, ya que no separa polímeros de alta densidad (PVC o PET) o polímeros que contengan aditivos (Gong & Xie, 2020; Stock *et al.*, 2019).

Otros autores han preferido utilizar NaI o ZnCl_2 en sus investigaciones, pues su densidad es mayor (1.6 g/cm^3) y puede separar polímeros que contengan aditivos (Bretas *et al.*, 2020; Gong & Xie, 2020; Rocha-Santos & Duarte, 2015). El uso de ZnCl_2 tiene las siguientes ventajas: presenta porcentajes de recuperación de hasta 99 %; es económico (Fok *et al.*, 2019; Stock *et al.*, 2019), y la muestra solo necesita un lavado, mientras que con NaCl requiere de tres (Correia-Prata *et al.*, 2019). Su desventaja principal es que es dañino para el medio ambiente y corrosivo (Fok *et al.*, 2019; Stock *et al.*, 2019). El uso de NaI tiene las ventajas principales de que tiene un porcentaje de recuperación del 91 % (Fok *et al.*, 2019), la necesidad de solo un lavado, que recupera fibras oleofóbicas, su bajo impacto al medio ambiente y que puede

reutilizarse hasta diez veces. Sus desventajas son que resulta muy costoso y reacciona con los filtros de celulosa, volviéndolos negros y dificultando la identificación visual. Autores como Correia-Prata *et al.* (2019) y Fok *et al.* (2019) establecieron que es una sal ideal para la separación por densidad.

Finalmente, Frias, Pagter, Nash y O'Connor (2018) recomiendan el tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en el proyecto de monitoreo de MPs en sedimentos "BASEMAN", ya que alcanza una densidad de hasta 1.4 g/cm^3 , no es costoso y no daña el medio ambiente.

Por otro lado, algunos autores recomiendan una técnica de separación de dos pasos, donde se utiliza primero una sal de baja densidad y posteriormente una sal más densa. Esta técnica puede disminuir la cantidad utilizada de sal dañina (Fok *et al.*, 2019; Fu & Wang, 2019).

Control de calidad en separación

Al examinar las muestras tomadas *in situ* en el laboratorio, algunos autores evitan la contaminación a través del uso de una campana de flujo laminar o con una campana extractora (Adomat & Grischek, 2021; Stock *et al.*, 2019; Wang, Yuan, Chen, & Wang, 2018). Para corregir la muestra por contaminación, se recomiendan blancos de análisis cerca del área donde se analizan las muestras de MPs y son estudiados de la misma

manera (Koelmans *et al.*, 2019). Al realizarse todos los pasos para identificación de MPs, es probable que también haya pérdida de partículas, por lo que para establecer el porcentaje de recuperación de MPs, Hermsen, Mintenig, Besseling y Koelmans (2018) recomiendan un control positivo. La limpieza profunda de los materiales y el laboratorio es indispensable, así como reportar la frecuencia en la que se realiza y los detalles de las soluciones utilizadas para el aseo (Adomat & Grischek, 2021).

Para la separación utilizando filtros o tamices hay factores que deben tomarse en cuenta: la forma de los MPs, por ejemplo, las microfibras tienen una alta relación longitud/ancho, por lo que se pueden retener horizontalmente en el tamiz o pasar longitudinalmente (Bretas *et al.*, 2020; Michielssen, Michielssen, Ji, & Duhaime, 2016); la presencia de sólidos particulados que puede bloquear el filtro reduciendo la eficiencia del proceso (Wang & Wang, 2018).

En la fase final del filtrado, los filtros se enjuagan con agua ultrapura para evitar la formación de cristales de sal en los filtros secos, las soluciones restantes en el filtro se pueden eliminar en un horno o secador, o a temperatura ambiente. La temperatura debe elegirse con un análisis previo, ya que algunos plásticos se funden a temperaturas mayores a 100 °C (Cutroneo *et al.*, 2020).

En la separación por digestión se deben considerar factores como la resistencia de los polímeros del estudio a las digestiones propuestas; la forma de los MPs, ya que las partículas con un gran área superficial tienden a flotar con sales de baja densidad y las de fibras o pequeños MPs (200-400 m) no flotan fácilmente (Kang *et al.*, 2020); la cantidad de

materia orgánica en la muestra, y la temperatura de la reacción (Bretas *et al.*, 2020; Correia-Prata *et al.*, 2019). También se recomienda el tratamiento con distintos degradantes y el análisis de la materia orgánica, pues por ejemplo las reacciones ácidas y de Fenton degradan mejor contaminantes orgánicos que interfieren con las señales infrarrojo o Raman; las reacciones alcalinas degradan mejor proteínas, grasas o ceras; y la degradación enzimática es más eficiente en la degradación de biopelículas y material orgánico (Mai *et al.*, 2017; Masura *et al.*, 2015; Lee & Chae, 2020). Es importante resaltar que no se han estudiado los efectos de los compuestos de digestión en los químicos orgánicos que puedan estar afiliados a los MPs (aditivos o material adsorbido) (Mai *et al.*, 2017).

Detección y/o caracterización

Métodos visuales

A través de los métodos visuales, los MPs son identificadas ópticamente, y se separan con pinzas u otros utensilios (Rocha-Santos & Duarte, 2015). El método es simple y económico, pero es subjetivo, y se ha probado en diferentes investigaciones que a menor tamaño del MPs más falsos positivos se cometen (Yang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2020a).

El método visual permite la clasificación de MPs por tamaño, color y forma, posibilitando la inferencia sobre su origen. Algunos autores proponen que los MPs transparentes derivan de plásticos de un solo uso o empaques, y los azules se relacionan con la acuicultura o actividades pesqueras (Fok *et al.*, 2019). Por esta razón, se recomienda mejorar el método para futuras investigaciones y acompañarlo con caracterización química (Bretas *et al.*, 2020; Correia-Prata *et al.*, 2019; Gong & Xie, 2020). Los equipos más utilizados en los métodos visuales son los que mencionan en los siguientes apartados.

Microscopios ópticos

Estos instrumentos son apropiados para muestras de gran volumen, sobre todo cuando no se dispone de equipos analíticos (Wang & Wang, 2018). Se han utilizado distintos tipos de microscopios para el análisis de MPs, pero los más comunes alrededor del mundo son los estéreo-microscopios o de disección (magnificación de 10-40 X) (Yang *et al.*, 2021). El menor tamaño de partícula que detecta este tipo de microscopio es de 100 μ m (Hanvey *et al.*, 2017).

Para optimizar el método visual se han utilizado tintes que ayudan a diferenciar los polímeros de otros materiales, el rojo Nilo (NR) se adsorbe en la superficie del polímero y es identificado través de microscopía de fluorescencia. Este colorante ha demostrado ser el más eficiente para teñir MPs $> 20 \mu$ m (Bretas *et al.*, 2020), pero tiene

desventajas como la tinción de materiales naturales y el pobre teñido del policloruro de vinilo (PVC) y el poliacetato (PA) (Shim, Song, Hong, & Jang, 2016). También se han aplicado pruebas de fusión (aguja caliente), en las que los MPs se confirman al fundirse (Bretas *et al.*, 2020; Fok *et al.*, 2019); este método puede causar daño al polímero y no se recomienda para MPs < 1 mm (Kang *et al.*, 2020). Estas mejoras son prometedoras, económicas y son una buena herramienta para estandarizar los métodos visuales.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La diferencia principal entre este tipo de microscopía y la tradicional es que la SEM utiliza un haz de electrones en vez de uno de luz para ampliar la imagen (Wang & Wang, 2018). El SEM tiene una mayor resolución que los microscopios tradicionales, por lo que sus resultados son más precisos y puede detectar MPs hasta de 1 m (Wang, Wagner, Ghosal, Bedi, & Wall, 2017). Lo que más distingue al método es que permite conocer la morfología de las partículas y también la meteorización mediante la observación de grietas (Bretas *et al.*, 2020; Wang & Wang, 2018; Zhung, *et al.*, 2016).

También existen modificaciones del método (SEM), como el SEM, junto con una espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDS), que ayuda a diferenciar de manera más sencilla material natural de los MPs a través de imágenes y análisis elemental (Wang & Wang, 2018).



A pesar de ser un método exitoso en la identificación y caracterización de la superficie de los MPs, la preparación de la muestra requiere de mucho tiempo y esfuerzo, por lo que no es viable usarlo en un gran número de muestras (Wang & Wang, 2018), además de que al igual que los microscopios tradicionales, el SEM no tiene la capacidad de identificar el tipo de polímero, con excepción del PVC (que contiene cloro) (Elkhatib & Oyanedel-Craver, 2020; Silva *et al.*, 2018).

Métodos de espectroscopía vibratoria

Existen dos métodos que se utilizan mayormente para detección y/o caracterización de MPs. K  ppler *et al.* (2016) recomiendan complementar las dos técnicas para mejores resultados. Ambas presentan las ventajas de que no son destructivas, son precisas y pueden usarse como complementarias de métodos visuales.

Espectroscopía de transmisión de infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se basa en el fenómeno del cambio de momento dipolar, a partir de energía aplicada al sistema (luz infrarroja), que da como respuesta un porcentaje de absorbancia a distintas longitudes de onda (espectro), que se caracteriza dependiendo de los grupos funcionales encontrados. Este método tiene dos maneras de identificar MPs: con la configuración de transmitancia o la de reflectancia (Bretas *et al.*, 2020).

La identificación con FTIR no es afectada por el tamaño de MP, forma, etcétera. Tiene la ventaja de ser capaz de identificar los MPs sin que el resultado sea afectado por fluorescencia. No solo provee la información del tipo de MP, sino que también detecta la meteorización del material (importante para la modelación) (Gong & Xie, 2020; K  ppler *et al.*, 2016).

Sus limitaciones son que identifica MPs > 500 m, que se debe analizar una partícula a la vez (tardado), y los resultados pueden ser afectados por la presencia de CO₂ y H₂O (Zhang *et al.*, 2020a).

Se han realizado modificaciones a la configuración de reflectancia, como la FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), técnica más sensible que mejora la información sobre MPs irregulares, y en contraste con el FTIR también se puede aplicar a muestras gruesas u opacas (Shim *et al.*, 2016), pero en la cual los MPs corren el riesgo de adherirse al cristal y requiere de mucho tiempo para llevarse a cabo. Se recomienda su uso

solo para MPs > 300 m (Bretas *et al.*, 2020; Gong & Xie, 2020). Otra modificación es la micro-FTIR, que genera un mapa de alta resolución de la muestra sin necesidad de preselección (MPs de hasta 20 m), su desventaja es que se trata de una técnica más tardada y no automatizable; Imhof *et al.* (2016) solo pudieron analizar 1.6 % de un filtro, utilizando este método. Este inconveniente puede superarse usando FTIR con un detector de matriz de plano focal (FPA) (Joachim-Löder, Kuczera, Mintenig, Lorenz, & Gerdt, 2015; Käßler *et al.*, 2016).

Aunque aún no se ha estudiado profundamente, se espera un futuro prometedor para la configuración de transmitancia en el análisis de MPs en filtro; las partículas investigadas deben ser delgadas (< 100 m) para evitar la absorción total en el espectro FTIR, pero mayores a cinco micras para que tengan absorbancia suficiente (Joachim-Löder *et al.*, 2015).

Espectroscopía Raman

El método de espectroscopía Raman está basado en el fenómeno de la polarizabilidad de los enlaces químicos de las moléculas en las partículas, causada por la aplicación de energía externa (luz monocromática). Esto genera como respuesta un porcentaje de intensidad de luz emitida a distintas frecuencias y se le conoce como espectro molecular (Correia-Prata *et al.*, 2019). Dicho espectro permite conocer la estructura química de los componentes en la muestra (Araujo, Nolasco, Ribeiro, & Ribeiro-Claro, 2018).



Este método permite obtener información de grupos funcionales no polares adsorbidos en la superficie del MP y la morfología microscópica local (Zhang *et al.*, 2020a). Además, las técnicas Raman tienen menor interferencia con el agua que los métodos FTIR (Araujo *et al.*, 2018).

Las desventajas principales de la técnica Raman son que tarda mucho tiempo en procesar imágenes (más que FTIR); que es propenso a la interferencia por fluorescencia y puede calentar la muestra debido al láser utilizado como fuente de luz, ocasionando una emisión de fondo y a veces la degradación del MP (Araujo *et al.*, 2018); y el equipo Raman es hasta cinco veces más caro que uno FTIR (Mai *et al.*, 2017). Los tiempos de análisis pueden ser drásticamente reducidos utilizando algún programa, como el que emplearon Frère *et al.* (2016).

El método Raman tradicional se utilizó en las primeras investigaciones de detección de MPs. Sin embargo, en investigaciones más recientes, la técnica micro-Raman (m-Raman) ha sido más usada debido a su alto rendimiento para detectar MPs pequeños. Käßler *et al.* (2016) demostraron que en comparación con la micro-FTIR, la micro-Raman tuvo una mejor detección de MPs de 5 a 20 m. Algunos autores establecen que alcanza a detectar polímeros de hasta 1 m (Li *et al.*, 2017). Esto es valioso, pues es posible que los MPs < 40 m representan más del 60 % de MPs del océano (Enders *et al.*, 2015).

La espectroscopía vibratoria está limitada por su alto costo, disponibilidad de equipo, tiempo y esfuerzo requeridos en análisis y procesamiento de muestras, tratamiento de datos complejos, necesidad de personal capacitado y detección limitada, en especial en MPs contaminados. La preselección visual de partículas se emplea a menudo

para reducir estos problemas prácticos, pero puede inducir sesgos (*bias*) (Correia-Prata *et al.*, 2019; Rocha-Santos & Duarte, 2015)

Métodos termoanalíticos

Se basan en la relación entre las propiedades físicas y la temperatura de los MPs bajo condiciones controladas. Se utiliza el termograma obtenido para identificar los componentes de los MPs (Zhang *et al.*, 2020a) .

Pirólisis-cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Py-GC/MS)

El objetivo de este método es determinar la composición química de los MPs a través de su descomposición térmica (pirólisis). El gas formado se separa en una columna de cromatografía y se compara el espectro térmico obtenido con espectros de referencia (Zhang *et al.*, 2020a).

Sus ventajas principales son que puede analizar el tipo de polímero y los aditivos plásticos orgánicos en una sola ejecución (Nuelle *et al.*, 2014); que es adecuado para el análisis cuantitativo de un solo tipo de MPs (Li *et al.*, 2019); la no necesidad un pretratamiento de la muestra, y

su independencia de la forma del MP o la presencia de contaminantes orgánicos.

Sus desventajas principales son que es destructiva; no proporciona información sobre el tamaño o forma; diferentes polímeros producen productos de descomposición similares y eso puede generar errores (Dümichen *et al.*, 2015; Shim *et al.*, 2016); no puede identificar fibras sintéticas debido a su baja masa y poca sensibilidad de los iones indicadores; el equipo solo puede analizar < 5 mg por experimento, y el tamaño de los MPs que puede identificar está limitado a 100-1 500 m (Peñalver, Arroyo-Manzanares, López-García, & Hernández-Córdoba, 2019). Otros inconvenientes encontrados son que el equipo requiere de mantenimiento constante, ya que los restos provenientes de la degradación del MP pueden condensarse en el capilar entre la cámara de pirólisis y el GC, contaminando la muestra; los resultados de análisis son dependientes del tamaño y la pureza del MP; y no detecta aditivos inorgánicos o polímeros con subunidades polares (Lee & Chae, 2020; Li *et al.*, 2019; Strungaru *et al.*, 2019).

Se han realizado modificaciones de este método, como la termoextracción y desorción junto con cromatografía de gases y espectroscopía de masas (TED-GC-MS), en el que se combina un análisis termogravimétrico (TGA), donde los productos volátiles generados se concentran adsorbiéndose en fibras analizados posteriormente por desorción térmica en GC-MS. Las ventajas de este método sobre la Py-GC-MS son que el tamaño de las muestras puede ser más grande (100 mg) (Boyle & Örmeci, 2020); permite la identificación y cuantificación de polímeros en muestras ambientales sin preselección, ya que es

independiente de la pureza del MP, y evita problemas de obstrucción que se presentan en la Py-GC-MS (Correia-Prata *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Peñalver *et al.*, 2019).

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

El principio de este método es que al cambiar de fase sólida a líquida o a gas, el material absorbe calor y genera un pico endotérmico a una temperatura específica que permite la identificación química y la determinación de la masa de las partículas de un polímero específico (Zhang *et al.*, 2020a). Esta técnica requiere usar polímeros de referencia para la identificación y correspondencia de una muestra con MP.

La ventaja principal de este método es que es simple y rápido, pero también es destructivo, y se ha demostrado que el tamaño del MP incide en el rendimiento cualitativo y cuantitativo de las señales DSC (Rodríguez-Chialanza, Sierra, Pérez-Prada, & Fornaro, 2018).

Majewsky, Bitter, Eiche y Horn (2016) realizaron una variación al DSC; análisis termogravimétrico acoplado a la calorimetría de barrido diferencial (TGA-DSC). Descubrieron que el método muestra ventajas de ambas técnicas térmicas, pues se opera de manera sencilla, es rentable y puede dar información relacionada con otras impurezas de la muestra. Las desventajas son que presenta dependencia del tamaño y forma del

MP; es destructiva; puede haber superposición en el cambio de fase que genera; que no se puedan identificar polímeros como PVC, PE, PA y PET.

Algunos autores consideran que los métodos vibratorios y térmicos, al dar información valiosa, pero diferente, pueden ser complementarios o elegirse de acuerdo con el objetivo de la investigación. Para el modelado y los balances de masa y su monitoreo, las técnicas térmicas son más adecuadas; mientras que para la identificación y detección de MPs más pequeños, los métodos vibratorios resultan mejores (Primpke, Fischer, Lorenz, Gerdt, & Scholz-Böttcher, 2020).

Las técnicas presentadas son utilizadas ampliamente, pero aún presentan limitaciones; solo se pueden emplear para pocos parámetros; en el caso de muestras complejas y/o con bajo contenido de MPs, la fiabilidad de los datos obtenidos es baja. Por tanto, el desarrollo de métodos analíticos multiparamétricos con sustratos complejos y muestras con baja concentración de MPs tendría aplicaciones más amplias. Además, se requieren métodos de detección más rápidos. Por esto, los autores consideran necesario mejorar y desarrollar métodos o equipo novedosos (Correia-Prata *et al.*, 2019; Lambert, 2018; Zhang *et al.*, 2020a).

Control de calidad métodos de espectroscopía vibratoria y térmicos

La MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (2013) recomienda someter al menos el 10 % de los MPs de 100-500 μ m muestreados y todas las



partículas sospechosas de serlo de 20-200 m a este tipo de análisis. Se puede necesitar más del 10 % para partículas más grandes debido a la variabilidad en la identificación visual (Correia-Prata *et al.*, 2019). Si se separa con filtración, aunque el tiempo de medida sea largo, Koelmans *et al.* (2019) recomiendan analizar al menos el 25 % del filtro.

Como ya se mencionó, muchos autores recomiendan combinar los métodos vibratorios y térmicos con los visuales para reducir costos y aumentar la confiabilidad del estudio. Otro aspecto que comentan Ribeiro-Claro, Nolasco y Araujo (2017) es la urgencia de incluir MPs de referencia no típicos (MPs de PTARs o que tengan desgaste).

Algunas buenas prácticas se han probado para reducir los problemas de fluorescencia y señales débiles en la espectroscopía Raman. Para minimizar la primera, una digestión adecuada es esencial para la remoción de orgánicos que promuevan la fluorescencia. A veces incluso con la digestión quedan restos de agentes colorantes; una solución propuesta para estos casos es realizar un fotoblanqueo a la muestra, colocándola bajo el láser hasta que se degrade el agente fluorescente, pero no es adecuada para muestras propensas a fotodegradarse o a la pirólisis, y no siempre funciona (Araujo *et al.*, 2018). Otra fuente de fluorescencia puede ser el filtro utilizado con el equipo, por ejemplo, Ossman *et al.* (2017) analizaron algunos filtros comerciales y tres diseñados por ellos, y descubrieron que el filtro de membrana de policarbonato recubierto de aluminio (hecho por ellos) fue el que menor fluorescencia emitía en el análisis de muestras con MPs; es importante resaltar que cualquier filtro de bajo fondo Raman es más costoso (siete veces o más) que los tradicionales. Para mejorar la señal, algunos autores

han propuesto emplear detectores mejorados en el espectrofotómetro Raman; por ejemplo, cambiar el comúnmente utilizado dispositivo de carga acoplada (CCD) por un dispositivo de carga acoplada multiplicadora de electrones (EM-CCD), que permite que el detector supere el límite de ruido de lectura, por lo que este tipo de detectores permitirá realizar las muestras en menor tiempo (Araujo *et al.*, 2018; HORIBA, 2021).

Conclusiones

Se concluye que a pesar del gran avance que se está llevando a cabo en materia de muestreo, separación e identificación de MPs, aún falta mucho por cubrir. La falta de estandarización en los métodos genera que estudios alrededor del mundo no puedan ser comparables ni utilizados para modelación. Una modelación para estimar los flujos de entrada salida y transformación es urgente para poder atacar la problemática de raíz, e implementar normativas y medidas de remediación adecuadas.

También se puede concluir que es importante delimitar las investigaciones a cierto rango de tamaño y tipos de MPs para realizar investigaciones más valiosas y específicas. Por esto se muestra en la Figura 1 un resumen del tamaño de MPs adecuado para los tipos de muestreo y detección y/o caracterización.

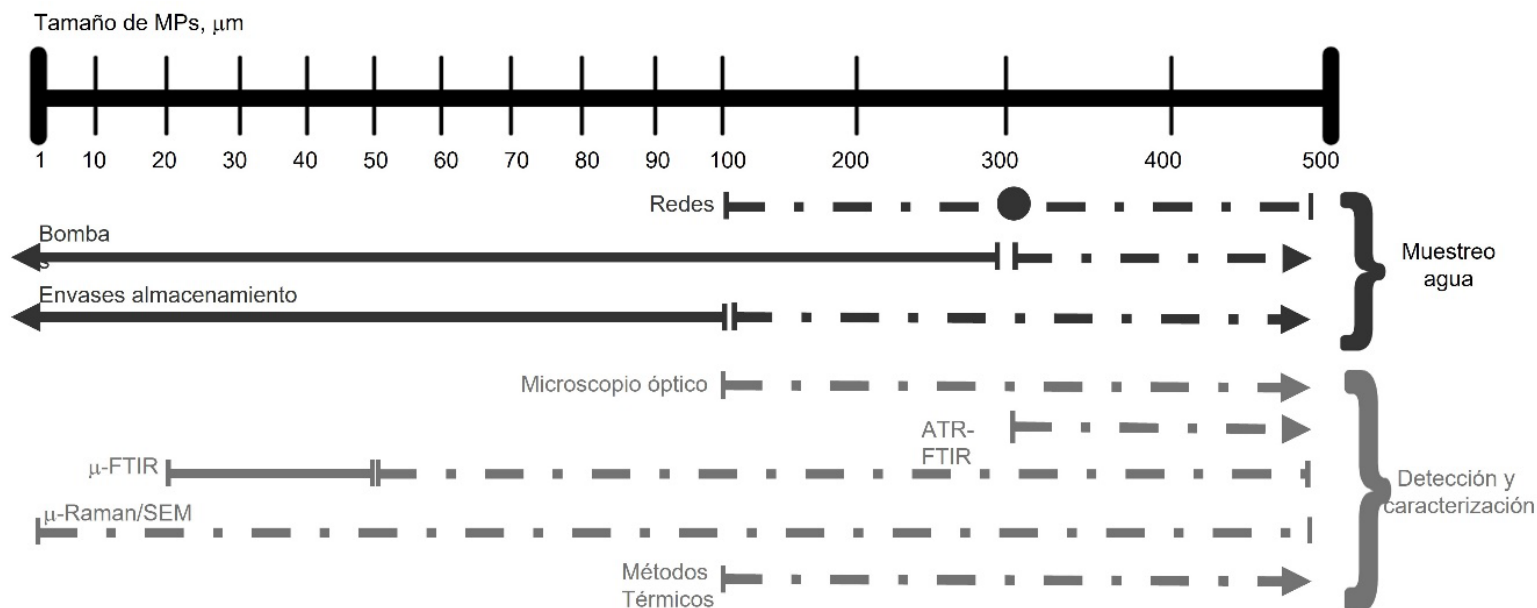


Figura 1. Tamaños de MPs relacionados que aplican a cierto tipo de muestreos, detección y caracterización. Las líneas punteadas representan la capacidad, mientras las líneas rectas representan la recomendación de uso conforme lo revisado.

Referencias

- Adomat, Y., & Grischek, T. (2021). Sampling and processing methods of microplastics in rivers. *Science of the Total Environment*, 758. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143691
- Ambrosini, R., Azzoni, R. S., Pittino, F., Diolaiuti, G., Franzetti, A., & Parolini, M. (2019). First evidence of microplastic contamination in the supraglacial debris. *Environmental Pollution*, 253, 297-301. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.07.005.
- Andrady, A. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030



- Araujo, C., Nolasco, M., Ribeiro, A., & Ribeiro-Claro, P. (2018). Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. *Water Research*, 142, 426-440. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2013). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. DOI:10.1016/j.jece.2013.10.011
- Besley, A., Vijver, M., Behrens, P., & Bosker, T. (2016). A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 77-83. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055
- Boyle, K., & Örmeci, B. (2020). Microplastics and nanoplastics in the freshwater and terrestrial environment: A review. *Water (Switzerland)*, 12(9). DOI: 10.3390/w12092633
- Bretas, A., Mendoza-Roca, J., & Bes-Piá, A. (2020). Wastewater treatment plant as microplastics release source – Quantification and identification techniques. *Journal of Environmental Management*, 255. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109739
- Cabernard, L., Roscher, L., Lorenz, C., Gerdts, G., & Pimpke, S. (2018). Comparison of Raman and Fourier transform infrared spectroscopy for the quantification of microplastics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 52, 13279-13288. DOI: 10.1021/acs.est.8b03438

- Claessens, M., Van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M., & Janssen, C. (2013). New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1-2), 227-233. DOI:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
- Correia-Prata, J., Da-Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150-159. DOI:10.1016/j.trac.2018.10.029
- Cutroneo, L., Reboa, A., Besio, G., Borgongno, F., Canesi, L., Canuto, S., Dara, M., Enrile, F., Forioso, I., Greco, G., Lenoble, V., Malatesta, A., Mounier, S., Petrillo, M., Rovetta, R., Stocchino, A., Vagge, G., & Capello, M. (2020). Microplastics in seawater: Sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 8938-8952. DOI: 10.1007/s11356-020
- Dümichen, E., Braun, U., Bannick, C., Jekel, M., & Senz, R. (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*, 85, 451-457. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.002.
- Elkhatib, D., & Oyanedel-Craver, V. (2020). A critical review of extraction and identification methods of microplastics in wastewater and drinking water. *Environmental Science y Technology*, 54(12), 7037-7049. DOI: 10.1021/acs.est.9b06672

- Enders, K., Lenz, R., Stedmon, C., & Nielsen, T. (2015). Abundance, size and polymer composition of marine microplastics $\geq 10 \mu\text{m}$ in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 70-81. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.027
- Eriksen, M., Liboiron, M., Kiessling, T., Charron, L., Alling, A., Lebreton, L., Richards, H., Roth, B., Ory, N.O., Hidalgo-Ruz, V., Meerhoff, E., Box, C., Cummins, A., & Thiel, M. (2018). Microplastic sampling with the AVANI trawl compared to two neuston trawls in the Bay of Bengal and South Pacific. *Environmental Pollution*, 232, 430-439. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.09.05
- Fok, L., Ling-Lam, T., Li, H., & Xu, X. (2019). A meta-analysis of methodologies adopted by microplastic studies in China. *Science of the Total Environment*, 718. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135371
- Frei, S., Piehl, S., Gilfedder, B., Löder, M., Krutzke, J., Wilhelm, L., & Laforsch, C. (2019). Occurrence of microplastics in the hyporheic zone of rivers. *Scientific Reports*, 9. DOI: 10.1038/s41598-019-51741-5
- Frère, L., Paul-Pont, I., Moreau, J., Soudant, P., Lambert, C., Huvet, A., & Rinnert, E. (2016). A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 461-468. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.051
- Frias, J., Pagter, E., Nash, R., & O'Connor, I. (2018). Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. *JPI-Oceans BASEMAN Project*. DOI: 10.13140/RG.2.2.36256.89601/1

- Fu, Z., & Wang, J. (2019). Current practices and future perspectives of microplastic pollution in freshwater ecosystems in China. *Science of the Total Environment*, 691, 697-712. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.167
- Gong, J., & Xie, P. (2020). Research progress in sources, analytical methods, eco-environmental effects, and control measures of microplastics. *Chemosphere*, 254. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126790
- Hanvey, J., Lewis, P., Lavers, J., Crosbie, N., Pozo, K., & Clarke, B. (2017). A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 1369-1383. DOI: 10.1039/C6AY02707E
- Hermesen, E., Mintenig, S., Besseling, E., & Koelmans, A. (2018). Quality criteria for the analysis of microplastic in biota samples: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 52(18), 10230-10240. DOI: 10.1021/acs.est.8b01611
- Hidalgo-Ruz, V., Guttow, L., Thompson, R., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3060-3075. DOI: 10.1021/es2031505
- HORIBA. (2021). *What is an EMCCD detector?* Recuperado de https://www.horiba.com/en_en/technology/measurement-and-control-techniques/spectroscopy/detectors/what-is-an-emccd-detector/
- Imhof, H., Laforsch, C., Wiesheu, A., Schmid, J., Anger, P., Niessner, R., & Ivleva, N. (2016). Pigments and plastic in limnetic ecosystems: A qualitative and quantitative study on microparticles of different size classes. *Water Research*, 98, 64-74. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.015

- Imhof, H., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N., & Laforsch, C. (2012). A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediment of aquatic environments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(7), 524-537. DOI: 10.4319/lom.2012.10.524
- Joachim-Löder, M., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., & Gerdt, G. (2015). Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environmental Chemistry*, 12(5), 563-581. DOI: 10.1071/EN14205
- Kang, P., Ji, B., Zhao, Y., & Wei, T. (2020). How can we trace microplastics in wastewater treatment plants: A review of the current knowledge on their analysis approaches. *Science of the Total Environment*, 745. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140943
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K., & Voit, B. (2016). Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 408(29), 8377-8391. DOI: 10.1007/s00216-016-9956-3
- Karlsson, T., Vethaak, A., Almroth, B., Ariese, F., Van Velzen, M., & Leslie, H. (2017). Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Methods development and microplastic accumulation. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1-2), 403-408. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.081

- Kedzierski, M., Le-Tilly, V., Bourseau, P., César, G., Sire, O., & Bruzard, S. (2018). Microplastics elutriation system Part B: Insight of the next generation. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 9-17. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.011
- Koelmans, A., Mohamed-Nor, N., Hermesen, E., Kooi, M., Menteing, S., & De-France, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, 155, 410-422. DOI:10.1016/j.watres.2019.02.054
- Kühn, S., Van Werven, B., Van Oyen, A., Meijboom, A., Bravo-Rebolledo, E., & Van Franeker, J. (2017). The use of potassium hydroxide (KOH) solution as a suitable approach to isolate plastics ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 115(1-2), 86-90. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.034
- Lambert, S. (2018). *Freshwater microplastics: Emerging environmental contaminants?* DOI: 10.1007/978-3-319-61615-5
- Lee, J., & Chae, K. (2020). A systematic protocol of microplastics analysis from their identification to quantification in water environment: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 124049. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124049
- Li, C., Busquets, R., & Campos, L. (2019). Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. *Science of the Total Environment*, 707. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135578

- Li, J., Liu, H., & Chen, J. (2017). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research*, 137, 362-374. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056
- Liu, K., Wang, X., Wei, N., Song, Z., & Li, D. (2019). Accurate quantification and transport estimation of suspended atmospheric microplastics in megacities: Implications for human health. *Environmental International*, 132. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105127
- Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., Wong, C., & Zeng, E. (2017). A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11319-11332. DOI: 10.1007/s11356-018-1692-0
- Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., & Horn, H. (2016). Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of Total Environment*, 568, 507-511. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.017
- Mani, T., Primpke, S., & Lorenz, C. (2019). Microplastic pollution in benthic midstream sediments of the Rhine River. *Environmental Science & Technology*, 53(10), 6053-6062. DOI: 10.1021/acs.est.9b01363
- Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., & Herring, C. (2015). Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. *NOAA Technical Memorandum NOS-ORYR-48*. Washington, DC, USA: National Oceanic and Atmospheric Administration.

- Michielssen, M., Michielssen, E., Ji, N., & Duhaime, M. (2016). Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1064-1073. DOI: 10.1039/c6ew00207b
- MSFD Technical Subgroup on Marine Litter. (2013). *Guidance on Monitoring of Marine Litter In European Seas: A guidance document within the Common Implementation Strategy for the Marine Strategy Framework Directive*. DOI: 10.2788/99475
- Nuelle, M., Dekiff, J., Remy, D., & Fries, E. (2014). A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*, 184, 161-169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027
- ONU, Organización de las Naciones Unidas. (2020). *Reciclaje de plástico: el sector está listo para un nuevo impulso*. Recuperado de <https://www.unep.org/es>
- Ossman, B., Sarau, G., Schmitt, S., Holtmannspötter, H., Christiansen, S., & Dicke, W. (2017). Development of an optimal filter substrate for the identification of small microplastic particles in food by micro-Raman spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(16), 4099-4109. DOI: 10.1007/s00216-017-0358-y4099-4109.
- Peller, J., Nelson, C., Babu, B., Iceman, C., & Kostelnik, E. (2020). A review of microplastics in freshwater environments: Locations, methods, and pollution loads. In: Ahuja, S., & Loganathan, L. *Contaminants in Our Water: Identification and Remediation Methods* (pp. 65-90). Washington, DC, USA: American Chemical Society. DOI: 10.1021/bk-2020-1352

- Ribeiro-Claro, P., Nolasco, M., & Araujo, C. (2017). Characterization of microplastics by Raman spectroscopy. In: Rocha-Santos, T., & Duarte, A. (eds.), *Characterization and analysis of microplastics*. Vol. 75 (pp. 119-151). DOI: 10.1016/bs.coac.2016.10.001
- Peñalver, R., Arroyo-Manzanares, N., López-García, I., & Hernández-Córdoba, M. (2019). An overview of microplastics characterization by thermal analysis. *Chemosphere*, 242. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125170
- Pico, Y., Alfathan, A., & Barcelo, D. (2019). Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation. *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 409-425. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.022
- Primpke, S., Fischer, M., Lorenz, C., Gerdt, G., & Scholz-Böttcher, B. (2020). Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412, 8283-8298. DOI: 10.1007/s00216-020-02979-w
- Retsch. (2015). *Sieve analysis taking a close look at quality: An expert guide to particle size analysis*. Haan, Germany: Retsch.
- Rocha-Santos, T., & Duarte, A. C. (2015). A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 65, 47-53. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.011

- Rodríguez-Chialanza, M., Sierra, I., Pérez-Prada, A., & Fornaro, L. (2018). Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry. *Environmental Science Pollution Research International*, 25(17), 16767-16775. DOI: 10.1007/s11356-018-1846-0.
- Ruggero, F., Gori, R., & Lubello, C. (2020). Methodologies for microplastics recovery and identification in heterogeneous solid matrices: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 739-748. DOI: 10.1007/s10924-019-01644-3
- Sedlak, M., Sutton, R., Box, C., Sun, J., & Lin, D. (2017). *Sampling and analysis plan for microplastic monitoring in San Francisco Bay and adjacent national marine sanctuaries*. SFEI Aquatic Science Center, Recuperado de <http://hdl.handle.net/11329/1310>
- Shim, W. J., Song, Y. K., Hong, S. H., & Jang, M. (2016). Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 469-476. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.049
- Silva, A., Bastos, A., Justino, C., Da-Costa, J., Duarte, A., & Rocha-Santos, T. (2018). Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017, 1-19. DOI: 10.1016/j.aca.2018.02.043
- Stock, F., Kochleus, C., Bänisch-Baltruschat, B., Brennholt, N., & Reifferscheid, G. (2019). Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 84-92. DOI: 10.1016/j.trac.2019.01.014

- Strungaru, S., Jijie, R., Nicoara, M., Plavan, G., & Faggio, C. (2019). Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: Abundance, toxicological impact and quantification methodology. *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 116-128. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.025
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Robbins, J., & Janssen, C. (2015). Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*, 111, 5-17. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007
- Wang, W., & Wang, J. (2018). Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 108, 195-201. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.0
- Wang, W., Yuan, W., Chen, Y., & Wang, J. (2018). Microplastics in surface waters of Dongting Lake and Hong Lake, China. *Science of the Total Environment*, 633, 539-545. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.211
- Wang, Z., Wagner, J., Ghosal, S., Bedi, G., & Wall, S. (2017). SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of the Total Environment*, 616-626. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.047
- Wessel, C. C., Lockridge, G. R., Battiste, D., & Cebrian, J. (2016). Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 178-183. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.002

- WWF, World Wildlife Fund. (2019). *Solving plastic pollution through accountability*. Gland, Switzerland: Dalberg/World Wildlife Fund.
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources. *Science of the Total Environment*, 754. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141948
- Zhang, B., Chen, L., Chao, J., Yang, X., & Wang, Q. (2020a). Research progress of microplastics in freshwater sediments in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 31046-31060. DOI: 10.1007/s11356-020-09473-x
- Zhang, Y., Kang, S., Allen, S., Deonie, A., Gao, T., & Sillanpää, M. (2020b). Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 203. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103118
- Zhung, K., Su, J., Xiong, X., Wu, X., Wu, C., & Liu, J. (2016). Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China. *Environmental Pollution*, 219, 450-455. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.048