



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología

Contaminación por microplásticos y metales en sedimentos
costeros
de Playa Miramar, Tamaulipas, en el noroeste del Golfo de México

TESIS

Que para obtener el grado académico de:
Maestra en Ciencias

Presenta
Lic. Edith Xiadani Castro Zárate

TUTOR PRINCIPAL

Dr. John Selvamony Armstrong Altrin Sam
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM

COMITÉ TUTOR

Dra. María Adela Monreal Gómez
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM

Dr. Antonio Zoilo Márquez García
Universidad Nacional Metropolitana

Dr. Alfonso Vázquez Botello
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM

Dr. Madhavaraju Jayagopal
Instituto de Geología UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE GENERAL

I. GENERALIDADES	8
INTRODUCCIÓN	8
JUSTIFICACIÓN	9
HIPÓTESIS	10
OBJETIVOS	10
OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS PARTICULARES	10
ANTECEDENTES	11
II. MARCO TEÓRICO	12
GRANULOMETRÍA	12
MEDIA (M_z)	12
DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ_1)	12
ASIMETRÍA (S_k)	13
CURTOSIS (K_G)	14
GEOQUÍMICA	14
CONTAMINACIÓN POR METALES EN EL SEDIMENTO	14
FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO	15
ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN	16
GUÍA CANADIENSE DE CALIDAD DEL SEDIMENTO	16
MICROPLÁSTICOS	18
CONTEXTO GENERAL Y DEFINICIÓN	18
SEDIMENTOS Y MICROPLÁSTICOS; INTERACCIONES COMO CONTAMINANTE Y RELACIÓN CON METALES.	20
IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS	22
MICROTEXTURAS SUPERFICIALES EN MICROPLÁSTICOS	23
COMPOSICIÓN ELEMENTAL SUPERFICIAL DE MICROPLÁSTICOS	26
III. ÁREA DE ESTUDIO	28
LOCALIZACIÓN	28
CLIMA	30
VIENTOS	30
GEOLOGÍA	30
TOPOGRAFÍA Y BATIMETRÍA	31
GRANULOMETRÍA	32
HIDROGRAFÍA	32
MAREA Y OLEAJE	32
CORRIENTES	33
IV. METODOLOGÍA	36
MUESTREO	36
SECADO Y ALMACENAMIENTO	36
ANÁLISIS DE GRANULOMETRÍA	36
COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DEL SEDIMENTO	37
CÁLCULO DE ÍNDICES DE CALIDAD DEL SEDIMENTO	38
MICROPLÁSTICOS	39
EXTRACCIÓN DE MICROPLÁSTICOS DEL SEDIMENTO	39
CLASIFICACIÓN MORFOLÓGICA Y CONTEO DE LOS MICROPLÁSTICOS	40
IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS	41



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES (MICROTEXTURAS)	42
ANÁLISIS DE METALES EN MICROPLÁSTICOS	45
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
GRANULOMETRÍA	47
GEOQUÍMICA	50
ÍNDICES DE CALIDAD DEL SEDIMENTO	53
FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO	53
ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN	55
CEQG Y MERMQ	57
MICROPLÁSTICOS	59
SEPARACIÓN, ABUNDANCIA Y CLASIFICACIÓN.	59
IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS	63
CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES	75
METALES EN MICROPLÁSTICOS	83
COMPARACIÓN DE OTROS RESULTADOS CON LOS DE ESTA INVESTIGACIÓN	90
VII CONCLUSIONES	91
IX. REFERENCIAS	92
ANEXOS	98
ANEXO 1. COORDENADAS DE LOS PUNTOS DE MUESTREO	98
ANEXO 2. MAREA	98
ANEXO 3. GRANULOMETRÍA	99
ANEXO 4. GEOQUÍMICA	99
ANEXO 5. MICROPLÁSTICOS	103
PROTOCOLO DE PREVENCIÓN DE CONTAMINACIÓN CON MICROPLÁSTICOS EN EL LABORATORIO (CRAWFORD & QUINN, 2017)	103
EXPLORACIÓN PRELIMINAR	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Rangos de clasificación del sedimento para M_z	12
Tabla 2.2	Rango de clasificación del sedimento para la desviación estándar σ_I	13
Tabla 2.3	Rangos de clasificación de sedimento para asimetría S_k .	13
Tabla 2.4	Rangos de clasificación de sedimento para curtosis gráfica K_G	14
Tabla 2.5	Categorías de clasificación del factor de enriquecimiento	15
Tabla 2.6	Categorías de clasificación del índice de geoacumulación	16
Tabla 2.7	Valores de referencia de calidad de sedimentos	17
Tabla 2.8	Categorías de clasificación de CEQG y BEDS	17
Tabla 2.9	Categorías de clasificación del cociente promedio ERM	18
Tabla 2.10	Tipos de plástico que se encuentran en ambientes marinos, densidad, porcentajes de producción y ejemplos	19
Tabla 4.1	Ecuaciones y parámetros del programa GRADISTAT 8.0 Grain Size Analysis Program	37
Tabla 4.2	Ecuaciones y parámetros de Índices de Calidad del Sedimento	38
Tabla 4.3	Base de datos de librerías de referencia interna del equipo Nicolet is50R	42
Tabla 5.1	Parámetros texturales de cada muestra de la zona de estudio	47
Tabla 5.2	Concentración de elementos mayores en sedimentos de Playa Miramar	50
Tabla 5.3	Concentración de elementos trazas en sedimentos de Playa Miramar	51
Tabla 5.4	Concentración de elementos REE en sedimentos de Playa Miramar	52
Tabla 5.5	Valores de Factor de Enriquecimiento en sedimentos de Playa Miramar	54
Tabla 5.6	Valores de Índice de Geoac. (I_{geo}) en sedimentos de Playa Miramar	55
Tabla 5.7	Valores de CEQG y mERMQ en sedimentos de Playa Miramar	57
Tabla 5.8	Abundancia de los microplásticos en sedimentos de Playa Miramar	60
Tabla 5.9	Polímeros identificados en la zona de estudio	64
Tabla 5.10	Frecuencia de observaciones de microtexturas según su clasificación	75
Tabla 5.11	Índices de contaminación calculados para metales en microplásticos	84
Tabla 5.12	Comparación mundial de resultados de análisis en sedimentos.	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Tamaño de partícula	20
Figura 2.2	Espectros FTIR de polímeros de referencia para análisis de microplásticos	23
Figura 2.3	Diagrama ilustrativo de SEM	24
Figura 3.1	Mapa de la zona de estudio y puntos de muestreo	29
Figura 3.2	Mapa de la geología del área de estudio y sus alrededores	31
Figura 3.3	Batimetría del Golfo de México y Mar Caribe	31
Figura 3.4	Esquema de circulación superficial del Mar Intra-Americano	34
Figura 3.5	Corriente superficial en la plataforma del Golfo de México	35
Figura 4.1	Espectros FTIR de muestras mezcladas de PET, PE, PP, PVC y NY	42
Figura 4.2	Servicio Académico de Microscopia Electrónica de Barrido del ICMYL	43
Figura 4.3	Clasificación de microtexturas	44
Figura 4.4	SEM-EDS del LUP-LANGEM	46
Figura 5.1	Estadística promedio de la granulometría de la zona de estudio	48
Figura 5.2	Graficas de distribución, y acumulativa, del sedimento en unidades phi	49
Figura 5.3	Diagramas Grava-Arena-Lodo, y Arena-Limo-Arcilla	49
Figura 5.4	Diagrama normalizado para elementos traza en Playa Mirama	52
Figura 5.5	Diagrama normalizado para tierras raras en Playa Miramar	53
Figura 5.6	Microplásticos recuperados mediante separación por densidad	61
Figura 5.7	Espectros del análisis FTIR en microplásticos	66
Figura 5.8	Demanda de polímeros en 2019	71
Figura 5.9	Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido	77
Figura 5.10	Análisis SEM-EDS en microplásticos	85

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1	Media M_z	12
Ecuación 2.2	Desviación estándar σ_I	13
Ecuación 2.3	Asimetría S_k	13
Ecuación 2.4	Curtosis gráfica K_G	14
Ecuación 2.5	Factor de enriquecimiento	15
Ecuación 2.6	Índice de geoacumulación	16
Ecuación 2.7	Cociente promedio ERM	17

Agradecimientos Institucionales

Agradezco de manera especial al Dr. John Selvamony Armstrong-Altrin Sam por la oportunidad de trabajar y aprender con el, por su tiempo y guía, así como el financiamiento de todo el material y análisis de laboratorios necesarios para llevar a cabo este trabajo de investigación.

Agradezco la asistencia financiera proporcionada al Dr. John Armstrong-Altrin del proyecto DGAPA-PAPIIT, n° IN107020, por el cual fue posible la recolección de muestras y el análisis de mineralogía.

Agradezco la asistencia financiera proporcionada al Dr. John Armstrong-Altrin del proyecto CONACyT Ciencia Básica n° A1-S-21287, por el apoyo para los análisis geoquímicos de las muestras de sedimentos del Golfo de México.

Agradezco al proyecto institucional del Instituto de Ciencias de Mar y Limnología (ICMyL) n° 616, por las facilidades de transporte para la recolección de muestras en las playas del Golfo de México.

Al Programa de Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la oportunidad de pertenecer a un posgrado de calidad internacional, y por la mentoría del profesorado durante mi maestría.

Al CONACyT por otorgarme beca mediante la cual pude sostener mis estudios de maestría hasta culminar el programa de posgrado.

A todos los miembros de mi comité: Dra. Adela Monreal, Dr. Antonio Márquez, Dr. Madhavaraju Jayagopal, Dr. Alfonso Vázquez, por sus aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

A la MC Laura Elena Gómez Lizárraga, del Servicio Académico de Espectroscopía Electrónica de Barrido del ICMyL UNAM, por su guía y apoyo para la obtención de imágenes espectroscópicas de microplásticos.

A la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez, del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología UNAM, por su guía y apoyo en los análisis espectroscópicos en microplásticos.

Al Ing. Carlos Linares López por su apoyo en los estudios de SEM-EDS realizados en el Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Al MC Eduardo Alfredo Morales de la Garza y a Ricardo Martínez Domínguez, del Laboratorio de Sedimentología del ICMyL, por su orientación en el análisis granulométrico y gestión del laboratorio, respectivamente.

Y a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la mejor formación académica desde preparatoria hasta posgrado.



Agradecimientos Personales

Eben-ezer

Hasta aquí nos ha ayudado Jehová

1 Samuel 7:2

I. Generalidades

Introducción

La contaminación por polímeros sintéticos (agrupados bajo la denominación común de plásticos) en el ambiente marino es un fenómeno global. Debido a la persistencia y durabilidad de los plásticos, la contaminación por estos representa una amenaza significativa a los ecosistemas acuáticos.

Los plásticos son un ejemplo de las fallas potenciales que existen en los flujos de materia y energía. La versatilidad del plástico es muy útil, pero su uso indiscriminado y su persistencia en el ambiente representan un problema. Del total de plásticos producidos a nivel mundial anualmente (EllenMacArthurFoundation, 2016):

- El 99% de los plásticos tienen origen en petroquímicos.
- El 90% se produce a partir de materia prima virgen (de primer uso o no reciclada).
- Su producción demanda 8-9% de la producción anual de aceite y gas.
- Su producción libera a la atmósfera 400 millones de toneladas de CO₂.

Las actividades domésticas, industriales y derivadas de la pesca, son las tres principales fuentes de entrada del plástico al ambiente marino (Li, Tse, & Fok, 2016). Una vez que el plástico es transportado por corrientes oceánicas, viento, remolinos y rutas de comercio que determinan su distribución y abundancia (Alomar, Estarellas, & Deudero, 2016a; Li et al., 2016), tiende a almacenarse en zonas donde no existe la energía suficiente para que su transporte continúe, y habiéndose depositado, generalmente su degradación por intemperismo genera fragmentación en pedazos muy pequeños que se denominan microplásticos, los cuales se acumulan significativamente en mares y playas (Arthur, Baker, & Bamford, 2009; Barnes, Galgani, Thompson, & Barlaz, 2009).

La basura plástica puede ser transportada por corrientes oceánicas, viento, remolinos y rutas de comercio, factores que (junto con la topografía costera) determinan su distribución y abundancia (Alomar, Estarellas, & Deudero, 2016b; Li et al., 2016). Aunado a esto, los desechos de basura acumulados en barrancas, laderas de ríos y calles representan una problemática adicional. De acuerdo con algunas estimaciones, en México un 30% de la basura va directamente a los sitios antes señalados, y de los plásticos desechados en los sistemas de recolección de basura, solo el 12% es recolectado correctamente (Segura, Noguez, & Espín, 2007). En muchas ocasiones, la degradación a la intemperie del plástico consiste en su fragmentación hacia pedazos muy pequeños que se denominan microplásticos, los cuales se ha demostrado que se acumulan considerablemente en los mares y playas (Segura et al., 2007).



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Justificación



En México el estudio de microplásticos es aún muy incipiente, y específicamente su asociación a metales pesados en el Golfo de México es aún más escaso.



Las playas de Tamaulipas, en el Golfo de México, son el área de estudio seleccionada, pues es considerado que las playas de esta zona tienen una asociación importante a descargas de aguas residuales urbanas, contaminación industrial, actividad pesquera y turismo.



Los resultados de este estudio proporcionarán fundamentos para comprender la aportación de contaminantes en la zona costera del Golfo de México. Esta información es necesaria para la población que vive a lo largo de la costa del Golfo de México y las autoridades competentes para la toma de decisiones.



La contribución científica de esta investigación consiste en generar conocimiento nuevo sobre el estado de contaminación por microplásticos y los metales asociados en una zona concreta del país, y sentar las bases para futuras investigaciones. La oportunidad de innovar en el estudio de los microplásticos pondría a la vanguardia a la ciencia mexicana en un tema de alta relevancia internacional.

Hipótesis



Dado que los microplásticos son ubicuos en los ambientes costeros, encontraremos microplásticos en sedimentos de la zona de estudio. Los sedimentos detríticos reflejan su procedencia y litología del área fuente a través de su composición química. Los microplásticos pueden absorber y transportar metales. Entonces, dependiendo de la concentración de metales en sedimentos detríticos y microplásticos, podremos conocer el nivel de contaminación y si es de origen antropogénico o natural.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar el estado de contaminación por microplásticos en sedimentos costeros en playa Miramar, Ciudad Madero, en el noroeste del Golfo de México, e identificar si existen metales asociados a los microplásticos o no.

Objetivos particulares

- ⇒ Identificar, cuantificar y categorizar los microplásticos presentes en los sedimentos de acuerdo a su morfología, color, tamaño, textura superficial y composición.
- ⇒ Investigar los niveles de contaminación por metales en sedimentos Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn.
- ⇒ Identificar y cuantificar la presencia de metales en microplásticos.



Antecedentes

La información sobre el estado de contaminación por macro y microplásticos en las costas mexicanas es incipiente pero existen estudios en costas de Baja California, Campeche, Oaxaca y Quintana Roo, entre otros (Castro Zárate, 2019; Gómez Hernández, 2016; Lara-Domínguez, Villalobos, Rivera-Arriaga, & Álvarez-Guillén, 1994; Retama et al., 2016; Silva-Iñiguez & Fischer, 2003; Téllez Alcantar, 2019). Los esfuerzos son sustanciales, pero queda mucho por conocer. La mayoría de estudios se enfoca en características cuantitativas y cualitativas de los microplásticos, mientras que el estudio de su procedencia, características físico-químicas de su composición, asociación a contaminantes y afectaciones a los socio ecosistemas son aún desconocidos en nuestro país para la gran mayoría de nuestras costas.

Durante los últimos diez años, una cantidad importante de investigaciones han sido realizadas o dirigidas por el Dr. Armstrong-Altrin sobre la composición de sedimentos detríticos del Golfo de México, como parte de su trabajo de investigación (Flores Ocampo, 2020; Hernández-Hinojosa et al., 2018; Ramos-Vázquez & Armstrong-Altrin, 2019; Armstrong-Altrin et al., 2015, 2017, 2018, 2019).

Paulín Zavala (2020) llevó a cabo una investigación en sedimentos en Playa Miramar. Obtuvo el análisis granulométrico, la composición geoquímica de sedimentos y su procedencia.

Flores Cortés (2021) llevó a cabo una investigación en sedimentos de playa en Tecolutla, Veracruz. En arenas finas bien-moderadamente clasificadas, identificó hasta un 92% de microplásticos tipo fibra, provenientes del aporte fluvial del río Tecolutla.

Zbyszewski, Corcoran, and Hockin (2014) estudiaron los patrones de distribución, composición y microtexturas en microplásticos, haciendo uso de espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIRE) y microscopía electrónica de barrido con aditamento de rayos X (SEMEDS).

Holmes, Turner & Thompson (2012) estudiaron la concentración de metales traza (Cr, Co, Ni, Cu y Pb) en pellets recolectados en una playa del sur de Inglaterra, encontrando mayor concentración de metales en los pellets que en el sedimento.

Wang et al. (2017) investigaron la abundancia, composición, texturas superficiales e interacción con metales pesados de microplásticos en sedimentos superficiales de la zona litoral del río Beijian, China, haciendo uso de FTIRE y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), encontrando presencia de estos en los microplásticos.

Dobaradaran et al. (2018) investigaron el contenido de metales en microplásticos del Golfo Pérsico. Los metales que analizaron fueron Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni, Pb y Cu mediante ICP-MS. Sus resultados muestran presencia de metales en microplásticos, pero una menor proporción que en el sedimento.

De acuerdo con autores como Girão (2020) el uso colectivo de microscopía óptica, microscopía electrónica (SEMEDS) y herramientas analíticas espectroscópicas, es la estrategia más poderosa para el análisis de precisión de microplásticos.

II. Marco Teórico

Granulometría

En sedimentología, la granulometría cuantifica y describe la distribución del tamaño de grano que compone un sedimento, además nos permite obtener información sobre el origen, tipo y medio de transporte del sedimento, y ambiente de depositación del material no consolidado. Uno de los métodos más utilizados para hacer análisis granulométrico es el método gráfico propuesto por Folk and Ward (1957), cuyos parámetros son media gráfica, desviación estándar gráfica, asimetría gráfica y curtosis gráfica. A continuación se detalla cada parámetro.

Media (M_z)

Se define como el tamaño promedio de la distribución de sedimentos, y se usa para catalogar el sedimento en una escala de tamaño. Se calcula con los percentiles ϕ_{16} , ϕ_{50} y ϕ_{84} de la curva de distribución acumulativa en escala ϕ (unidad que corresponde al $-\log$ del tamaño de grano en mm) (Folk & Ward, 1957). El tamaño promedio del sedimento es un indicador de abrasión, fricción y acreción. La media se relaciona con la energía del ambiente sedimentario y sus condiciones de depósito, que a su vez está influenciado por la velocidad del agente de transporte, la forma, gravedad específica, composición, durabilidad y resistencia del sedimento durante el transporte (Moiola & Weiser, 1968). En la tabla 2.1 se muestran los rangos de clasificación de la escala de tamaño de la media.

$$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3}$$

Ecuación 2.1 Media M_z (Folk & Ward, 1957).

Tabla 2.1 Rangos de clasificación del sedimento para M_z

Rango ϕ	Clasificación
-1.0 a 0.01	Arena muy gruesa
0.02 a 1.0	Arena gruesa
1.1 a 2.0	Arena mediana
2.1 a 3.0	Arena fina
3.01 a 4	Arena muy fina

Desviación estándar (σ_i)

Medida del grado de dispersión de los tamaños de grano de una muestra a partir de una curva de distribución acumulativa en escala ϕ . Se calcula con los percentiles ϕ_5 , ϕ_{16} , ϕ_{84} y ϕ_{95} (Folk & Ward, 1957). Permite interpretar la energía del ambiente de depósito y está influenciada por la forma



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

de grano, la turbulencia, la velocidad del agente de transporte, las propiedades hidrodinámicas y el ambiente de depósito (McKinney & Friedman, 1970). En la tabla 2.2 se muestran los rangos de clasificación del sedimento para la dispersión de los tamaños de grano.

$$\sigma_I = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6.6}$$

Ecuación 2.2 Desviación estándar σ_I (Folk & Ward, 1957).

Tabla 2.2 Rango de clasificación del sedimento para la desviación estándar σ_I .

Rango ϕ	Clasificación
<0.35	Muy bien clasificado
0.36 a 0.50	Bien clasificado
0.51 a 0.70	Moderadamente bien clasificado
0.71 a 1.0	Moderadamente clasificado
1.1 a 2.0	Mal clasificado
2.1 a 4.0	Muy mal clasificado
>4.1	Extremadamente mal clasificado

Asimetría (S_k)

La asimetría analiza la posición de la media (promedio global de los datos) con respecto a la mediana (valor central de los datos ordenados de menor a mayor). Se calcula con los percentiles ϕ_5 , ϕ_{16} , ϕ_{84} , ϕ_{50} y ϕ_{95} de la curva de distribución acumulativa en escala ϕ (Folk & Ward, 1957). Establece una relación entre el tamaño de las partículas con respecto a un tamaño establecido como fino o grueso. Si la asimetría es negativa, el valor de la media corresponde a un tamaño de grano más grueso que la mediana, por lo que las variaciones de la energía cinética media se desplazaron hacia valores más altos de lo normal. Si ocurre a la inversa, y la media está desplazada a tamaños más finos que la mediana, se obtiene un valor de asimetría positivo, indicando que la energía cinética media ha oscilado a valores más bajos de lo normal (Corrales, Rosell, Sánchez, Vera, & Vilas, 1977). En la Tabla 2.3 se muestran los rangos de clasificación de la asimetría.

$$S_K = \frac{\phi_{16} + \phi_{84} - \phi_{50}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_5 + \phi_{95} - \phi_{50}}{2(\phi_{95} - \phi_5)}$$

Ecuación 2.3 Asimetría S_k (Folk & Ward, 1957).

Tabla 2.3 Rangos de clasificación de sedimento para asimetría S_k .

Rango ϕ	Clasificación
1.0 a 0.3	Asimetría muy positiva
0.3 a 0.1	Asimetría positiva
0.1 a -0.1	Simétrica
-0.1 a -0.3	Asimetría negativa
-0.3 a -1.0	Asimetría muy negativa

Curtosis (K_G)

La curtosis o angulosidad analiza la forma achatada o puntiaguda de la curva respecto a una curva normal gaussiana. Se calcula con los percentiles ϕ_5 , ϕ_{16} , ϕ_{25} , ϕ_{75} y ϕ_{95} de la curva de distribución acumulativa en escala ϕ . Si la curva es angulosa, indica que las oscilaciones de energía cinética media se restringen al 50% central durante un tiempo superior al normal, mientras que si la curva es achatada indica que las oscilaciones de la energía cinética media se salen del 50% central (Corrales et al., 1977). En la Tabla 2.4 se muestran los rangos de clasificación de la curtosis.

$$K_G = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44(\phi_{75} - \phi_{25})}$$

Ecuación 2.4 Curtosis gráfica K_G (Folk & Ward, 1957).

Tabla 2.4 Rangos de clasificación de sedimento para curtosis gráfica K_G

Rango ϕ	Clasificación
<0.67	Muy platicúrtica
0.67 a 0.90	Platicúrtica
0.91 a 1.10	Mesocúrtica
1.11 a 1.5	Leptocúrtica
1.51 a 3.0	Muy leptocúrtica
>3.0	Extremadamente leptocúrtica

Geoquímica

Por geoquímica podemos entender la aplicación de los principios de la química para explicar los mecanismos que regulan el funcionamiento de procesos en los sistemas terrestres (interior de la tierra, corteza terrestre, océanos y atmósfera) (Albarede, 2009). En este trabajo de investigación no vamos a explorar conceptos generales, sino que nos centraremos en aspectos aplicados a sedimentos costeros y métodos aplicados para su análisis en el contexto de contaminación.

Contaminación por metales en el sedimento

Los sedimentos son un reservorio natural de metales que actúan como fuente no puntual de liberación de los mismos al medio. Usualmente, los metales se encuentran en bajas concentraciones y derivados del intemperismo fisicoquímico de la roca parental, mientras que si la concentración es alta suele deberse a aportes antropogénicos producto de actividades como la minería, industria en general, deposición atmosférica o asentamientos humanos (Bahloul, Baati, Amdouni, & Azri, 2018; Fuentes-Hernández, Sanuinetti-Gamboa, & Rojas de Astudillo, 2019).

Los metales tienen elevada capacidad de adsorción en material particulado, por lo que pueden incorporarse fácilmente al sedimento si provienen de fuentes externas (Ponce, Forja, & Gómez Parra,

2000). La adsorción se ve influenciada por: la naturaleza de la matriz mineral, el tamaño de partícula del sedimento, características fisicoquímicas del medio, y en el caso del medio marino procesos de difusión, mezcla, resuspensión, actividad de los organismos bentónicos y otros (Bahloul et al., 2018; Fuentes-Hernández et al., 2019; Ponce et al., 2000).

Los sedimentos son un sumidero y reservorio de metales especialmente importante, por lo que el contenido de metales en sedimentos se encuentra constantemente monitoreado, y en algunos casos de forma preferencial con respecto al agua, pues el monitoreo de contaminación ambiental en agua puede no ser muy precisa debido a las fluctuaciones de descarga y tiempos de residencia bajos que pueden presentarse en el cuerpo de agua de interés (Bahloul et al., 2018).

Existen varios métodos que permiten evaluar niveles de contaminación y el riesgo ambiental por metales en sedimentos, por ejemplo: índice de geoacumulación (Igeo), factor de enriquecimiento (FE) y la Guía de Calidad de Sedimento (SQG) (CCME, 1995a; Håkanson, 1980; Müller, 1969).

Factor de Enriquecimiento

El FE es un índice para medir la presencia e intensidad de la contaminación antropogénica. Este índice permite diferenciar la procedencia natural y el aporte antropogénico de metales en sedimento, respecto a la abundancia natural de metales en la corteza terrestre (Fuentes-Hernández et al., 2019; Håkanson, 1980). El FE se calcula normalizando la concentración base de un metal con respecto a la concentración obtenida del metal de interés. Al, Mn y Rb son metales usados constantemente como referencia debido a su estabilidad, mínima intemperización y baja movilidad (Flores Ocampo, 2020). La ecuación 2.6 describe la fórmula para calcular el índice de geoacumulación, mientras que la tabla 2.2 describe las categorías de clasificación del factor de enriquecimiento.

$$FE = \frac{\left(\frac{C_{Mi}}{C_{Mr}}\right)_{muestra}}{\left(\frac{V_{Mi}}{V_{Mr}}\right)_{referencia}}$$

C_{Mi} : concentración del metal de interés en la muestra.
 C_{Mr} : concentración del metal de referencia en la muestra.
 V_{Mi} : valor de fondo del metal de interés.
 V_{Mr} : valor de fondo del metal de referencia.

Ecuación 2.5 Factor de enriquecimiento (Håkanson, 1980).

Tabla 2.5 Categorías de clasificación del factor de enriquecimiento.

Valor	Categoría	
FE<2	Pobrementemente enriquecido	
2<FE<5	Moderadamente enriquecido	
5<FE<20	Significativamente enriquecido	
20<FE<40	Altamente enriquecido	
FE>40	Extremadamente enriquecido	

Índice de geoacumulación

El índice de geoacumulación permite determinar y evaluar el nivel de contaminación en sedimentos por metales con respecto a valores de fondo de los mismos (Fuentes-Hernández et al., 2019; Müller, 1969). La ecuación 2.5 describe la formula para calcular el índice de geoacumulación, mientras que en la tabla 2.1 se detalla las siete categorías en que puede clasificarse el índice.

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{\left(\frac{C_{Mi}}{C_{Mr}} \right)_{muestra}}{1.5 \times \left(\frac{V_{Mi}}{V_{Mr}} \right)_{referencia}} \right]$$

C_{Mi} : concentración del metal de interés en la muestra.

C_{Mr} : concentración del metal de referencia en la muestra.

V_{Mi} : valor de fondo del metal de interés.

V_{Mr} : valor de fondo del metal de referencia.

1.5: factor de corrección de los valores basales debido a efectos litogénicos.

Ecuación 2.6 Índice de geoacumulación (Müller, 1969).

Tabla 2.6 Categorías de clasificación del índice de geoacumulación.

Clase	Igeo	Categoría	
0	$I_{geo} \leq 0$	Sin contaminación	
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	Baja contaminación	
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderadamente contaminado	
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Moderada-altamente contaminado	
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Alta mente contaminado	
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Muy altamente contaminado	
6	$I_{geo} > 5$	Extremamente contaminada	

Guía canadiense de calidad del sedimento

Para evaluar el potencial tóxico o riesgo al ecosistema se pueden usar valores de referencia de calidad del sedimento. La guía canadiense de calidad del sedimento (CEQG; Canadian Environmental Quality Guidelines) está comprendida por un conjunto de pautas de concentraciones de distintos elementos y compuestos, y su objetivo es proteger las formas de vida acuática en todos sus ciclos de vida durante un periodo indefinido de exposición a sustancias asociadas al sedimento (CCME, 1995a). La elaboración de esta guía está fundamentada en la compilación de datos químicos que se generan a partir de modelos empíricos y estudios de campo, dicha información se usa para establecer asociaciones entre la concentración de un elemento o compuesto en el sedimento y sus efectos adversos; toda esta información toxicológica se recopila en la base de datos de efectos biológicos para sedimentos (BEDS; Biological Effects Database for Sediments) (CCME, 1995b; Long, Macdonald, Smith, & Calder, 1995).

En la Tabla 2.7 se muestran los valores estandarizados de CEQG y BEDS para seis metales distintos, y en el Tabla 2.8 se muestran las categorías de clasificación de la misma guía y base de datos, correspondientemente, en las cuales se dividen los estándares considerados.

Tabla 2.7 Valores de referencia de calidad de sedimentos (CCME, 1995a; Long et al., 1995).

Elemento	CEQG (mgkg ⁻¹ peso seco)		BEDS (ppm peso seco)	
	TEL	PEL	ERL	ERM
As	7.24	41.6	8.2	70
Cd	0.7	4.2	1.2	9.6
Cr	52.3	160	81	370
Cu	18.7	108	34	270
Pb	30.2	112	46.7	218
Zn	124	271	150	410

Las unidades son equivalentes. TEL: nivel de efecto umbral. PEL: nivel de efecto probable. ERL: efecto de rango bajo. ERM: efecto de rango medio.

Tabla 2.8 Categorías de clasificación de CEQG y BEDS (CCME, 1995a; Long et al., 1995)

	Criterio	Categoría	
CEQG	Medición < TEL = efectos adversos ocurren raramente.	C1	
	TEL < Medición < PEL = efectos adversos posibles u ocasionales.	C2	
	PEL < Medición = efectos adversos ocurren frecuentemente.	C3	
BEDS	Medición < ERL = efectos biológicos ocurren raramente.	B1	
	ERL < Medición < ERM = efectos ocurren ocasionalmente.	B2	
	ERM < Medición = efectos biológicos ocurren muy frecuentemente.	B3	

Long, Field, and MacDonald (1998) determinaron el cociente promedio ERM (m-ERM-Q; donde m indica el promedio, ERM indica el efecto de rango medio y Q indica el cociente) el cual es un parámetro que analiza el efecto adverso múltiple, es decir de todos los metales en conjunto (Flores Ocampo, 2020; Fuentes-Hernández et al., 2019). La ecuación 2.7 describe la fórmula para calcular el índice, y la Tabla 2.5 describe las categorías de clasificación correspondientes.

$$mERMQ = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)}{n}$$

ERM_i: valor ERM de toxicidad para el metal i

C_i: concentración medida del metal i

n: número de metales

Ecuación 2.7 Cociente promedio ERM (Fuentes-Hernández et al., 2019; Long et al., 1998).

Tabla 2.9 Categorías de clasificación del cociente promedio ERM (Fuentes-Hernández et al., 2019; Long et al., 1998).

m-ERM-Q	Probabilidad de toxicidad	Categoría	
m-ERM-Q < 0.1	Baja (9%)	T1	
0.1 < m-ERM-Q < 0.5	Cercana al 21%	T2	
0.51 < m-ERM-Q < 1.5	Media (49%)	T3	
m-ERM-Q > 1.51	Alta (76%)	T4	

Microplásticos

Es momento de abordar el tema central de esta investigación. Esta sección del marco teórico, lógicamente, es la más amplia. Iniciaremos con un panorama general de los plásticos, abordaremos la definición de microplásticos, su contexto como contaminante, asociaremos la contaminación por metales en sedimentos y su interacción con microplásticos, hasta aterrizar en las técnicas analíticas para el estudio que motiva este trabajo de investigación.

Contexto general y definición

Los plásticos son polímeros orgánicos a base de carbono, generalmente sintetizados a partir de petroquímicos. Hoy en día son objetos de uso cotidiano y parte fundamental del estilo de vida de millones de personas. Son livianos, baratos, duraderos, resistentes a la corrosión y muchos de ellos diseñados para ser desechados. En todo el mundo se usan en el empaque de productos alimenticios, farmacéuticos, cosméticos, detergentes y químicos, o como parte de la estructura de los objetos (Shah, Hasan, Hameed, & Ahmed, 2008; Wessel, Lockridge, Battiste, & Cebrian, 2016).

Las mismas características que promueven la preferencia social hacia ellos, los convierten en un problema. Si bien el plástico ha demostrado ser altamente versátil en nuestro estilo de vida, su uso indiscriminado y su persistencia en el ambiente representan un problema. La vida útil del plástico es generalmente corta, y una vez desechados, es muy pequeño el porcentaje que es reciclado o reutilizado, un porcentaje importante de plástico llega a los depósitos de basura, o se pierde en su trayecto hacia ellos.

Los polímeros que se utilizan con mayor frecuencia en la manufactura de diversos objetos y productos son el HDPE (Polietileno de alta densidad), LDPE (Polietileno de baja densidad), PVC (Cloruro de polivinilo), PS (Poliestireno), PP (polipropileno) y PET (tereftalato de polietileno) , los cuales conforman aproximadamente el 90% de la producción mundial de plástico y también se cuentan entre los polímeros recurrentes en el ambiente marino (Andrady, 2011).

Tabla 2.10 Tipos de plástico que se encuentran en ambientes marinos, densidad, porcentajes de producción y ejemplos (Andrady, 2011; Li et al., 2016).

Tipo de plástico y código de identificación	Densidad (g L ⁻¹)	Porcentaje de Producción*	Productos de origen más común
Polietileno de baja densidad 	0.91-0.93	17.7%	Bolsas de Plástico, anillos de six-pack, botellas, redes, popotes
Polietileno de alta densidad 	0.94	12.3%	Envases de jugo y leche
Polipropileno 	0.85-0.83	19%	Cuerda, tapas de botellas, redes
Poliestireno 	1.05	67%	Utensilios plásticos, contenedores alimenticios. Espumado: flotadores, vasos
Nylon 	1.1	-	Redes, trampas, cerdas de cepillos dentales, molduras automotrices
Tereftalato de polietileno 	1.37	7.4%	Botellas para líquidos bebibles, contenedores para microondas
Poli-vinil cloruro 	1.38	10%	Vasos, botellas, películas

* Plastics Europe Market Research Group y Conversion Market & Strategy GmbH (Plastics Europe, 2021).

¹ Plastic Task Force Report (Ecology Center, 1996).

La contaminación por plásticos es un problema global que representa una de las más graves formas de contaminación en costas, cuerpos de agua dulce y océanos. La mayor parte de la basura y desechos que llegan al mar tienen un origen terrestre. Las tres principales fuentes de entrada de plásticos al ambiente marino son: actividades domésticas, industriales y derivadas de la pesca. Las fuentes de plástico se reparten de modo general en un 80% de fuentes terrestres y en un 20% en de fuentes marítimas (Li et al., 2016).

Hoy se conoce que los giros oceánicos son centros particulares donde se concentra la de contaminación por plásticos (Álvarez-Muñoz, Llorca, Blasco, & Barceló, 2016). La basura plástica puede ser transportada por corrientes oceánicas, viento, remolinos, la topografía costera y rutas de comercio, que determinan su distribución y abundancia (Alomar et al., 2016b; Li et al., 2016).

Los desechos de basura acumulados en barrancas, laderas, cauces de ríos y calles son un problema grave. De acuerdo con algunas estimaciones, en México un 30% de la basura va directamente a los sitios antes señalados, y de los plásticos desechados en los sistemas de recolección de basura, solo el 12% es recolectado correctamente (Segura et al., 2007). En muchas ocasiones, la degradación a la intemperie del plástico consiste en su fragmentación hacia pedazos muy pequeños que se denominan microplásticos, los cuales se ha demostrado que se acumulan considerablemente en los mares y playas (Segura et al., 2007).

Los microplásticos son un contaminante emergente de origen antropogénico que consiste en partículas de plástico de tamaño inferior a 5 mm de diámetro (Alomar et al., 2016b; Arthur et al., 2009) (Figura 2.1). El estudio y monitoreo de microplásticos internacionalmente está en auge debido a los riesgos y afectaciones en el ambiente y la biodiversidad que los microplásticos generan, como las afectaciones que conlleva su ingesta para los individuos y las potenciales implicaciones negativas en la red trófica (Van Cauwenberghe, Devriese, Galgani, Robbens, & Janssen, 2015).

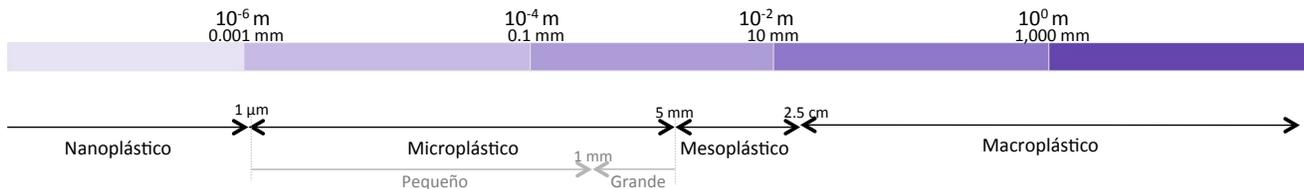


Figura 2.1 Tamaño de partícula. Nomenclatura de fragmentos de plástico de acuerdo con su tamaño propuesta por la MSFD GES Technical Subgroup en Marine Litter (2013).

Hay registros de altas concentraciones de microplásticos en ambientes muy diversos. En ambientes marinos y costeros se han reportado microplásticos en distintos niveles de la columna de agua oceánica (especialmente superficie) sedimentos costeros y de mar profundo, glaciares y biota. En sistemas epicontinentales los registros muestran presencia de microplásticos en aguas superficiales (Elizalde-Velázquez & Gómez-Oliván, 2021). También se han reportado microplásticos flotando en la atmósfera, y se plantea que mediante gotas de lluvia los microplásticos se transfieren a la superficie (por ejemplo lagos) .

La presencia y distribución espacial de los microplásticos en sistemas acuáticos es muy dispar. Algunos factores que pueden modificar la presencia y distribución son: el tamaño del cuerpo de agua, su hidrodinámica, la cantidad de sales disueltas, viento, escorrentía superficial terrestre, densidad de población y propiedades inherentes de los microplásticos (Elizalde-Velázquez & Gómez-Oliván, 2021). Cada zona de estudio es muy particular, un factor puede ser determinante en un sitio, mientras que en otro puede no ser significativo.

Sedimentos y microplásticos; interacciones como contaminante y relación con metales.

Si bien los plásticos son materiales relativamente inertes, pueden convertirse en vectores para el transporte y liberación de toxinas, y para la adsorción superficial de muchos contaminantes como los contaminantes orgánicos persistentes (COP: hidrocarburos poliaromáticos, pesticidas organoclorados o bifenilos policlorados) (Diepens & Koelmans, 2018; Verla, Enyoh, Verla, & Nwarnorh, 2019). También se han encontrado metales pesados como Pb, Zn, Mn, Fe, Cu, Ag o Al adsorbidos y concentrados en la superficie de los microplásticos (Brennecke, Duarte, Paiva, Caçador, & Canning-Clode, 2016; Holmes et al., 2012). La asociación de dichos contaminantes se ve agravada por los efectos de la intemperie, ya que el aumento de la superficie y la porosidad de los microplásticos crea más puntos de intrusión y adsorción, con las consecuencias esperadas de bioacumulación. Por lo

tanto, el análisis de EDS juega, con mucho, un papel importante en la identificación de dichos elementos que, a su vez, también pueden dar indicaciones justas sobre la edad y el origen de los microplásticos (Ashton, Holmes, & Turner, 2010).

Los microplásticos pueden adsorber contaminantes orgánicos y convertirse en vectores de sustancias como DDT, PCB's, PAH's, compuestos fenólicos poco solubles en agua (Mato et al., 2001; Rios, Moore, & Jones, 2007; Segura et al., 2007), y de metales pesados como Ni, Cd, Co, Cr, Pb, Cu, y Zn (Holmes et al., 2012; Wang et al., 2017) incluso llegando a presentar mayor concentración de estos contaminantes que el agua circundante, ya que la erosión y degradación de las capas superficiales de los microplásticos incrementan la eficiencia de adsorción de sustancias tóxicas (mayor área de adherencia, cambios de polaridad) (K. N. Fotopoulou & Karapanagioti, 2012).

La contaminación de sedimentos con metales pesados es una seria amenaza para los ambientes marinos (junto con la alta industrialización y el crecimiento de zonas urbanas) debido a su toxicidad, persistencia y no biodegradación natural. Una alta concentración de metales pesados entra a los ambientes costeros cada año, como contaminante a partir de procesos relacionados con actividades antropogénicas, tales como las aguas residuales sin tratamiento (Silva et al., 2016).

Los sedimentos costeros reflejan el resultado de la interacción a largo plazo de las interfases continental y oceánica, y proveen información del transporte y destino de diferentes contaminantes. Las muestras de sedimentos son buenas representaciones de la acumulación a largo plazo de microplásticos. (Wang et al., 2017; Yu, Peng, Wang, Wang, & Bao, 2016).

La relevancia de la contaminación por microplásticos en el ambiente se debe a su capacidad de asociarse a químicos tóxicos, y exponer a diferentes especies a estos químicos cuando son ingeridos por individuos. En los microplásticos se han detectado PAH, PCB y DDT (Endo et al., 2005) y metales (Holmes et al., 2012). La contaminación con metales es común en zonas donde hay descargas de drenaje doméstico e industrial (incluyendo minería, fundidoras y electrónicos) (Wang, Xu, Sun, Liu, & Li, 2013).

Metales como el Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Mo, V, Se y Ni, usualmente muestran toxicidad si estos se encuentran arriba de sus niveles normales en sedimentos, mientras que metales como Ag, Hg, Cd y Pb son particularmente tóxicos para la vida marina, incluso si se presentan en una baja concentración (Silva et al., 2016).

Análisis de sedimentos de playa han reportado concentraciones de metales pesados más concentradas en microplásticos que en el sedimento adyacente. El mecanismo más probable para la asociación de microplásticos y metales pesados es la adsorción de iones a los polímeros o sus mismos recubrimientos; la adherencia de pequeños fragmentos de minerales a la superficie de microplásticos también es un mecanismo probable (Holmes et al., 2012).

Propiedades físicas de los microplásticos como el tamaño de poro y el área superficial contribuyen a su capacidad de adsorción. La adsorción de metales en microplásticos puede explicarse por interacciones electrostáticas. En ambientes acuáticos, la superficie de los microplásticos tiene carga negativa cuando el pH del punto de carga cero está por debajo del pH ambiental (en pH alcalino por encima de 7, los microplásticos cambian a carga negativa en la superficie y por ello muestran uniones fuertes con metales como Cr, Ni, Fe, Cd y As). Mientras tanto, los iones metálicos en el ambiente acuático tienen carga positiva, y se unen a los microplásticos para neutralizar su carga. Este fenómeno se ha observado en la adsorción del Pb por PET, PA y EVA (acetato de vinil-etileno). Los metales que se asocian especialmente con microplásticos son el Cd, Pb, As, Zn, Cr, Ni, Cu (Maršić-Lučić et al., 2018; Verla et al., 2019; Vo & Pham, 2021).

Identificación de polímeros

Posterior a la separación de microplásticos debe confirmarse la composición polimérica de las partículas que hasta ahora se suponen microplásticos. La espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, y la espectrometría de cromatografía de masas y pirólisis de gases (Pyr-GC-MS) son los métodos más generalizados con este propósito.

FTIR es la técnica más usada para identificar el tipo de polímero que conforma la composición de un microplástico. Esto se debe a que representa una manera muy directa y confiable de obtener espectros en el infrarrojo muy específicos, que contienen bandas con patrones distintivos, lo cual permite identificar el tipo de material que compone el objeto de análisis. Esta técnica se fundamenta en el concepto de que las moléculas absorben luz en la región del infrarrojo del espectro electromagnético. Los espectros FTIR son únicos a cada tipo de polímero (Crawford & Quinn, 2017). En la figura 2.1 se muestra espectros de diversos polímeros estudiados en la literatura.

Dado que FTIR recaba datos espectrales a alta resolución dentro de un amplio rango de frecuencias espaciales (4,000-600 cm^{-1}) la técnica es especialmente apropiada para identificar los diferentes grupos de átomos específicos, o grupos funcionales, en una molécula (Crawford & Quinn, 2017).

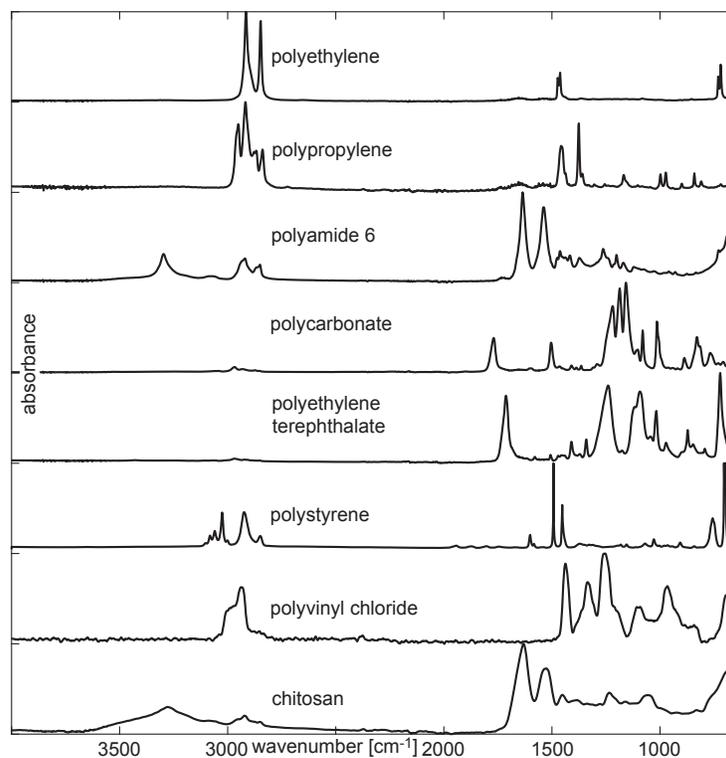


Figura 2.2 Espectros FTIR de polímeros comunes de referencia para análisis de microplásticos. El quitosano se incluye como representante natural de biopolímeros (Renner, Schmidt, & Schram, 2017).

Además de poder determinar la composición de los microplásticos, la FTIR tiene el potencial de confirmar si los microplásticos han sido expuestos a intemperismo químico. Una misma pieza de microplástico, si es analizada con esta técnica en dos puntos distintos de su superficie, puede mostrar dos espectros distintos. Lo anterior permite obtener picos de absorción de grupos funcionales desarrollados mejor definidos (grados de coincidencia más altos con respecto al estándar). El intemperismo químico de los microplásticos se puede confirmar por los picos de absorción cercanos a $1,715\text{ cm}^{-1}$, indicando grupos cetona ($\text{C}=\text{O}$) en ausencia de PE y PP vírgen. Un mecanismo que posibilita lo anterior es el intemperismo químico debido a que los microplásticos en el medio, especialmente en sedimentos superficiales, tienen alta disponibilidad de oxígeno y están expuestos directamente a la luz solar (Wang et al., 2017).

Microtexturas superficiales en microplásticos

En petrología sedimentaria se usa mucho el estudio de microtexturas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM por las siglas en inglés de *scanning electron microscopy*) para interpretar ambientes sedimentarios y mecanismos de transporte. Las microtexturas son marcas características de procesos de intemperismo, proporcionan información útil sobre los diversos procesos que actúan en los granos de cierto mineral durante el transporte y después de la deposición (Madhavaraju, García-Barragán, Mohammad Hussain, & Pachaiveedu Mohan, 2009).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica analítica de imágenes, clave en el análisis y caracterización de microplásticos. La radiación luminosa de la que hace uso la microscopía óptica tiene una longitud de onda de 400–700 nm, mientras que la fuente de iluminación de electrones tiene una longitud de onda entre 0.01 y 0.001 nm. Por lo anterior, siendo el haz de electrones altamente energético, permite una resolución teórica de 0.02 nm para 100 kV; SEM supera las limitaciones de la microscopía óptica al proveer información crucial de la morfología, topografía, composición y naturaleza cristalográfica de los especímenes analizados (Girão, 2020). En la figura Figura 2.2 se muestra un diagrama generalizado de un SEM. En el análisis SEM, el haz de electrones se enfoca mediante lentes electromagnéticas, y escanea la muestra en un patrón tipo entramado (raster).

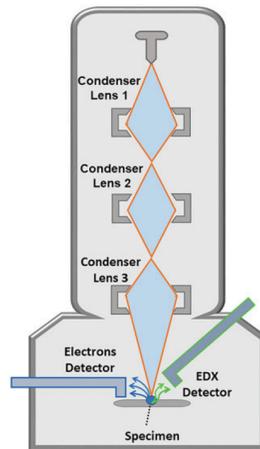


Figura 2.3 Diagrama ilustrativo de SEM y la trayectoria básica del haz de electrones (Girão, 2020).

De acuerdo con Girão (2020), cuando el haz de electrones interactúa con la muestra ocurren tres cosas :

1. Dispersión elástica; la dirección de los electrones primarios cambia, pero se mantiene su energía total.
2. Dispersión inelástica; electrones dispersados inelásticamente pierden parte de su energía y cambian de dirección.
3. Volumen de interacción; interacción del haz de electrones con la muestra, es decir, una parte del haz de electrones no se dispersa y da como resultado diferentes efectos y señales posteriores.

La mayor parte de la energía del haz de electrones termina en la muestra en forma de calor, mientras tienen lugar otros eventos que se pueden detectar fuera de la muestra: la emisión de electrones secundarios, emisión de electrones retrodispersados o rayos X característicos (Girão, 2020).

La emisión de rayos X es vital para propósitos analíticos. Ésta resulta de la pérdida de energía de los átomos posterior a la producción de electrones secundarios. Las imágenes SEM se obtienen mediante la detección de emisión de electrones secundarios (morfología) o electrones retrodispersados (BSE)

(número atómico), mientras que el análisis cualitativo y cuantitativo se realiza mediante la emisión de rayos X (espectroscopia de rayos X de dispersión de energía - EDS) (Girão, 2020).

Las imágenes SEM se pueden utilizar para evaluar las condiciones superficiales de los microplásticos, que proporcionan información clave sobre el proceso de degradación de dichos contaminantes. En minerales como el cuarzo y circón, los criterios para distinguir las microtexturas características mecánicas o químicas, y sus implicaciones han sido muy bien descritos (Armstrong-Altrin, 2020; Madhavaraju et al., 2009). En minerales como los anteriores, el estudio microtextural se considera una herramienta poderosa en la identificación de procedencia, procesos de transporte e historia diagenética de los sedimentos detríticos (Madhavaraju et al., 2009). Adoptando esta aproximación de estudio, y aplicándola al estudio de microplásticos, los procesos de intemperismo en los microplásticos pueden distinguirse según las texturas superficiales que se identifiquen en cada partícula analizada. En microplásticos, las superficies dañadas o debilitadas por tiempo de exposición al medio, o intemperismo físico/químico, frecuentemente presentan evidencias claras de rugosidad, porosidad, fracturas y grietas (Girão, 2020).

Comprender la relación entre los procesos de intemperismo puede ayudarnos a aclarar los controles naturales que conducen a la degradación de los microplásticos en el ambiente (Zbyszewski et al., 2014). Las microtexturas más comunes son: huecos, fracturas, escamas y partículas adheridas. Lo observado se atribuye principalmente a patrones comunes de degradación, principalmente abrasión mecánica por acción del oleaje y la arena (Wang et al., 2017).

De manera general, según Zbyszewski et al., (2014) los procesos de intemperismo que dan lugar a cada tipo de microtextura en microplásticos se pueden describir de la siguiente manera:

- Los microplásticos pueden arrastrarse o rayarse durante el transporte en la playa, dando lugar a surcos. Los surcos son muescas largas y estrechas causadas por una herramienta que se mueve sobre una partícula de plástico o la partícula que se arrastra sobre los granos de la playa. Los surcos pueden ser rectos o curvos y son las versiones más pequeñas de las gubias.
- Las fracturas tienen lugar a través de un proceso conocido como agrietamiento por corrosión bajo tensión (Lampman, 2003). Este proceso ocurre cuando se excede una deformación crítica y se produce el agrietamiento (fisuras finas en la superficie). El agrietamiento puede transformarse en microfisuras debido a la rotura de fibrillas y propagarse a un tamaño crítico en el que se produce una falla catastrófica y se desarrolla una fractura. La exposición al líquido aumenta la probabilidad de que un plástico se agriete debido a la plastificación (hinchamiento de un polímero).
- Las partículas adheridas son fragmentos que se alojan o pegan a la superficie de un fragmento de plástico. Las partículas adheridas pueden aumentar la degradación mecánica al crear hoyos o alojarse dentro de las fracturas, separando así los fragmentos de plástico.
- Se pueden desarrollar huecos mecánicos en las superficies de las partículas durante los impactos de grano a grano.

- Las texturas de oxidación granular, escamas y huecos de disolución son características de meteorización oxidativa en microplásticos, que resultan de la fotooxidación de los mismos. La descamación y los huecos de disolución también pueden resultar de la disolución de material estructuralmente más débil en plásticos, como pigmentos concentrados, aditivos y antioxidantes (Gijsman et al., 1999).

Es muy importante considerar que la observación SEM de microplásticos debe implementarse con precaución pues el haz de electrones puede causar daño superficial, e inducir marcas de degradación en la muestra. En muestras que son altamente sensibles al haz de electrones, se puede realizar la observación con un microscopio de bajo voltaje o con SEM ambiental (baja presión; cuando menos, la presión a la cual se puede observar agua líquida destilada ≈ 1 atm) (Girão, 2020).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica poderosa que, en microplásticos, permite la determinación precisa de la morfología y composición química al asociarse con espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).

Composición elemental superficial de microplásticos

La caracterización morfológica y la evaluación del material depositado en la superficie de los microplásticos se puede llevar a cabo mediante SEM/EDS (Prata et al., 2019). La composición elemental de la superficie de los microplásticos puede ser analizada por SEM-EDS. El espectro EDS demuestra la presencia de diversos tipos de metales (tanto traza como mayores) en la superficie de microplásticos que primero fueron identificados con FT-IRE. Aunque los metales son comúnmente añadidos durante la manufactura del plástico (catalíticos, pigmentos, estabilizadores), el espectro EDS muestra una gran diferencia en los tipos elementales de metales en diferentes sitios superficiales de un solo microplástico, indicando que algunos metales no son inherentes al plástico sino que provienen del ambiente. Y la acumulación de metales por los microplásticos no es solo atribuida a la adherencia o entrapamiento de materiales ajenos resistentes a la ultrasonificación (Wang et al., 2017).

En SEMEDS, los rayos X son fotones de alta energía emitidos cuando el haz de electrones induce transiciones electrónicas dentro de los átomos de la muestra que se está analizando. Estas transiciones son características de cada elemento químico, y son detectadas por sensores del equipo EDS (Girão, 2020). La calidad del espectro EDS es altamente dependiente del volumen de interacción y de generación de rayos X. La resolución espacial es igualmente importante; cuanto mayor sea la resolución espacial menor será el volumen analizado, y en consecuencia, menor la intensidad de la señal que interfiere con el límite de detección de un elemento químico. Los espectros EDS proporcionan información cualitativa y cuantitativa, identificando elementos y determinando su cantidad (Girão, 2020).

El análisis EDS de microplásticos proporciona un espectro cualitativo con señales elementales, principalmente de carbono y oxígeno, que son los elementos centrales presentes en la mayoría de los polímeros. Por esta razón el EDS (como técnica de identificación de polímeros) casi nunca se aplica en estudios de microplásticos donde también se ha utilizado SEM. No obstante, el análisis EDS es esencial para verificar la posible adsorción de metales (como hierro H_2O_2/Fe y TiO_2) en la superficie del microplástico (Girão, 2020). El intemperismo en los microplásticos provee de las condiciones necesarias para la adsorción de elementos químicos y compuestos como el Ca, Al y Si (Liu, Jian, Zhou, & Li, 2019).

SEM/EDS es la técnica analítica más conveniente para la identificación elemental de partículas presentes en microplásticos. Supera a la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) al no presentar solapamiento de picos para elementos como As y Pb (Turner, 2016) y a otras técnicas como espectrometría de absorción atómica en llama (FAA), o la espectrometría de masas por inducción de plasma (ICP-MS), las cuales requieren mucho tiempo (preparación de la muestra muy específica, o derivatización). SEM-EDS posibilita la identificación elemental simultánea en poco tiempo, es veloz y directa. Sin embargo, la información cuantitativa que se puede obtener con SEM-EDS en microplásticos es precisa solo si se realiza en superficies lisas y totalmente pulidas. La mayoría de los análisis de este tipo en microplásticos son cualitativos, pero aún así muy valiosos en el estudio de microplásticos (Brennecke et al., 2016; Girão, 2020).

Los polímeros son materiales no conductores, y requieren un recubrimiento superficial conductor antes de ser analizados. Este recubrimiento puede ser de materiales como el carbón (evaporación al alto vacío), oro, o aleaciones de oro-paladio (recubridor de pulverización catódica de plasma) (Rocha-Santos, Costa, & Mouneyrac, 2022). La elección del recubrimiento depende de la disponibilidad, el presupuesto, y los objetivos de investigación, puesto que si alguno de los materiales interfiere con el estudio, debe evitarse. En la evaporación al alto vacío, el material conductor es calentado hasta su punto de vaporización al aplicar una descarga eléctrica; y los átomos evaporados se depositan mediante gravedad sobre la muestra. El grosor recomendado del recubrimiento es 10 nm. Un recubrimiento muy delgado puede permitir que el haz de electrones dañe la muestra, y uno muy grueso puede enmascarar los detalles finos de la muestra. ASTM E2015-04-2014 ofrece un estándar de referencia para la preparación de especímenes poliméricos o plásticos que serán analizados por microscopía óptica o electrónica, pero Girão (2020) menciona aludiendo a Goodhew & Humphreys (2000): “la mejor política de preparación de la muestra, es donde la muestra conserva sus características originales todo lo posible durante los procesos de preparación menos invasivos”.

III. Área de Estudio

En esta sección se describe la zona donde se llevó a cabo la recolección de muestras. Primero se hace una descripción general de la ubicación geográfica y se muestra el mapa correspondiente. Se hace una descripción puntual del clima, vientos, geología, topografía y batimetría, granulometría, hidrografía, marea y oleaje, y corrientes.

Localización

El Golfo de México, localizado hacia el sureste de Norteamérica, limita al norte con cinco territorios de los Estados Unidos de América (Florida, Alabama, Mississippi, Luisiana y Texas), cinco entidades federativas mexicanas hacia el oeste (Tamaulipas, Veracruz, Tabasco, Campeche y Yucatán), y al sureste con la isla de Cuba. El Golfo de México mide aproximadamente 1,600 km de este a oeste, 900 km de norte a sur y tiene un área superficial de 1, 543 km². El litoral marino se extiende de Cape Sable, Florida, a la punta de la península de Yucatán, abarcando 5,700 km, y otros 380 km que pertenecen al extremo noreste de Cuba (Allen y Allen, 2005).

La zona de estudio seleccionada es Playa Miramar, en el municipio de Ciudad Madero, Tamaulipas. Playa Miramar se localiza al este de la ciudad de Tampico, Tamaulipas, y coloquialmente se considera una playa de la zona metropolitana de Tampico. El municipio de Ciudad Madero tiene 10 km de frente costero y toda su extensión se conoce como Playa Miramar. Con precisión, la zona de estudio se ubica en la parte sur del municipio como se observa en la figura 3.1.

El municipio de Ciudad Madero se subdivide en cuatro distritos (como parte de los elementos naturales y artificiales que constituyen su imagen urbana): Zonas urbanas, Sistema Lagunario, Zona industrial y Zona Costera. El distrito Zona Costera se constituye por los 10 km de costa que conforman Playa Miramar, y que se distingue por concentrar y desarrollar las principales actividades recreativas y de esparcimiento (GET, 2019).



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

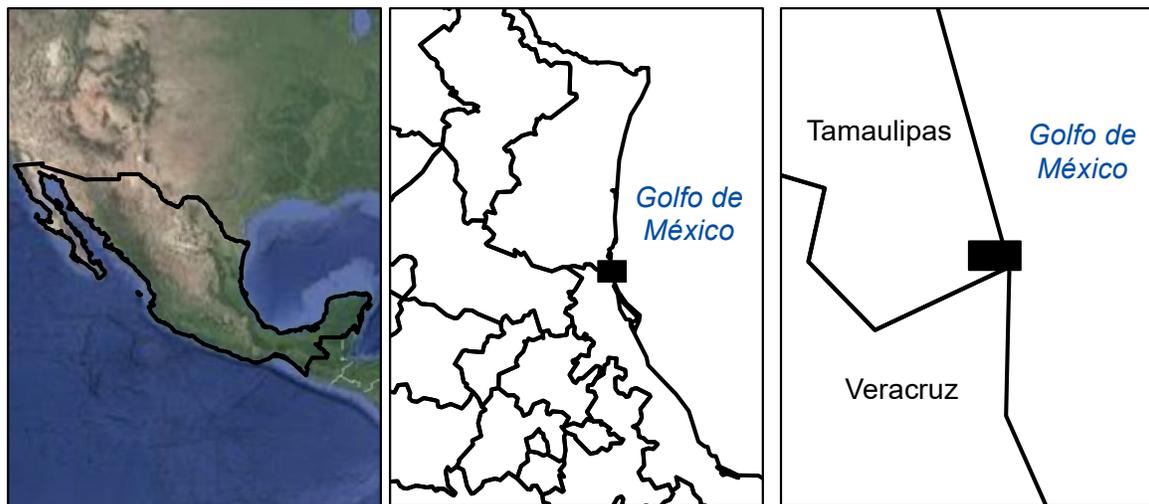
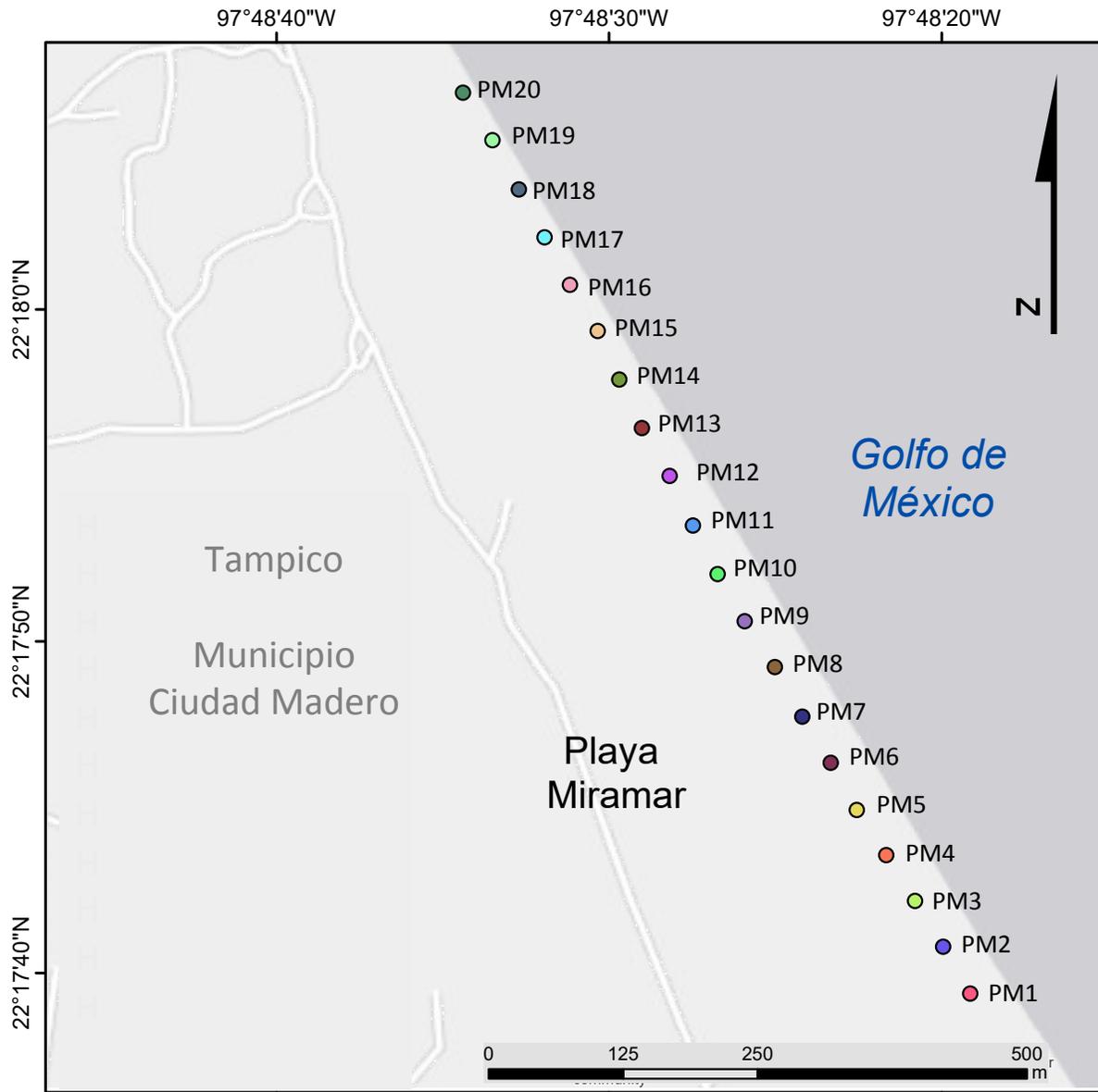


Figura 3.1 Mapa de la zona de estudio y puntos de muestreo.

Clima

El clima del Ciudad Madero es $Aw_0(w)(e)g$ cálido subhúmedo, con lluvias en verano. Su temperatura media anual de 24°C, en agosto la media es de 40°C y en enero la media es de 12°C. La temporada de lluvias va de junio a octubre con una precipitación media anual de 928.8 mm. GET, 2019

Vientos

Los vientos dominantes son este-sureste (60.3%; velocidad promedio de 2.8m/s) y los reinantes nor-noreste (15.1% del norte con velocidad promedio de 4.7m/s y el 13.1% del este con velocidad promedio de 2.2m/s) (GET, 2019).

Geología

De acuerdo con la clasificación geológica de Allen and Allen (2005), el Golfo de México es una cuenca oceánica tectónicamente inactiva con una plataforma continental angosta en la vertiente occidental (correspondiente a las costas de Tamaulipas y Veracruz)

Playa Miramar se ubica en la zona noreste del litoral del Golfo de México, dentro de la Unidad Morfotectónica Continental conocida como Unidad Costera I, en la Provincia Fisiográfica *Planicie Costera Nororiental*, limitando al norte del territorio mexicano con el Rio Bravo, y al sur con el Cinturón Volcánico Transmexicano, presentando costas de mares marginales protegidas del océano atlántico por el Arco del Caribe (Carranza-Edwards, Gutiérrez-Estrada, & Rodríguez-Torres, 1975; Inman, 1952). El sedimento costero del Estado de Tamaulipas es de origen terrígeno (Shepard, 1967).

De acuerdo a la Carta Geológico-Minera TampicoF14-3-6, El basamento de la zona de estudio procede del Paleógeno, componiéndose principalmente de arenisca-limolita, y sobre la línea de costa predominan los sedimentos del Holoceno de tipo litoral formados por arena de grano grueso con presencia de fragmentos de conchas, limo y arcillas; junto con otros sedimentos Holocénicos (aluvión, lacustres y eólicos) cubre discordantemente todas las unidades geológicas subyacentes.

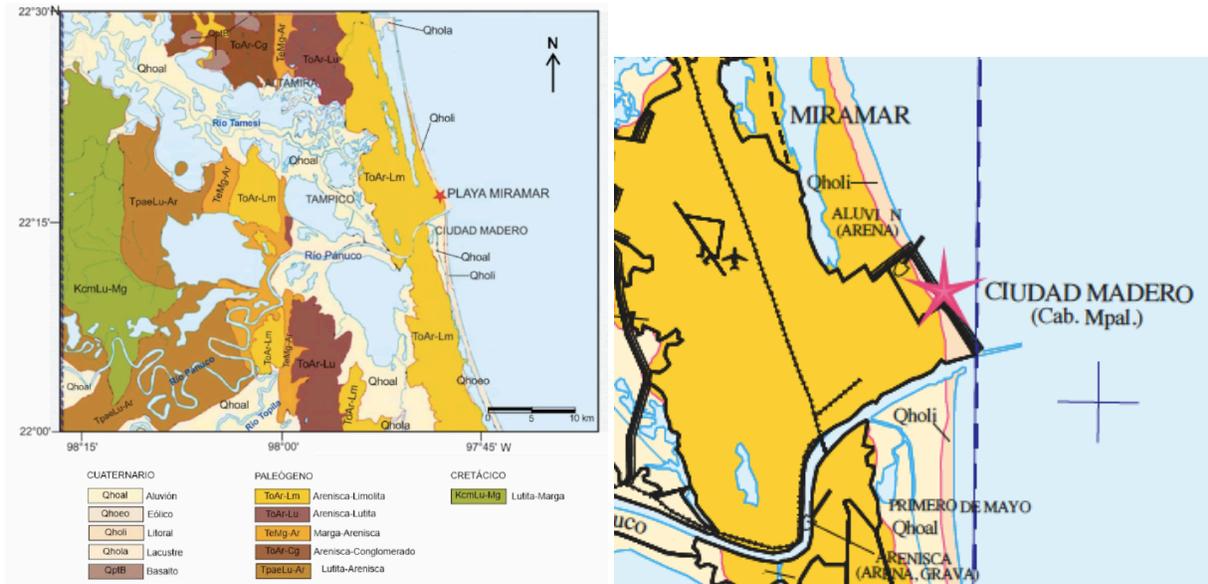


Figura 3.2 Izquierda: Mapa de la geología del área de estudio y sus alrededores. Extraído de Paulín Zavala (2020). Derecha: Carta Geológico-Minera TampicoF14-3-6.

Topografía y Batimetría

El municipio de Ciudad Madero se localiza en la Provincia Llanura Costera del Golfo Norte, que se extiende al territorio de los estados de San Luis Potosí, Nuevo León, Tamaulipas, Hidalgo y Veracruz. Esta provincia se caracteriza por extensas llanuras donde la topografía es relativamente plana y ausencia de lomeríos o sistemas montañosos. La mayor parte del territorio del municipio presenta pendientes de 0 al 5% (GET, 2019). La profundidad de la plataforma continental en la zona de estudio va de 0 a 200 metros (Romero Sánchez, 2019).

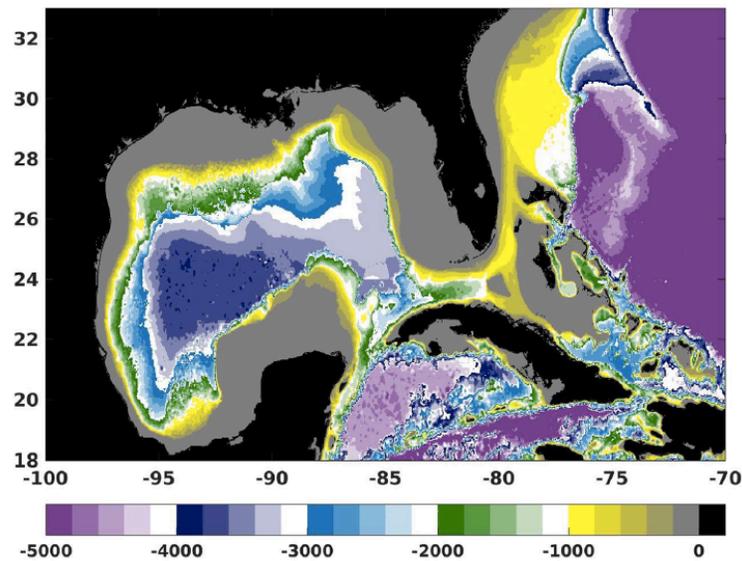


Figura 3.3 Batimetría del Golfo de México y Mar Caribe. La profundidad se muestra en metros. La plataforma continental se muestra en negro. La zona gris señala zonas de plataformas continentales con profundidades en el rango de 0 a 200 m. Los tonos en azul oscuro muestran las regiones en rango de 3800 a 4000 m (Romero Sánchez, 2019).

Granulometría

En el trabajo de Paulín Zavala (2020) para el análisis granulométrico de sedimentos de Playa Miramar, se clasificaron los sedimentos como pertenecientes a un ambiente de alta energía, con tamaño de arena fina y bien clasificada. Los parámetros texturales en su conjunto muestran que los procesos de energía predominantes en el área de estudio son característicos de playas. Además, las relaciones entre los parámetros texturales muestran influencia de ríos y viento como medio de transporte de sedimentos.

Hidrografía

El Municipio de Ciudad Madero forma parte de la Región Hidrológica Pánuco RH-26, en contacto con las cuencas del río Pánuco y río Tamesí. El elemento hidrológico más importante de la región es el Golfo de México, seguido por el río Pánuco, al cual se le une el río Tamesí en su parte final. Dada su ubicación y cercanía con respecto a la zona de muestreo, el río Pánuco es especialmente importante para esta investigación. El paisaje natural en la parte sur del municipio está integrado por el río Pánuco, que sirve como límite geopolítico y físico entre el Estado de Tamaulipas y el Estado de Veracruz.

En la red hidrográfica de la cuenca del río Pánuco sobresalen los ríos Moctezuma y Tamesí. El Moctezuma se origina en los ríos San Juan y Tula, a partir de que confluyen con el río Tempoal, donde después de recorrer 120 km cambia de nombre a río Pánuco hasta su desembocadura en el Golfo de México.

En el municipio de Ciudad Madero no hay plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que el drenaje vierte todas las aguas residuales directamente al río Pánuco sin tratamiento previo. Se estima que en el municipio las aportaciones de aguas residuales de origen doméstico son de $50,202\text{m}^3\text{día}^{-1}$ (GET, 2019).

Ampliando la perspectiva y considerando todo el Golfo de México, los ríos Misisipi y el sistema Grijalva Usumacinta serían los elementos hidrográficos que mayor aporte de agua dulce descargan al golfo.

Marea y Oleaje

De acuerdo a las tablas de marea del CICESE para la estación de Ciudad Madero, Tamaulipas (22 13 N, 97 51 W para el mes de noviembre de 2019, fecha del muestreo) la marea registrada tiene una amplitud mínima de ≈ 20 cm y máxima de ≈ 50 cm, siendo de tipo semidiurno, con un nivel medio del

mar de 25 cm. El oleaje tiene un altura de 0.6-1.2 m con periodos de 6 a 8 s con dirección norte (Kasper Zubillaga, Armstrong-Altrin, Carranza-Edwards, Morton-Bermea, & Cruz, 2013).

Corrientes

El Golfo de México es un mar semicerrado que ocupa la cuenca semicerrada más extensa del océano Atlántico tropical. La circulación marina en el Golfo de México se genera por energía mecánica generada por acción eólica, flujo de agua a través del Canal de Yucatán, descargas fluviales e intercambio térmico. Los principales rasgos de la circulación en el Golfo de México son la corriente del Lazo, los frentes y los giros ciclónicos y anticiclónicos (Monreal et al., 2004).

La Corriente del Caribe circula de sur a norte, paralela a la línea de costa del Estado de Quintana Roo. La corriente se forma por la unión de la Corriente Ecuatorial del Norte, la Corriente de Brasil y la Corriente de Guyana, que penetran entre los estrechos de las Antillas Menores. Las aguas del Mar Caribe abandonan la región por el Canal de Yucatán en dirección al Golfo de México y hacia la Florida, cambiando de nombre a Corriente de Yucatán.

La continuación de la Corriente de Yucatán a lo largo del Golfo de México se conoce como Corriente del Lazo. El agua que entra al Golfo de México se mueve anticiclónicamente (en el sentido de las manecillas del reloj) y sale por el Estrecho de Florida, formando la Corriente del Lazo.

La Corriente del Lazo puede desplazarse hacia el norte del Golfo de México elongándose y originando un remolino o giro anticiclónico asociado al esfuerzo del viento. Los giros pueden durar varios meses e interactuar y fusionarse conforme se renueva su formación, o generar más de un vórtice (ciclónico y anticiclónico) al colisionar con el talud continental. En la Bahía de Campeche se distingue una celda de circulación ciclónica, que está presente la mayor parte del año. Los remolinos contribuyen al transporte de calor, sal y nutrientes a través de las aguas del Golfo de México (Romero Sánchez, 2019).

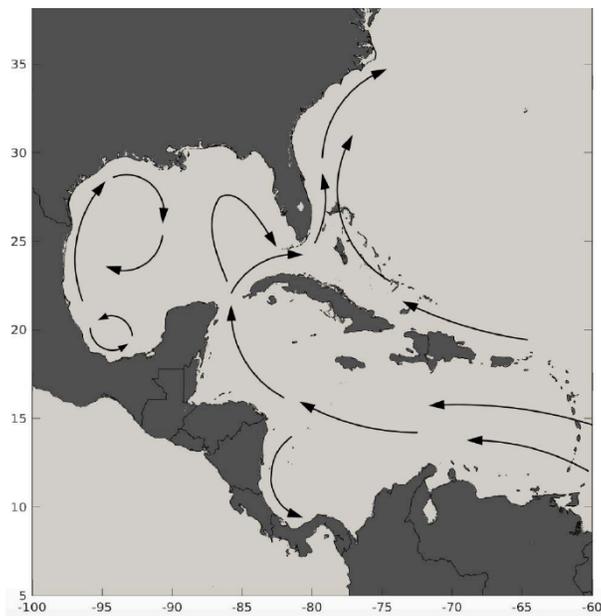


Figura 3.4 Esquema de circulación superficial del Mar Intra-Americano (Romero Sánchez, 2019)

Sobre la plataforma continental en el Golfo de México, el principal motor de la circulación son los vientos, y su patrón es muy similar a las corrientes superficiales. Su dirección inherente a la forma cóncava del Golfo de México, genera corrientes estacionales ciclónicas y anticiclónicas (Zavala-Hidalgo, Morey, & O'Brien, 2003).

En la plataforma continental frente a Tamaulipas la dirección promedio de la corriente en otoño e invierno es dirección sur (septiembre-marzo) mientras que en primavera y verano es dirección norte (mayo-agosto). Durante el periodo de circulación sur, la corriente alcanza la Bahía de Campeche, donde al encontrarse con la corriente que fluye en dirección opuesta, genera un transporte temporal costa afuera; mientras que en el periodo de circulación norte, la corriente alcanza el sur de la plataforma continental de Texas, favoreciendo el transporte fuera de la costa igualmente (Zavala-Hidalgo et al., 2003).

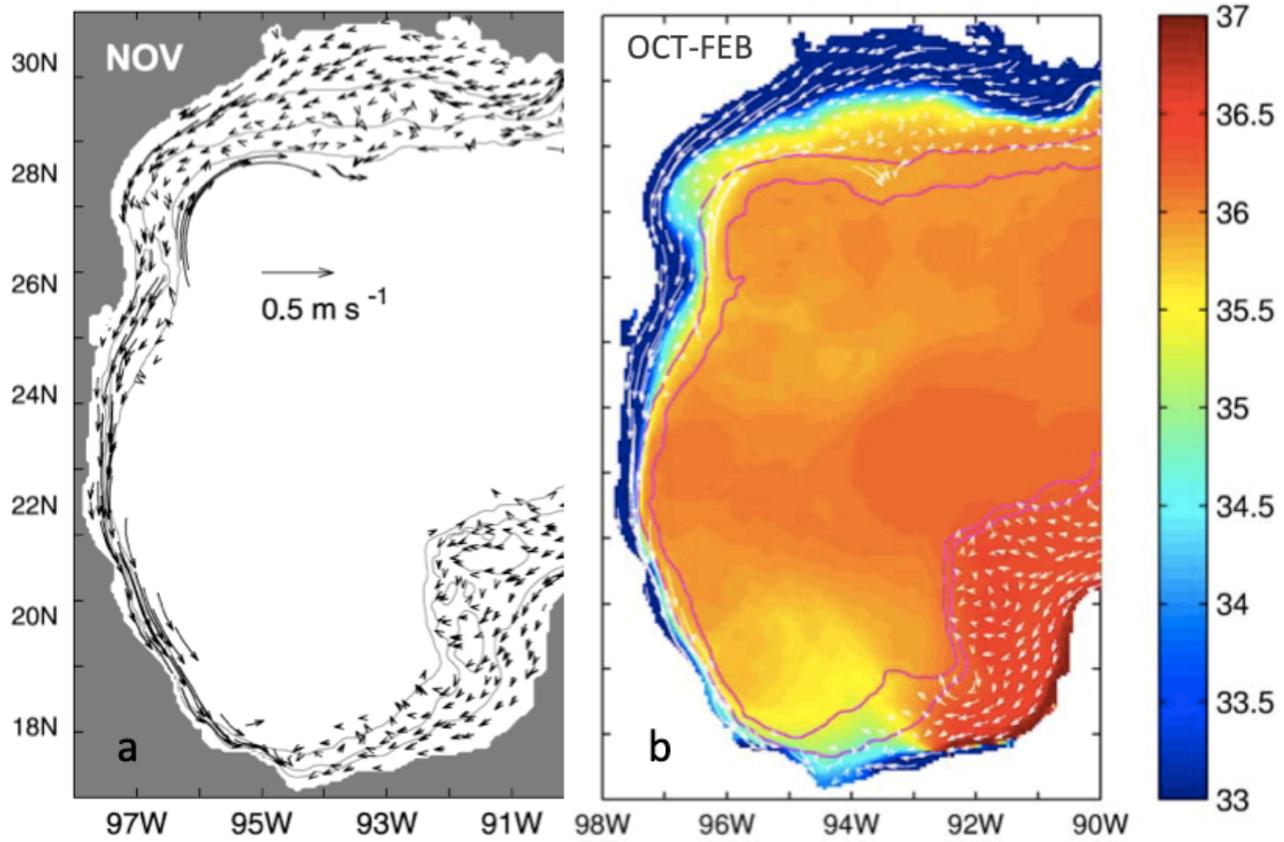


Figura 3.5 Corriente superficial mensual promedio según un modelo generado con datos de 7 años a lo largo de la plataforma del Golfo de México en las isobatas de 25, 50 y 200 m (b). Salinidad superficial promedio para el periodo octubre a febrero (a). Modificado de Zavala-Hidalgo et al. (2003).

IV. Metodología

Esta sección describe el proceso metodológico seguido en este trabajo de investigación. Se describe desde el trabajo de muestreo en campo, el trabajo de laboratorio y el manejo de datos. En algunos procesos se hicieron diversas adecuaciones a la metodología citada; en estos casos, se hace la señalación apropiada y se procede a describir lo realizado en este trabajo. Se recomienda revisar la metodología original para todo aquel que desee hacer análisis similares al de este trabajo, puesto que algunas adecuaciones fueron necesarias por las características particulares de nuestras muestras o las restricciones sanitarias por COVID-19, y podría suceder que bajo otras condiciones sea mejor seguir al pie de la letra la metodología original, o hacer adecuaciones diferentes a las mías.

Muestreo

El trabajo de recolección de muestras en campo se llevó a cabo en noviembre del 2019, en Playa Miramar, en el municipio de Ciudad Madero, Tamaulipas.

Los puntos de muestreo se encuentran a una distancia de 50 m entre sí, en un transecto de 1 km sobre el perfil de la playa. Fueron colectadas 20 muestras de sedimentos de playa (supra-playa), cada una de aproximadamente 2 kg.

Secado y Almacenamiento

Una vez en el laboratorio, las muestras colectadas se secaron a $\approx 40^{\circ}\text{C}$ y se preservaron en bolsas de plástico resellables para evitar su contaminación; fueron almacenadas en el Laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, hasta su uso.

Análisis de Granulometría

El análisis granulométrico se realizó en el laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. De cada muestra, bien homogeneizada por cuarteo, se tomaron 40 g de sedimento para ser tamizado durante 20 minutos con un tamizador Ro-Tap Testing Sieve Shaker, Modelo B, de TYLER® Industrial Products. Se utilizaron doce tamices con luz de malla distintas (ϕ ; 4, 3.75, 3.25, 3, 2.25, 2, 1.25, 1, 0.25, 0.0, -0.75, -1.0). Cada fracción del sedimento, así como los 40 gramos iniciales, se pesaron con una báscula analítica OHAUS® Explorer, y se generó la base de datos correspondiente.

Siguiendo la metodología de Folk and Ward (1957) se calcularon los siguientes parámetros texturales: media, desviación estándar, asimetría y curtosis. Para el análisis granulométrico se usó el programa



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

GRADISTAT 8.0 Grain Size Analysis Program (Blott, 2010). Este programa utiliza las ecuaciones y parámetros texturales que se pueden observar en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Ecuaciones y parámetros del programa GRADISTAT 8.0 Grain Size Analysis Program (Blott, 2010).

Medidas gráficas logarítmicas de Folk & Ward (1957)					
Media	Desviación estándar	Asimetría		Curtosis	
$M_z = \frac{\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}}{3}$	$\sigma_t = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6.6}$	$S_K = \frac{\phi_{16} + \phi_{84} - \phi_{50}}{2(\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_5 + \phi_{95} - \phi_{50}}{2(\phi_{95} - \phi_5)}$		$K_G = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44(\phi_{75} - \phi_{25})}$	
Clasificación σ_t	Asimetría S_{KI}		Curtosis K_G		
Muy bien clasificado	<0.35	Asimetría muy positiva	1.0 a 0.3	Muy platicúrtica	<0.67
Bien clasificado	0.36 a 0.50	Asimetría positiva	0.3 a 0.1	Platicúrtica	0.67 a 0.90
Moderadamente bien clasificado	0.51 a 0.70	Simétrica	0.1 a -0.1	Mesocúrtica	0.91 a 1.10
Moderadamente clasificado	0.71 a 1.0	Asimetría negativa	-0.1 a -0.3	Leptocúrtica	1.11 a 1.5
Mal clasificado	1.1 a 2.0	Asimetría muy negativa	-0.3 a -1.0	Muy leptocúrtica	1.51 a 3.0
Muy mal clasificado	2.1 a 4.0			Extremadamente leptocúrtica	>3.0
Extremadamente mal clasificado	>4.1				

Medidas gráficas geométricas de Folk & Ward (1957)					
Media	Desviación estándar				
$M_G = \exp\left(\frac{\ln P_{16} + \ln P_{50} + \ln P_{84}}{3}\right)$	$\sigma_G = \exp\left(\frac{\ln P_{16} - \ln P_{84}}{4} + \frac{\ln P_5 - \ln P_{95}}{6.6}\right)$				
Asimetría	Curtosis				
$SK_G = \frac{\ln P_{16} + \ln P_{84} - 2(\ln P_{50})}{2(\ln P_{84} - \ln P_{16})} + \frac{\ln P_5 + \ln P_{95} - 2(\ln P_{50})}{2(\ln P_{95} - \ln P_5)}$	$K_G = \frac{\ln P_5 - \ln P_{95}}{2.44(\ln P_5 - \ln P_{95})}$				
Clasificación σ_t	Asimetría S_{KI}		Curtosis K_G		
Muy bien clasificado	<1.27	Asimetría muy positiva	1.0 a 0.3	Muy platicúrtica	<0.67
Bien clasificado	1.27 a 1.41	Asimetría positiva	0.3 a 0.1	Platicúrtica	0.67 a 0.90
Moderadamente bien clasificado	1.41 a 1.62	Simétrica	0.1 a -0.1	Mesocúrtica	0.91 a 1.10
Moderadamente clasificado	1.62 a 2.00	Asimetría negativa	-0.1 a -0.3	Leptocúrtica	1.11 a 1.5
Mal clasificado	2.00 a 4.00	Asimetría muy negativa	-0.3 a -1.0	Muy leptocúrtica	1.51 a 3.0
Muy mal clasificado	4.00 a 16.00			Extremadamente leptocúrtica	>3.0
Extremadamente mal clasificado	>16.00				

Composición geoquímica del sedimento

Esta preparación de las muestras se hizo en el Laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Para el análisis geoquímico, cada una de las 20 muestras se homogeneizaron por cuarteo, y luego se pesaron 25 g por muestra (Anexo 4.1). Las muestras se molieron en un pulverizador FRITSCH2 durante intervalos de 10 minutos para evitar sobrecalentar el equipo, y se tamizaron durante 15 minutos (tamiz ASTM 200: 3.75 ϕ ; 74 μ m) con un tamizador Ro-Tap Testing Sieve Shaker, Modelo B, de TYLER® Industrial Products. Finalmente, el sedimento molido y tamizado se guardó en bolsas de plástico pequeñas con cierre hermético.

El análisis de composición geoquímica del sedimento se realizó en el Laboratorio Activation Laboratories Ltd. (Actlabs), en Canadá. De los 25 g de sedimento por muestra que fueron molidos, se apartaron 10 g de las muestras molidas, que fueron enviados por paquetería a los laboratorios Actlabs

para su análisis. El análisis realizado fue Digestión Cuasitotal de Elementos mediante cuatro ácidos: clorhídrico, nítrico, perclórico y fluorhídrico.

Una muestra de 0.25 g se digiere con los cuatro ácidos. Primero con ácido fluorhídrico, seguido de una mezcla de ácidos nítrico y perclórico, calentado utilizando un calentamiento controlado por programador preciso, en varios ciclos de rampa y mantenimiento (ramping and holding) que secan las muestras. Una vez secas, las muestras se vuelven a disolver con ácido clorhídrico y nítrico. Las muestras digeridas se diluyen y analizan mediante un ICP-MS. Esta digestión puede no ser completamente total si hay minerales resistentes; As, Sb y Cr pueden volatilizarse parcialmente. Los estándares a los que se sujeta esta prueba son: OREAS 72a, OREAS 101b, OREAS 98, OREAS 13b, OREAS 904, OREAS 45d, OREAS 96, OREAS 923, OREAS 621, OREAS 77b, OREAS 681, OREAS 70b.

Cálculo de índices de calidad del sedimento

Para evaluar los niveles de contaminación y el riesgo ambiental por metales en sedimento se calcularon: el índice de geoacumulación (Igeo), factor de enriquecimiento (FE) y la Guía de Calidad de Sedimento (SQG) (CCME, 1995a; Håkanson, 1980; Müller, 1969). Se utilizaron los valores obtenidos de los análisis de composición geoquímica del sedimento y las ecuaciones y parámetros correspondientes en cada caso, las cuales se pueden consultar en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Ecuaciones y parámetros de Índices de Calidad del Sedimento.

Factor de enriquecimiento (Håkanson, 1980).																																		
Ecuación		Categorías de clasificación																																
$FE = \frac{\left(\frac{C_{MI}}{C_{MR}}\right)_{muestra}}{\left(\frac{V_{MI}}{V_{MR}}\right)_{referencia}}$	<p>C_{MI}: concentración del metal de interés en la muestra. C_{MR}: concentración del metal de referencia en la muestra. V_{MI}: valor de fondo del metal de interés. V_{MR}: valor de fondo del metal de referencia.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Valor</th> <th>Categoría</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>FE < 2</td> <td>Pobrementemente enriquecido</td> <td style="background-color: blue;"></td> </tr> <tr> <td>2 < FE < 5</td> <td>Moderadamente enriquecido</td> <td style="background-color: green;"></td> </tr> <tr> <td>5 < FE < 20</td> <td>Significativamente enriquecido</td> <td style="background-color: yellow;"></td> </tr> <tr> <td>20 < FE < 40</td> <td>Altamente enriquecido</td> <td style="background-color: orange;"></td> </tr> <tr> <td>FE > 40</td> <td>Extremadamente enriquecido</td> <td style="background-color: red;"></td> </tr> </tbody> </table>	Valor	Categoría		FE < 2	Pobrementemente enriquecido		2 < FE < 5	Moderadamente enriquecido		5 < FE < 20	Significativamente enriquecido		20 < FE < 40	Altamente enriquecido		FE > 40	Extremadamente enriquecido															
Valor	Categoría																																	
FE < 2	Pobrementemente enriquecido																																	
2 < FE < 5	Moderadamente enriquecido																																	
5 < FE < 20	Significativamente enriquecido																																	
20 < FE < 40	Altamente enriquecido																																	
FE > 40	Extremadamente enriquecido																																	
Índice de geoacumulación (Müller, 1969).																																		
Ecuación		Categorías de clasificación																																
$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{\left(\frac{C_{MI}}{C_{MR}}\right)_{muestra}}{1.5 \times \left(\frac{V_{MI}}{V_{MR}}\right)_{referencia}} \right]$	<p>C_{MI}: concentración del metal de interés en la muestra. C_{MR}: concentración del metal de referencia en la muestra. V_{MI}: valor de fondo del metal de interés. V_{MR}: valor de fondo del metal de referencia. 1.5: factor de corrección de los valores basales debido a efectos litogénicos.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Clase</th> <th>Igeo</th> <th>Categoría</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>Igeo ≤ 0</td> <td>Sin contaminación</td> <td style="background-color: grey;"></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0 < Igeo ≤ 1</td> <td>Baja contaminación</td> <td style="background-color: blue;"></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>1 < Igeo ≤ 2</td> <td>Moderadamente contaminado</td> <td style="background-color: green;"></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>2 < Igeo ≤ 3</td> <td>Moderada-altamente contaminado</td> <td style="background-color: yellow;"></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>3 < Igeo ≤ 4</td> <td>Alta mente contaminado</td> <td style="background-color: orange;"></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>4 < Igeo ≤ 5</td> <td>Muy altamente contaminado</td> <td style="background-color: red;"></td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>Igeo > 5</td> <td>Extremadamente contaminada</td> <td style="background-color: brown;"></td> </tr> </tbody> </table>	Clase	Igeo	Categoría		0	Igeo ≤ 0	Sin contaminación		1	0 < Igeo ≤ 1	Baja contaminación		2	1 < Igeo ≤ 2	Moderadamente contaminado		3	2 < Igeo ≤ 3	Moderada-altamente contaminado		4	3 < Igeo ≤ 4	Alta mente contaminado		5	4 < Igeo ≤ 5	Muy altamente contaminado		6	Igeo > 5	Extremadamente contaminada	
Clase	Igeo	Categoría																																
0	Igeo ≤ 0	Sin contaminación																																
1	0 < Igeo ≤ 1	Baja contaminación																																
2	1 < Igeo ≤ 2	Moderadamente contaminado																																
3	2 < Igeo ≤ 3	Moderada-altamente contaminado																																
4	3 < Igeo ≤ 4	Alta mente contaminado																																
5	4 < Igeo ≤ 5	Muy altamente contaminado																																
6	Igeo > 5	Extremadamente contaminada																																
Cociente promedio ERM (Fuentes-Hernández et al., 2019; Long et al., 1998).																																		
Ecuación		Categorías de clasificación																																
$m_{ERM}Q = \frac{\sum_i^n 1 \left(\frac{C_i}{ERM_i}\right)}{n}$	<p>ERM_i: valor ERM de toxicidad para el metal i C_i: concentración medida del metal i n: número de metales</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>m-ERM-Q</th> <th>Probabilidad de toxicidad</th> <th>Categoría</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>m-ERM-Q < 0.1</td> <td>Baja (9%)</td> <td>T1</td> <td style="background-color: green;"></td> </tr> <tr> <td>0.1 < m-ERM-Q < 0.5</td> <td>Cercana al 21%</td> <td>T2</td> <td style="background-color: yellow;"></td> </tr> <tr> <td>0.51 < m-ERM-Q < 1.5</td> <td>Media (49%)</td> <td>T3</td> <td style="background-color: orange;"></td> </tr> <tr> <td>m-ERM-Q > 1.51</td> <td>Alta (76%)</td> <td>T4</td> <td style="background-color: red;"></td> </tr> </tbody> </table>	m-ERM-Q	Probabilidad de toxicidad	Categoría		m-ERM-Q < 0.1	Baja (9%)	T1		0.1 < m-ERM-Q < 0.5	Cercana al 21%	T2		0.51 < m-ERM-Q < 1.5	Media (49%)	T3		m-ERM-Q > 1.51	Alta (76%)	T4													
m-ERM-Q	Probabilidad de toxicidad	Categoría																																
m-ERM-Q < 0.1	Baja (9%)	T1																																
0.1 < m-ERM-Q < 0.5	Cercana al 21%	T2																																
0.51 < m-ERM-Q < 1.5	Media (49%)	T3																																
m-ERM-Q > 1.51	Alta (76%)	T4																																

Microplásticos

Extracción de microplásticos del sedimento

La extracción de microplásticos del sedimento se ejecutó mediante separación por densidad y fue conducida según lo propuesto por Thompson et al., (2004), Claessens et al., (2011) y Wang et al., (2017). Este procedimiento fue realizado en el Laboratorio de Sedimentología del ICMYL, UNAM.

En esta investigación se usaron cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de zinc ($ZnCl_2$) para la separación por densidad. Debe considerarse que la metodología de extracción de microplásticos con NaCl tiene hasta 97.5% de precisión, por lo que la abundancia de microplásticos puede subvalorarse; y la mayor eficacia del procedimiento se logra para los microplásticos que tengan una densidad $<1.2 \text{ gcm}^{-3}$ (Anexo 5). Es por esto que en una primer fase se realizará separación por densidad con NaCl y posteriormente con $ZnCl_2$, que tiene un rango de densidad de 1.5 a 1.8 gcm^{-3} , complementando así la separación y asegurando que los polímeros más pesados, como el PVC, sean recuperados.

De cada una de las muestras de la zona de estudio se pesaron 20 g de sedimento (Anexo 5) y se siguió paso a paso el protocolo de separación por densidad de microplásticos que se detalla a continuación.

Protocolo de separación de microplásticos con NaCl y $ZnCl_2$

A continuación se detallan los pasos a seguir para extraer microplásticos del sedimento mediante separación por densidad. Este protocolo está adaptado de Crawford & Quinn (2017).

1. Verificar que la zona de trabajo esté perfectamente limpia. Utilizar bata de algodón e implementar el protocolo de prevención de contaminación con microplásticos (Anexo 5).
2. Preparar una solución concentrada de NaCl (densidad 1.2 gcm^{-3}) y de $ZnCl_2$ (1.7 gcm^{-3}). La proporción ideal de solución salina con el sedimento es de 3:1. Por ejemplo: tres partes de solución de NaCl o $ZnCl_2$ (60 mL), para una parte de sedimento (20 g). Es importante verificar con un densímetro la solución al terminar de prepararla. En caso de reciclar la solución salina para ser usada múltiples veces, es necesario verificar la densidad antes de iniciar un nuevo ciclo de uso.
3. Homogeneizar por cuarteo el sedimento a utilizar con una espátula de metal durante 30 segundos.
4. En un vaso de precipitados de 250 mL se agrega el sedimento (20 g) y la solución (60 mL).
5. Con un agitador magnético se mezcla la solución a 300 rpm durante 20 minutos. Para evitar salpicaduras y proteger la muestra se recomienda tapar los vasos de precipitado con papel aluminio.

6. Enjuagar la mosca del agitador magnético con solución salina de la misma clase usada para retirar cualquier material adherido.
7. Dejar asentar la muestra durante 24 horas. Las muestras deben dejarse en una superficie plana y firme, y estar cubiertas para evitar su contaminación.
8. Filtrar el sobrenadante de la muestra. En este caso se utilizó un sistema swinnex (jeringas de 20 mL, filtro tamaño de poro 1 μm); el filtrado puede ser realizado al vacío o por gravedad, según el equipo e instalaciones con que se cuente.
9. Enjuagar el filtro con agua destilada para evitar la formación excesiva de cristales de NaCl o ZnCl_2 .
10. Remover con cuidado el filtro y colocar en una caja Petri de cristal.
11. Secar los filtros a 30°C durante 24 horas o hasta que estén completamente libres de humedad; pueden dejarse secar a la intemperie siempre y cuando sean protegidos con una cubierta protectora (por ejemplo: filtros de celulosa comunes para cafetera).

Clasificación morfológica y conteo de los microplásticos

La clasificación morfológica y conteo de los microplásticos fue conducido según lo propuesto por Thompson et al., (2004) y Claessens et al., (2011) y Wang et al., (2017). En este caso el conteo incluye abundancia y color. Tanto el conteo como la clasificación morfológica se realizaron simultáneamente. La clasificación morfológica contempla cuatro categorías distintas: fibras, películas, esferoides y granulos.

1. Cada filtro fue observado con un microscopio estereoscópico VELAB^{MR} VE-S4. Visualmente se hizo la clasificación morfológica, el registro de abundancia y color. Cada filtro fue observado individualmente, por secciones, y con el aumento requerido.
2. Toma de fotografías. Se usó un microscopio estereoscópico y una cámara para microscopio para fotografiar los microplásticos (Nikon SMZ745T; objetivo 0.67x, 1x, 2x). Cada filtro fue observado individualmente, por secciones, y con el aumento requerido.
3. La medición de los microplásticos se hizo sobre las fotos obtenidas usando el software de uso libre ImageJ 1.53k. Todas las mediciones se hicieron con la debida previa calibración de las imágenes (Anexo) y con un aumento al 200% para facilitar la medición.

El conteo de microplásticos se hizo con ayuda de un contador manual de cuatro dígitos Barrilito®, para evitar perder la cuenta. La abundancia de microplásticos se reporta en unidades de piezas por kg, unidad frecuentemente utilizada en trabajos de investigación similares y que facilita la comparación de resultados. Para ello se extrapola la abundancia a kilogramos, pues esta investigación utiliza 20 g de sedimento únicamente.

De manera simultánea a la abundancia, se hizo el registro de color en las partículas contadas. Cabe mencionar que la clasificación de color es funcional y probablemente no agrade a ningún artista.

Buscando la menor arbitrariedad posible, se evitó elegir colores intermedios en el espectro cromático (verde-agua, lila, rosa pastel) y se agruparon en el color *parental*, independientemente del contraste o matiz. Los colores contemplados fueron: negro, transparente, amarillo, rojo, rosa, morado, azul, verde y café.

Al momento de fotografiar los microplásticos, para facilitar el enfoque con el microscopio, se colocó un cubreobjetos de cristal sobre los microplásticos una vez puestos en el portaobjetos, con el fin de nivelarlos.

Para manipular los filtros y los microplásticos se usaron pinzas no magnéticas de acero inoxidable con punta extra fina, varillas finas de acero inoxidable de punta plana, y para los microplásticos que así lo requirieron por su pequeño tamaño (fibras tipo pelusa particularmente), se usó una aguja de acupuntura montada sobre un palillo de madera.

Identificación de polímeros

Estos análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

Se seleccionaron fibras de microplásticos representativos de las muestras y se enviaron al laboratorio en sobres de 3 cm x 1 cm de papel encerado, debidamente etiquetados. Además, se envió una lista describiendo características de cada muestra enviada (color) para facilitar al especialista su detección en el sobre, pues por su pequeño tamaño, las fibras eran difíciles de percibir. Dado que los microplásticos han estado expuestos al ambiente, y fueron separados del sedimento con sales, en algunos casos el equipo detectaba mucho ruido en las mediciones. Para resolver esto, un segundo lavado con agua destilada tibia se hizo sobre los microplásticos ya seleccionados, y las muestras se enviaron para su análisis sobre los filtros utilizados, dentro de cajas Petri.

El análisis IR se realizó en un espectrómetro Nicolet is50R con el aditamento de Reflectancia Total Atenuada modelo Smart-iTX, con un cristal de diamante con una ventana óptica de 4000 a 550 cm^{-1} . Los espectros se adquirieron con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scans. La identificación de los espectros se hizo comparando el espectro de absorbancia de los microplásticos: 1) con la base de datos de librerías de referencia interna del equipo utilizado; y 2) espectros reportados en la literatura. En la figura 4.1 se presentan los espectros de diversos polímeros con los cuales fueron cotejados los espectros obtenidos para su clasificación por composición. Sin embargo, en la naturaleza los polímeros raramente se encuentran en su forma pura, de modo que es necesario conocer las bandas características de cada polímero, y las combinaciones en que puede presentarse, por ello, en la figura 4.1 se muestran las bandas más representativas de diversos polímeros. En la Tabla 4.3 se enlista la

base de datos de librerías de referencia interna del equipo utilizado, pero debe considerarse que en este trabajo las únicas relevantes son: *User Example Library* y *Hummel Polymer Sample Library*.

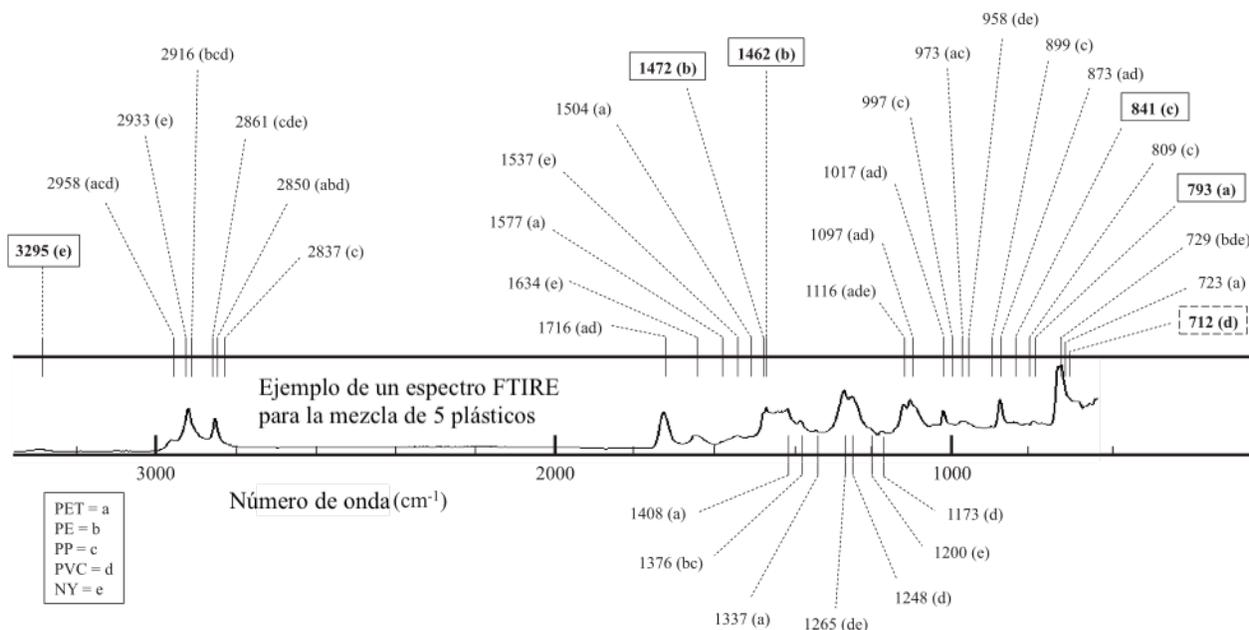


Figura 4.1 Espectros FTIR de muestras mezcladas de PET, PE, PP, PVC y NY (Fan, Huang, Lin, & Li, 2021).

Tabla 4.3 Base de datos de librerías de referencia interna del equipo Nicolet is50R

Librerías de referencia en Nicolet is50R
User Example Library
Hummel Polymer Sample Library
Aldrich Condensed Phase Sample Library
Aldrich Vapor Phase Sample Library
Georgia State Crime Lab Sample Library
Organics by Raman Sample Library
Sigma Biological Sample Library

Características superficiales (microtexturas)

Este análisis se hizo en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL-JSM6360LV) para estudiar la textura superficial de los microplásticos recuperados de las muestras. Con el MEB JEOL JSM6360LV se usó el detector de electrones secundarios al alto vacío, un rango de aceleración de voltaje de 0.5 a 30 kV y un rango de

amplificación de 30 a 200,000 X. La amplificación máxima está limitada por la composición de la muestra y sensibilidad de la misma al haz de electrones. En la figura 4.3 se muestra el equipo con el que se realizaron los análisis, y un ejemplo de sedimento y de microplásticos montados en un portamuestras, listos para analizarse.

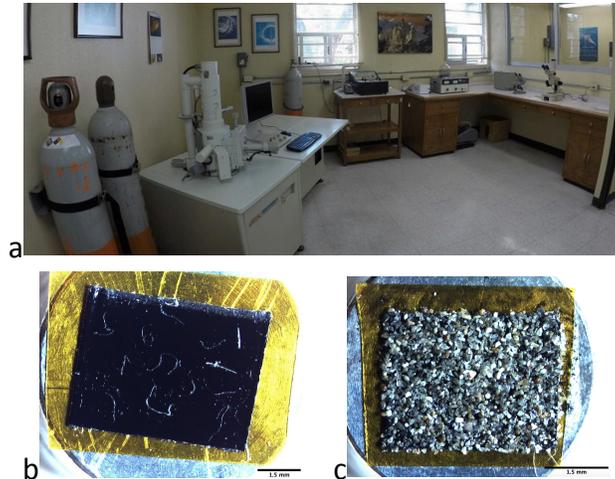


Figura 4.2 a) Servicio Académico de Microscopía Electrónica de Barrido del ICMYL, UNAM; equipo e instalaciones. b) Muestra ejemplo de microplásticos PM1 para análisis en SEM. c) Muestra ejemplo de sedimentos para análisis en SEM.

Cuando existe mucha erosión en las muestras, la visualización ha de repetirse en diferentes sitios superficiales (al menos tres sitios) (Wang et al., 2017). La clasificación textural o de características superficiales se realizó de acuerdo con la metodología de Zbyszewski et al., (2014). Es importante mencionar que esta metodología se propuso con observaciones hechas en microplásticos intemperizados y extraídos del medio natural, no trabajados de manera artificial en laboratorio.

Zbyszewski et al., (2014) proponen 7 categorías para clasificar las microtexturas superficiales: fracturas, partículas adheridas, huecos mecánicos, huecos de disolución, oxidación granular, escamas, surcos/hondonadas; y dos grupos que dividen estas categorías en las producidas por intemperismo químico o intemperismo mecánico. En la figura 4.4 se muestran ejemplos de las microtexturas que conforman la clasificación.

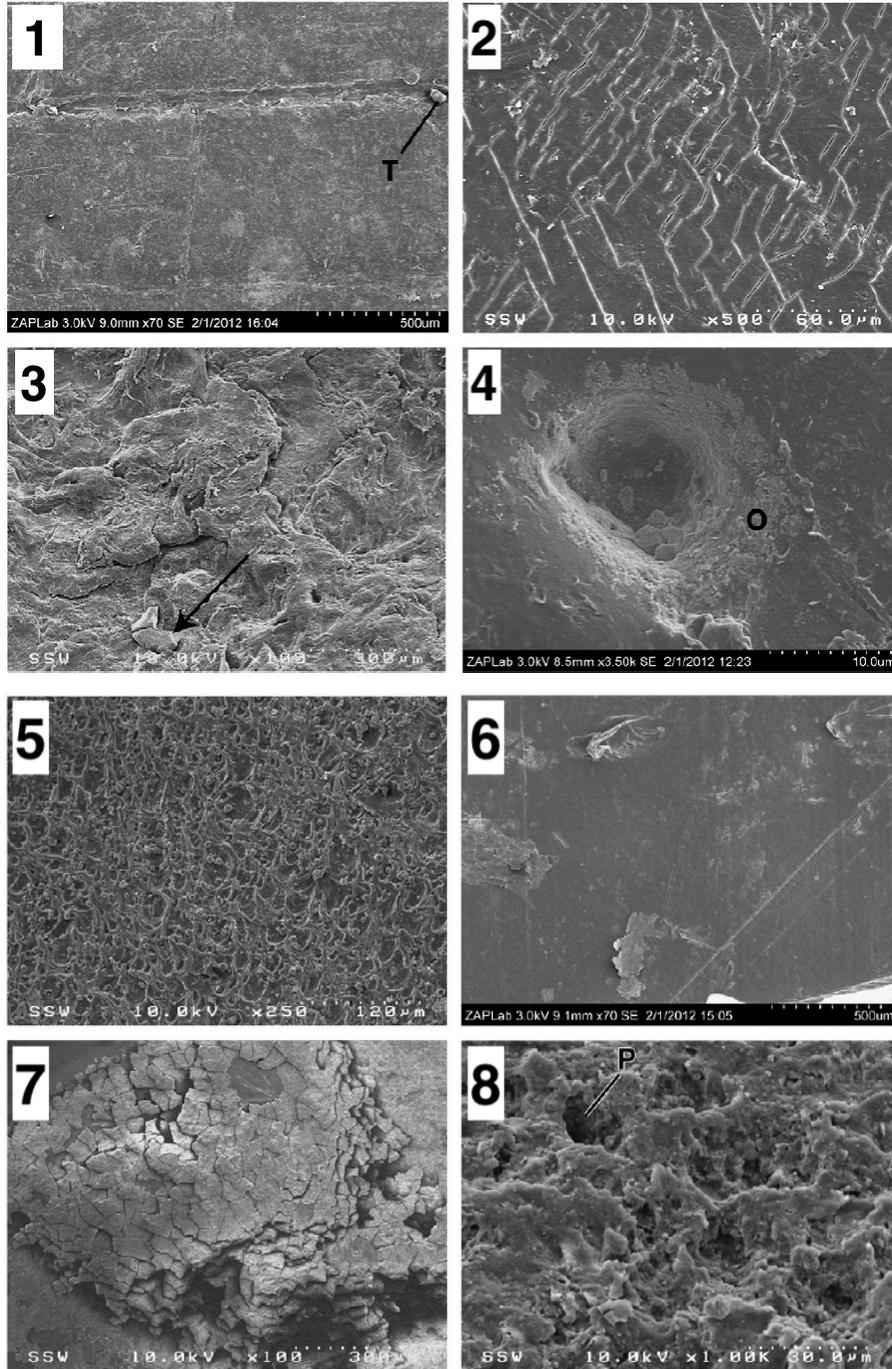


Figura 4.3 Clasificación de microtexturas (Zbyszewski et al., 2014). 1-4 Intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] 5-8 Intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

Análisis de metales en microplásticos

Este análisis se hizo en el Laboratorio Universitario de Petrología (Lup) del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (Langem) (LUP-LANGEM); que pertenece al Instituto de Geofísica, UNAM. La metodología de esta sección está adaptada de Ashton et al. (2010). En la figura 4.5 se pueden ver fotos del equipo utilizado.

Para determinar los metales que ocurren naturalmente en la zona de estudio, primero se hizo este análisis en sedimentos. La muestra de sedimento se montó sobre cinta adhesiva doble cara en un portamuestras de cristal y fueron recubiertos con grafito en aerosol marca Henkel (Composición: heptano(142-82-5), 2-propanal(67-63-0), butano (106-97-8), propano (74-98-6)).

Para los microplásticos se hizo lo siguiente:

1. Se hizo un submuestreo de los microplásticos recuperados en la separación por densidad; de cada muestra se seleccionaron aleatoriamente tres microplásticos.
2. Todos los seleccionados se lavaron juntos con agua destilada tibia: primero se dejaron remojando durante 12 horas y luego se hicieron 5 ciclos de enjuague. Tanto en la primera fase como la segunda, se utilizó el sistema swinnex previamente descrito.
3. Posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas sobre el filtro del sistema swinnex, manteniendo la muestra cubierta con un filtro de celulosa tipo canasta.
4. La muestra de microplásticos secos y lavados se montó sobre cinta adhesiva doble cara en un portamuestras de cristal y fueron recubiertos con grafito utilizando un sistema de preparación de muestras Denton Vacuum Desk V-HP. Este equipo tiene la capacidad de depositar con precisión una cubierta conductora fina de grafito (utilizando barras de grafito); dado las características de los microplásticos de este trabajo, este recubrimiento era más adecuado que el aerosol enlatado, que es más grueso.

Se utilizó una microsonda electrónica JEOL modelo JXA-8900R, Electron Probe Microanalyzer (EPMA). Con esta microsonda se pueden analizar áreas hasta de 90mm por 90mm, su resolución es de 6 nanómetros (WD: 11mm), aceleración de voltaje máximo de 35kV, con electrones secundarios y un rango de amplificación de 40 a 300,000 X. La amplificación máxima está limitada por la composición de la muestra y sensibilidad de la misma al haz de electrones.

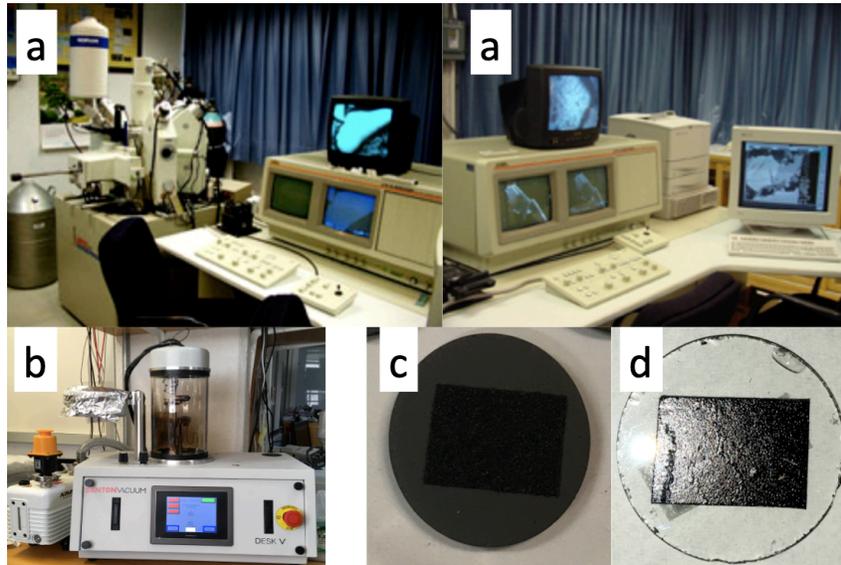


Figura 4.4 SEM-EDS del LUP-LANGEM a) Microsonda electrónica; b) Denton Vacuum; c) muestra de sedimento cubierta con aerosol de grafito; d) muestra de microplásticos cubierta con aerosol fino.

V. Resultados y Discusión

Es momento de introducir nuestros hallazgos. De manera general, esta sección se organiza de la siguiente manera: primeramente se desglosan los resultados y discusión de granulometría, en seguida los de geoquímica y posteriormente los resultados de los cálculos de índices de calidad del sedimento. Una vez concluida esta parte, se desglosan los resultados y discusión de microplásticos: primero abundancia, tamaño y color, luego la identificación de polímeros, posteriormente las características superficiales, y cerramos esta parte con los metales detectados en microplásticos. Para contextualizar estos resultados, se concluye la sección de resultados y discusión con una comparación de trabajos similares en otras partes del planeta.

Granulometría

A continuación se presentan los resultados del análisis granulométrico de las muestras de sedimento de la zona de estudio. En la sección de anexos se pueden consultar los datos preliminares como el peso exacto de las muestras antes de tamizar y peso por fracción de tamiz.

La Tabla 5.1 expone un panorama global de los parámetros texturales. Por cada muestra (columnas) se pueden observar los valores de la media, desviación estándar, asimetría y curtosis, tanto en unidades phi (ϕ) como en micras (μm); y la descripción particular de cada parámetro por muestra.

Tabla 5.1 Parámetros texturales de cada muestra de la zona de estudio.

Unidades y parámetro granulométrico	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6	PM7	PM8	PM9	PM10	
μm	M_z	133.98	135.38	135.40	136.08	132.22	136.01	135.55	136.07	136.09	135.32
	S_i	1.17	1.19	1.16	1.17	1.15	1.18	1.16	1.17	1.17	1.13
	S_k	0.11	0.03	0.16	0.19	-0.42	0.20	0.17	0.20	0.20	-0.30
	K_G	2.45	3.20	2.57	2.76	1.96	2.83	2.63	2.70	2.73	1.87
ϕ	M_z	2.90	2.88	2.88	2.88	2.92	2.88	2.88	2.88	2.88	2.89
	S_i	0.22	0.25	0.22	0.23	0.20	0.24	0.22	0.22	0.22	0.17
	S_k	-0.11	-0.03	-0.16	-0.19	0.42	-0.20	-0.17	-0.20	-0.20	0.30
	K_G	2.45	3.20	2.57	2.76	1.96	2.83	2.63	2.70	2.73	1.87
Descripción	M_z	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina
	S_i	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada
	S_k	Asimetría negativa	Simétrica	Asimetría negativa	Asimetría negativa	Asimetría muy positiva	Asimetría negativa	Asimetría negativa	Asimetría negativa	Asimetría negativa	Asimetría muy positiva
	K_G	Muy leptocúrtica	Extremadamente leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica
Unidades y parámetro granulométrico	PM11	PM12	PM13	PM14	PM15	PM16	PM17	PM18	PM19	PM20	
μm	M_z	132.08	132.71	135.49	135.42	136.46	135.81	134.81	135.28	135.76	135.33
	S_i	1.15	1.14	1.09	1.09	1.18	1.17	1.13	1.12	1.16	1.13
	S_k	-0.43	-0.41	-0.20	-0.20	0.23	0.19	-0.33	-0.30	0.18	-0.31
	K_G	2.05	1.98	1.23	1.23	2.93	2.74	1.90	1.86	2.66	1.90
ϕ	M_z	2.92	2.91	2.88	2.88	2.87	2.88	2.89	2.89	2.88	2.89
	S_i	0.21	0.19	0.13	0.13	0.24	0.22	0.18	0.17	0.22	0.17
	S_k	0.43	0.41	0.20	0.20	-0.23	-0.19	0.33	0.30	-0.18	0.31
	K_G	2.05	1.98	1.23	1.23	2.93	2.74	1.90	1.86	2.66	1.90
Descripción	M_z	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina	Arena fina
	S_i	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada	Muy bien clasificada
	S_k	Asimetría muy positiva	Asimetría muy positiva	Asimetría positiva	Asimetría positiva	Asimetría negativa	Asimetría negativa	Asimetría muy positiva	Asimetría muy positiva	Asimetría negativa	Asimetría muy positiva
	K_G	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica	Muy leptocúrtica

M_z : media, S_i : desviación estándar, S_k : Asimetría, K_G : curtosis, μm : micras, ϕ : phi.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

La figura 5.1 presenta el análisis textural del promedio estadístico de la zona de estudio para cada parámetro textural y de forma general. Se pueden observar los valores de la distribución del tamaño de grano, las unidades de medición, y el método utilizado para calcular los valores (en este trabajo solo se considera la metodología de Folk y Ward, más el programa GRADISTAT también obtiene resultados con el Método de Momentos). Además, se presenta una gráfica que muestra la distribución del tamaño de grano promedio tanto en unidades phi (ϕ) como en micras (μm).

Estadísticas de la muestra						
Error de tamizado: 0.1%			Grupo textural: Arena			
Tipo de muestra: unimodal, muy bien clasificada			Nombre del sedimento: arena fina muy bien clasificada			
	μm	ϕ	Distribución del tamaño de grano			
MODE 1:	137	2.868	Grava: 0.0%	Arena gruesa: 0.2%		
MODE 2:			Arena: 99.8%	Arena media: 2.1%		
MODE 3:			Lodo: 0.2%	Arena fina: 82.2%		
D10:	114.5	2.751		Arena muy fina: 15.2%		
MEDIAN or D50:	135.4	2.884	Grava muy gruesa: 0.0%	Limo muy grueso: 0.0%		
D90:	148.6	3.126	Grava gruesa: 0.0%	Limo grueso: 0.0%		
D90/D10:	1.297	1.136	Grava media: 0.0%	Limo intermedio: 0.0%		
D90-D10:	34.03	0.375	Grava fina: 0.0%	Limo fino: 0.0%		
D75/D25:	1.123	1.060	Grava muy fina: 0.0%	Limo muy fino: 0.0%		
D75-D25:	15.69	0.167	Arena muy gruesa: 0.1%	Arcilla: 0.0%		

	Método de Momentos			Método de Folk & Ward		
	Aritmético μm	Geométrico μm	Logarítmico ϕ	Geométrico μm	Logarítmico ϕ	Descripción
MEDIA (M_G):	140.4	2.886	2.886	135.4	2.884	Arena fina
CLASIFICACIÓN (σ_T):	53.17	0.35.9	0.359	1.193	0.255	Muy bien clasificada
ASIMETRÍA (S_K):	16.25	-1.660	1.660	0.040	-0.040	Simétrica
CURTOSIS (K):	438.9	48.08	48.08	3.201	3.201	Extremadamente leptocúrtica

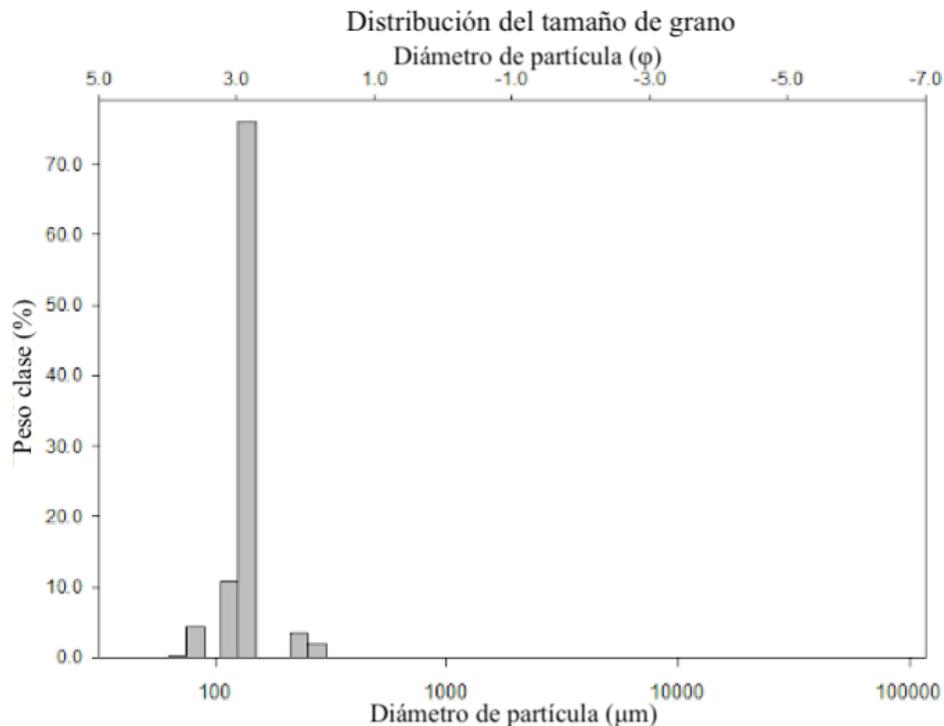


Figura 5.1 Estadística promedio de la granulometría de la zona de estudio. Arriba: datos numéricos del análisis textural del promedio estadístico de los datos. Abajo: gráfica de la distribución del tamaño de grano. Resultados obtenidos con el programa GRADISTAT 8.0

Las muestras pertenecen al grupo textural de las arenas (arena gruesa 0.2%, arena media 2.1%, arena fina 82.2%, arena muy fina 15.2%), siendo arena fina y muy fina el 97.4% del total. El sedimento se caracteriza como arena fina muy bien clasificada.

La figura 5.2 muestran la distribución y acumulación del sedimentos en unidades phi, respectivamente. Se puede observar, similar a la figura 5.1, que aproximadamente el 80% del sedimento tiene un diámetro de partícula cercano a 3ϕ , mientras que los demás rangos tienen una representación mucho menor, tanto en acumulación como en diámetro de partícula.

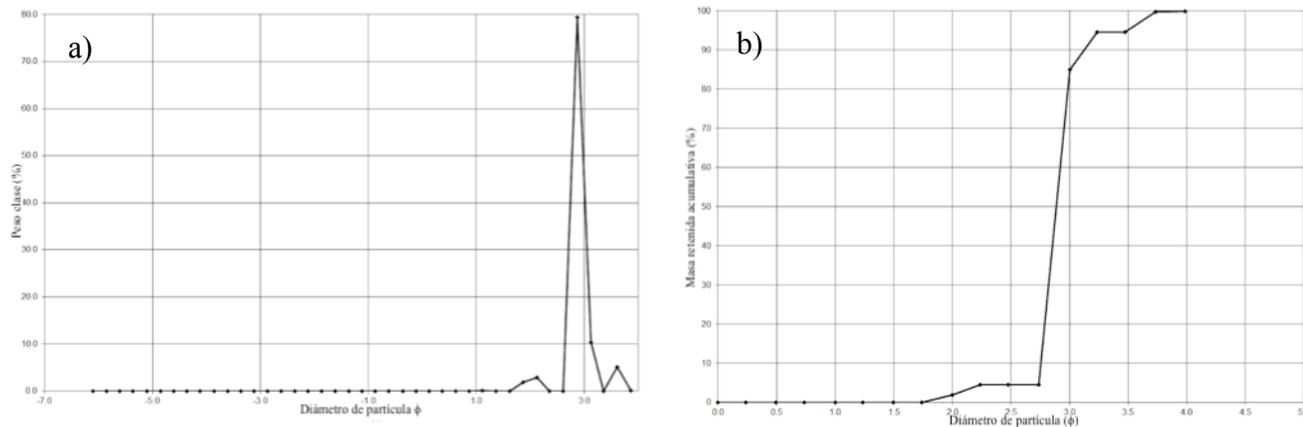


Figura 5.2 a) Grafica de distribución del sedimento en unidades phi. b) Gráfica acumulativa del sedimento en unidades phi. Resultados obtenidos con el programa GRADISTAT 8.0

En la figura 5.3 se puede observar que en ambos diagramas las muestras corresponden al extremo que indica una composición predominantemente arenosa. En el caso del diagrama grava-arena-lodo, el diagrama indica un leve giro hacia lodo, mientras que en el caso del diagrama arena-limo-arcilla un leve giro hacia limo.

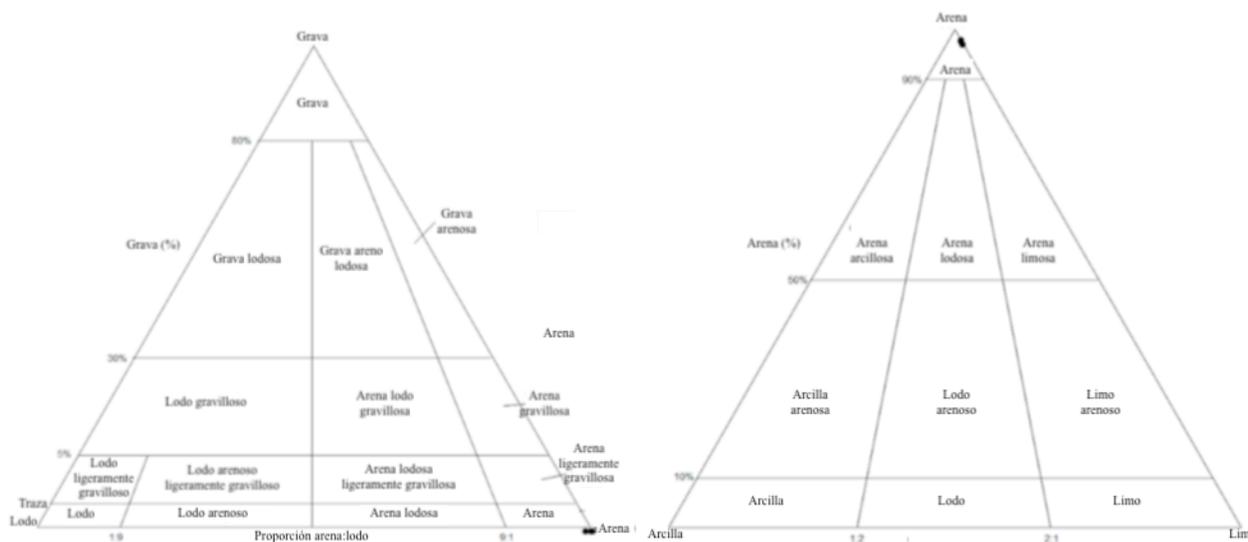


Figura 5.3 Izquierda: Diagrama Grava-Arena-Lodo. Derecha: Diagrama Arena-Limo-Arcilla. Resultados obtenidos con el programa GRADISTAT 8.0

Geoquímica

En esta sección se muestran los resultados de análisis geoquímico. Elementos traza como B, Cd, In, Sb, Sn, Ta, y Te estuvieron por debajo del límite de detección para todas las muestras, por lo que no se muestran en las tablas correspondientes. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de elementos mayores, en la Tabla 5.3 se muestran los resultados de elementos traza y en la 5.4 los resultados de tierras raras.

Es importante considerar que este trabajo de investigación concede mayor peso al análisis de microplásticos, y que el análisis geoquímico es, más bien, un paso intermedio en dicho objetivo. Por lo anterior, el análisis y discusión más fuertes de este apartado se centra en el cálculo y discusión de índices de calidad del sedimento.

Tabla 5.2 Concentración de elementos mayores en sedimentos de playa Miramar.

Elemento	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Al	6.21	6.15	6.86	6.57	6.93	6.96	7.23	6.58	6.94	7.15	7.41	6.33	6.62	6.76	6.46	6.33	6.66	6.3	6.74	6.57
Ca	2.29	1.99	2.12	2.13	2.13	2.25	2.04	2.14	2.16	2.52	2.43	2.22	2.08	2.14	1.9	2.05	2.34	2.23	2.26	2.17
Fe	3.56	3.24	2.89	2.99	2.83	2.81	2.77	2.56	2.77	2.98	2.77	2.74	2.45	2.43	2.23	2.54	2.74	2.55	2.44	2.43
K	2.11	1.98	2.31	2.35	2.41	2.47	2.26	2.4	2.15	2.31	2.55	2	2.15	2.26	2.34	2.4	2.3	2.34	2.23	2.23
Mg	1.31	1.15	1.25	1.19	1.23	1.34	1.33	1.2	1.24	1.37	1.35	1.32	1.15	1.2	1.08	1.12	1.27	1.22	1.22	1.22
Na	2.15	2.13	2.29	2.27	2.18	2.4	2.11	1.96	2.06	2.11	2.39	2.15	2.1	2.29	2.32	2.11	2.13	2.11	2.15	2.21

Unidades de concentración: %; Límite de detección: 0.01%; Método de detección TD-MS

Tabla 5.3 Concentración de elementos trazas en sedimentos de Playa Miramar.

Elemento	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Ag	0.33	-	-	0.06	-	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	-	0.05	0.05	-	-	0.05	0.06	0.05	-
As	5.9	7.4	8.9	5.7	5.2	6.3	9.4	7.4	7.7	6.9	5.7	5.3	5.1	9.4	7.7	6.7	5.6	6.5	5.5	5.3
Ba	640	623	701	679	726	752	733	739	707	702	803	647	680	753	699	679	686	713	720	737
Be	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.4
Bi	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07
Co	13.9	12.4	13.4	13.2	12.7	13.5	13.4	12.1	12.3	13.8	14.1	12.6	11.8	13.1	11.6	11.6	12.5	12	12.4	12.3
Cr	303	209	191	198	192	146	202	148	157	210	160	185	117	120	115	128	184	123	118	101
Cs	1.57	1.51	1.79	1.74	1.71	1.82	1.87	1.7	1.68	1.71	2.02	1.73	1.71	1.86	1.68	1.69	1.73	1.78	1.8	1.8
Cu	485	7.9	22.9	49.7	43.7	39.4	13.6	28.1	21.5	14.1	20.5	21.4	18.3	10.9	3.3	14.3	78.5	169	53.3	17.8
Ga	12.6	12.9	13.6	14	14	14.7	14.3	13.5	14.6	14.8	15.5	13.6	13.1	13.8	12.7	13.6	14.3	13.8	14.1	13.6
Ge	-	-	-	0.1	0.1	0.2	-	-	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Hf	1.1	0.5	0.7	0.6	0.7	0.9	1.2	1	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	1.1	0.9	0.7	0.9	0.7	0.7
Li	20.1	19.1	21.1	20.2	21.3	21.3	20.5	19.5	19.1	20.2	22.5	19.4	18.9	20	19.3	20.1	20.1	20.2	20.2	19.4
Mn	610	569	533	568	487	521	517	492	528	591	510	507	467	452	435	485	491	484	483	449
Mo	0.06	-	-	-	0.07	0.06	0.28	0.13	0.07	-	-	0.06	-	0.05	0.29	0.08	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
Ni	52.9	47.1	57	51.9	54.5	57.4	58.1	53.4	49.9	53.1	62.3	52.4	49.4	60.9	50.5	50.8	55.8	55.6	55.6	54.6
Pb	13.2	10.3	10.9	11.1	12.3	11.5	11	10.6	10.2	10.4	11.9	10.4	9.7	11.3	10.9	10.9	10.9	11	10.6	10.6
Rb	60.3	59.7	68.8	66.6	73.4	75.2	75.9	75.8	70.8	72	87.4	67.5	68.7	78.6	69	69.1	71.5	73.9	75.2	77.4
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	-	0.001
Se	1	0.8	1.1	1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.2	1.4	1.2	1.3	1.3	0.9	1.1	1.2	1.2	1.2	1.5
Sr	308	297	307	312	298	318	314	331	332	350	350	326	324	342	278	301	308	316	318	326
Th	6	5.1	5.5	5	4.9	5.4	4.8	4.2	5.4	4.9	5.1	7.3	4	4.4	4.3	4.7	5.4	4.7	5.3	4.5
Tl	0.35	0.33	0.38	0.35	0.37	0.4	0.36	0.36	0.35	0.35	0.42	0.33	0.33	0.38	0.39	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38
U	1.3	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1
V	68	67	36	29	27	32	61	56	56	46	34	28	26	25	50	55	42	45	28	35
W	-	-	-	5.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	14.2	12.5	11.8	12.2	11.3	13.1	12.6	12.1	13.7	15.2	13.3	13.1	11.3	11.5	9.8	11.2	12.4	11.8	12.2	11.5
Zn	143	58.1	55.9	65	65.4	60.7	59.1	52.5	55.9	62.9	60.8	53.8	48	51.8	46.9	50.3	73.7	86.4	61.4	51.6
Zr	33	20	23	19	22	28	42	37	29	29	26	18	17	19	34	31	24	29	22	23

(-) Por debajo del límite de detección. Unidades de concentración: ppm; Método de detección: TD-MS; El límite de detección varía para cada elemento y se puede consultar en el anexo 4.3.

En la figura 5.4 se muestra el diagrama normalizado con el promedio de la corteza continental superior para elementos traza. En la figura 5.5 se muestra el diagrama normalizado con condrita para tierras raras

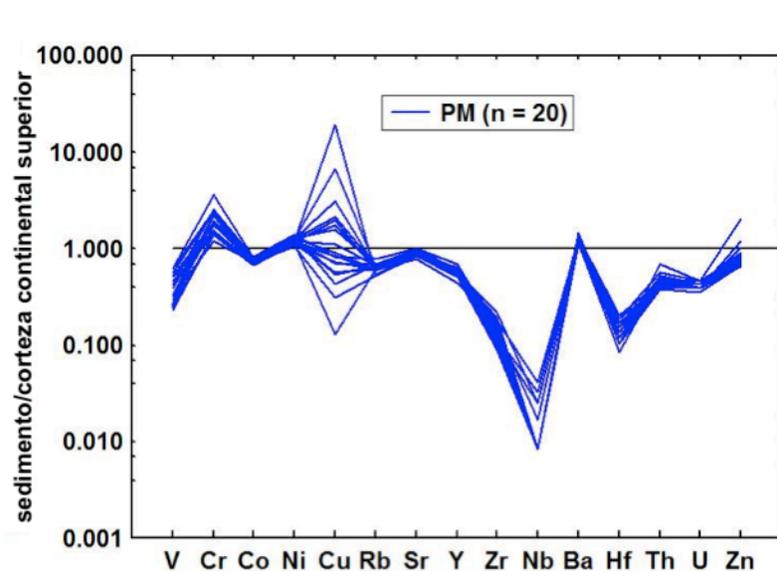


Figura 5.4 Diagrama normalizado con el promedio de la corteza continental superior para elementos traza de los sedimentos costeros en Playa Miramar (Taylor y McLennan, 1985).

Tabla 5.4 Concentración de elementos tierras raras en sedimentos de Playa Miramar.

Elemento	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Yb	1.6	1.4	1.3	1.3	1.1	1.3	1.3	1.2	1.3	1.5	1.3	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2
Tm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tb	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
Sm	5	3.8	3.6	3.8	3.6	4.3	3.4	3	3.6	4.2	4.1	4.4	3.5	3.4	3.2	3.5	3.9	3.4	3.9	4.2
Pr	7	5.8	5.1	5.4	4.9	6	5	4.9	5.8	6.4	5.4	5.7	4.9	4.9	4.4	4.8	5.6	5	5.1	4.9
Nd	25.8	22.4	19.3	20.2	18.2	22.1	19.3	18.3	21.8	24	20.5	21.8	18.2	18.4	16.8	18.9	21.3	19.2	19.4	18.2
Lu	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
La	28.7	25.8	21.9	23.5	21.2	25.7	21.9	20.5	25	26.7	23.5	22.7	20.5	20.4	18.8	20.3	23.6	21.1	21.2	20.7
Ho	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Gd	4.2	3.6	3.3	3.3	3.1	3.4	3.1	3.2	3.6	4.2	3.5	3.5	2.9	3	2.7	3.1	3.4	3.1	3.3	3.1
Eu	1.15	0.94	0.96	0.95	0.88	1.04	0.92	0.93	1.01	1.14	1	1.04	0.92	0.92	0.87	0.93	1.02	0.96	0.98	0.89
Er	1.9	1.7	1.5	1.5	1.4	1.6	1.5	1.4	1.6	1.8	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.4	1.4	1.4	1.5	1.3
Dy	3.3	2.7	2.4	2.6	2.4	2.6	2.6	2.5	2.6	3	2.7	2.7	2.3	2.2	2	2.4	2.5	2.4	2.5	2.3
Ce	58.8	51	43.9	46.5	43.6	51.4	43.9	40.8	50	53.6	46.8	47.1	41.8	41.3	37.7	41.5	48.3	42.1	42.9	41.7

Unidades de concentración: ppm; Método de detección: TD-MS; El límite de detección varía para cada elemento y se puede consultar en el anexo 4.3.

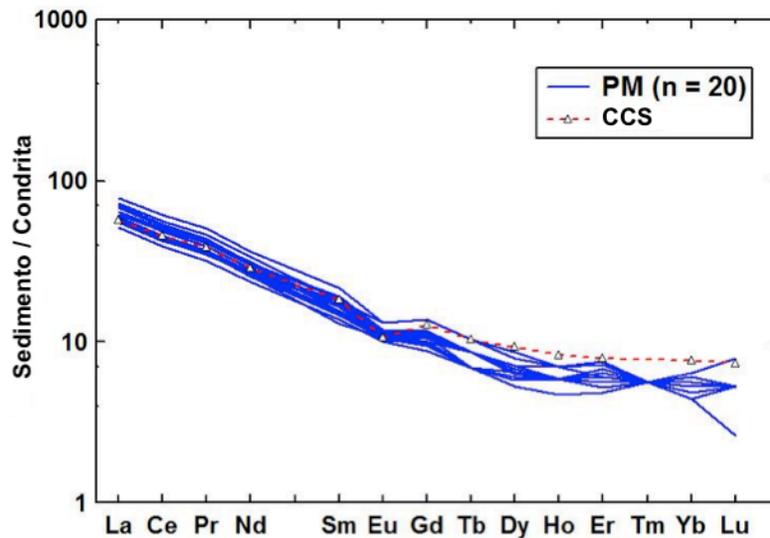


Figura 5.5 Diagrama normalizado con condrita para tierras raras de los sedimentos costeros en Playa Miramar. CCS: corteza continental superior (Taylor y McLennan, 1985).

Índices de calidad del sedimento

En esta sección se muestran los resultados del cálculo del Factor de Enriquecimiento, Índice de Geoacumulación, y los valores comparados de CEQG y m-ERM-Q.

En la sección de anexos se puede consultar el valor calculado de cada índice para todos los elementos del análisis geoquímico. Los siguientes elementos se presentaron por debajo del límite de detección y por ello no se muestran los resultados correspondientes: B, Cd, In, Sb, Sn, Ta, Te. De entre ellos, el cadmio es importante resaltarlo, pues era un metal objetivo en esta investigación y no se presentan resultados de él por los bajos niveles en que se encuentra en la zona de estudio. Por otra parte, el selenio se muestra en los resultados de FE e Igeo por los altos niveles que presenta.

Los valores en cada Tabla se presentan con código de color para facilitar su análisis visual, según se detalla en la metodología. En la sección inferior de las Tablas se muestra estadística exploratoria por cada elemento del índice calculado.

Factor de Enriquecimiento

En la Tabla 5.5 se muestran los valores del FE para arsénico, cromo, cobre, níquel, plomo, selenio y zinc. El cadmio no se muestra porque se presentaba por debajo de los límites de detección en la zona de estudio.

Tabla 5.5 Valores de Factor de Enriquecimiento (FE) en sedimentos de playa Miramar.

Muestra	Elemento						
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	Zn
PM1	5.09	4.61	25.08	1.55	1.00	25.86	2.60
PM2	6.44	3.21	0.41	1.40	0.79	20.89	1.07
PM3	6.94	2.63	1.07	1.52	0.75	25.75	0.92
PM4	4.64	2.85	2.43	1.44	0.80	24.44	1.12
PM5	4.02	2.62	2.03	1.44	0.84	25.49	1.07
PM6	4.84	1.98	1.82	1.50	0.78	27.69	0.99
PM7	6.96	2.64	0.60	1.47	0.72	28.87	0.92
PM8	6.02	2.12	1.37	1.48	0.76	31.72	0.90
PM9	5.94	2.14	0.99	1.31	0.69	32.39	0.91
PM10	5.17	2.77	0.63	1.36	0.69	26.95	0.99
PM11	4.12	2.04	0.89	1.53	0.76	30.34	0.93
PM12	4.48	2.76	1.09	1.51	0.78	30.44	0.96
PM13	4.12	1.67	0.89	1.36	0.69	31.53	0.82
PM14	7.44	1.68	0.52	1.64	0.79	30.88	0.87
PM15	6.38	1.68	0.16	1.43	0.80	22.37	0.82
PM16	5.67	1.91	0.73	1.46	0.81	27.90	0.90
PM17	4.50	2.61	3.79	1.53	0.77	28.93	1.25
PM18	5.52	1.84	8.61	1.61	0.82	30.59	1.55
PM19	4.37	1.65	2.54	1.51	0.74	28.59	1.03
PM20	4.32	1.45	0.87	1.52	0.76	36.66	0.89
Prom	5.35	2.34	2.83	1.48	0.78	28.41	1.08
DE	1.07	0.73	5.56	0.08	0.07	3.68	0.40
min	4.02	1.45	0.16	1.31	0.69	20.89	0.82
máx	7.44	4.61	25.08	1.64	1.00	36.66	2.60

Azul: pobremente enriquecido; Verde: moderadamente enriquecido; Amarillo: significativamente enriquecido; Rojo: Altamente enriquecido.

El níquel y plomo se presentan pobremente enriquecidos en toda la zona de estudio; igualmente el zinc a excepción de la muestra PM1, donde se presenta moderadamente enriquecido. El cromo oscila entre pobremente enriquecido y moderadamente enriquecido, en promedio presentándose moderadamente enriquecido.

En promedio, el cobre se presenta moderadamente enriquecido, pero su oscilación es más amplia: pasa de FE=0.16 (pobremente enriquecido), a FE=25.08 (altamente enriquecido). El arsénico se presenta con un promedio de FE significativamente enriquecido, oscilando entre moderada y significativamente enriquecido.

El selenio se presenta altamente enriquecido en toda la zona de estudio, siendo el único elemento de todos los reportados en la composición geoquímica del sedimento en presentar alto enriquecimiento de forma generalizada. De forma global se observa que PM1 presenta valores relativamente altos de

FE en todos los elementos, con los valores máximos de Cr, Cu, Pb y Zn, pero As y Se por debajo del promedio.

Índice de Geoacumulación

En la Tabla 5.6 se muestran los valores del I_{geo} para arsénico, cromo, cobre, níquel, plomo, selenio y zinc. El cadmio no se muestra porque se presentaba por debajo de los límites de detección en la zona de estudio.

Tabla 5.6 Valores de Índice de Geoacumulación (I_{geo}) en sedimentos de playa Miramar.

Muestra	Elemento				
	As	Cr	Cu	Ni	Se
PM1	1.76	1.62	4.06	0.05	4.11
PM2	2.10	1.10	0.00	0.00	3.80
PM3	2.21	0.81	0.00	0.02	4.10
PM4	1.63	0.92	0.70	0.00	4.03
PM5	1.42	0.80	0.43	0.00	4.09
PM6	1.69	0.40	0.28	0.00	4.21
PM7	2.21	0.82	0.00	0.00	4.27
PM8	2.00	0.50	0.00	0.00	4.40
PM9	1.99	0.51	0.00	0.00	4.43
PM10	1.78	0.89	0.00	0.00	4.17
PM11	1.46	0.44	0.00	0.03	4.34
PM12	1.58	0.88	0.00	0.01	4.34
PM13	1.46	0.15	0.00	0.00	4.39
PM14	2.31	0.16	0.00	0.13	4.36
PM15	2.09	0.16	0.00	0.00	3.90
PM16	1.92	0.35	0.00	0.00	4.22
PM17	1.59	0.80	1.34	0.03	4.27
PM18	1.88	0.30	2.52	0.10	4.35
PM19	1.54	0.14	0.76	0.01	4.25
PM20	1.53	0.00	0.00	0.02	4.61
Prom	1.81	0.59	0.50	0.02	4.23
DE	0.28	0.40	1.05	0.04	0.19
min	1.42	0.00	0.00	0.00	3.80
máx	2.31	1.62	4.06	0.13	4.61

Gris: sin contaminar; Azul: baja contaminación; Verde: Moderadamente contaminado; Amarillo: Moderada-altamente contaminado; Rojo: altamente contaminado; Vino: Muy altamente contaminado

Níquel, plomo y zinc presentan los índices de geoacumulación más bajos. El plomo se presenta sin contaminar en todas las muestras (I_{geo}=0.00 en todas las muestras). El zinc se presenta únicamente en PM1 con un valor de I_{geo}=0.80, que corresponde a baja contaminación. El níquel con I_{geo}=0.02, que corresponden a baja contaminación.

Cromo y Cobre presentan valores promedio de I_{geo} igualmente correspondientes a la categoría de baja contaminación, pero con una oscilación mayor en los resultados obtenidos. El Cromo presenta un promedio de $I_{geo}= 0.59$, un mínimo de 0 y un máximo de 1.62, mientras que el cobre presenta un valor promedio de $I_{geo}=0.5$, un mínimo de 0 y un máximo de 4.06 en PM1.

El arsénico presenta un valor promedio $I_{geo}=1.81$, moderadamente contaminado, oscilando entre 1.42 y 2.31, donde el valor máximo corresponde a la categoría de moderada-altamente contaminado.

El selenio se presenta con los mayores niveles de I_{geo} de todos los elementos analizados. Presenta un valor promedio de $I_{geo}=4.23$ que corresponde a muy altamente contaminado, un mínimo de 3.80 (altamente contaminado) y un máximo de 4.61 que corresponde a la misma categoría que el promedio.

CEQG y mERMQ

En la Tabla 5.6 se muestran los valores del CEQG y mERMQ para arsénico, cromo, cobre, plomo y zinc. El cadmio no se muestra porque se presentaba por debajo de los límites de detección en la zona de estudio. Para CEQG y mERMQ no se presentan valores de selenio puesto que estas regulaciones no lo incluyen. Para CEQG es importante recordar que los valores se contrastan con valores umbral y críticos que varían para cada elemento, y una misma categoría puede representarse con valores muy distintos si se observan simultáneamente dos elementos diferentes.

Tabla 5.7 Valores de CEQG y mERMQ en sedimentos de playa Miramar.

Muestra	CEQG					mERMQ
	As	Cr	Cu	Pb	Zn	
PM1	5.9	303	485	13.2	143	0.62
PM2	7.4	209	7.9	10.3	58.1	0.18
PM3	8.9	191	22.9	10.9	55.9	0.18
PM4	5.7	198	49.7	11.1	65	0.20
PM5	5.2	192	43.7	12.3	65.4	0.19
PM6	6.3	146	39.4	11.5	60.7	0.17
PM7	9.4	202	13.6	11	59.1	0.19
PM8	7.4	148	28.1	10.6	52.5	0.16
PM9	7.7	157	21.5	10.2	55.9	0.16
PM10	6.9	210	14.1	10.4	62.9	0.18
PM11	5.7	160	20.5	11.9	60.8	0.16
PM12	5.3	185	21.4	10.4	53.8	0.17
PM13	5.1	117	18.3	9.7	48	0.12
PM14	9.4	120	10.9	11.3	51.8	0.14
PM15	7.7	115	3.3	10.9	46.9	0.12
PM16	6.7	128	14.3	10.9	50.3	0.13
PM17	5.6	184	78.5	10.9	73.7	0.22
PM18	6.5	123	169	11	86.4	0.26
PM19	5.5	118	53.3	10.6	61.4	0.16
PM20	5.3	101	17.8	10.6	51.6	0.12
Prom	6.68	165.35	56.66	10.99	63.16	0.19
DE	1.39	48.47	107.26	0.79	20.93	0.11
min	5.10	101.00	3.30	9.70	46.90	0.12
máx	9.40	303.00	485.00	13.20	143.00	0.62

CEQG [Verde: efectos adversos ocurren raramente; Amarillo: efectos adversos posibles u ocasionales; Rojo efectos adversos ocurren frecuentemente]. mERMQ [Verde: efectos biológicos ocurren raramente; Amarillo: efectos ocurren ocasionalmente; Rojo: efectos biológicos ocurren frecuentemente].

El plomo se presenta con valores de CEQG correspondientes a la categoría de efectos adversos ocurren raramente en toda la zona de estudio. El zinc presenta un promedio de CEQG=63.16 que corresponde a la categoría de efectos adversos ocurren raramente, con un mínimo de 46.90 (misma categoría que el promedio) y un máximo de 143.00, siendo el valor máximo 2.2 veces el promedio y

que corresponde a la categoría de efectos adversos ocasionales. El cobre presenta la oscilación más amplia, con un promedio de $5CEQG=6.66$ que corresponde a efectos adversos ocasionales, mínimo de 3.30 (efectos adversos ocurren raramente) y un máximo de 485 en PM1, que corresponde a efectos adversos frecuentes.

El cromo presenta un promedio de $CEQG=165.35$ que corresponde a la categoría de efectos adversos frecuentes, un mínimo de 101 que corresponde a efectos adversos ocasionales, y un máximo de 303 en PM1 que corresponde a la misma categoría que el promedio, pero es 1.8 veces el promedio. El arsénico presenta un promedio $CEQG=6.68$ que corresponde a efectos adversos ocurren raramente, misma categoría que su valor mínimo de 5.10, mientras que el valor máximo 9.40 pertenece a la categoría de efectos adversos ocasionales.

En cuanto a mERMQ, se calculó un mERMQ que corresponde a efectos adversos ocasionales para todas las muestras excepto PM1, donde mERMQ corresponde a la categoría de efectos biológicos frecuentes. El valor promedio es de $mERMQ=0.19$, mínimo de 0.12 y máximo (PM1) 0.62.

Microplásticos

Separación, abundancia y clasificación.

En esta sección se muestran los resultados de la separación por densidad, la observación con microscopio estereoscópico y clasificación morfológica de microplásticos descritas en la metodología. En este trabajo de investigación, únicamente se recuperaron microplásticos tipo fibra.

En la Tabla 5.8 se muestran condensados los resultados obtenidos para cada punto de muestreo: número total de fibras recuperadas, estadística exploratoria de las mediciones individuales de los microplásticos, los colores observados de las mismas y la frecuencia en porcentaje en que fueron observados cada uno. Todos los datos de la Tabla 5.8 son referidos a los 20 g de sedimento analizados en la metodología y es importante tenerlo presente.

PM15 fue el punto de muestreo donde la abundancia fue menor, con 69 fibras, mientras que PM12 fue el punto de muestreo de mayor abundancia con 114 fibras.

La longitud promedio más larga se registró en PM11, con 2.23 mm, mientras que la longitud promedio más baja se registró en PM1 y PM18 con 0.98 mm. El mínimo de longitud se registró en PM14 y PM17 con 0.08 mm y el máximo se registró en PM11 con 13.77 mm.

Los colores registrados fueron: transparente, negro, azul, rojo, rosa, verde, morado, café y amarillo. Los más frecuentes en porcentaje fueron el transparente, negro y azul para todos los puntos de muestreo. El transparente fue desde 58.8% hasta 83.5% siendo el color más abundante en todos los puntos de muestreo.

Tabla 5.8 Abundancia, tamaño y color de los microplásticos en sedimentos de playa Miramar.

	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6	PM7	PM8	PM9	PM10
Abundancia (piezas)	85	82	88	72	96	89	97	72	96	91
Longitud (mm)										
Promedio	0.98	0.93	1.98	1.49	1.33	1.32	1.17	1.82	1.99	1.25
DE	0.58	0.54	2.20	1.02	1.11	0.81	0.63	1.69	1.60	0.96
Min	0.15	0.19	0.15	0.16	0.15	0.21	0.18	0.26	0.49	0.18
Max	3.51	2.76	12.59	4.81	12.31	3.91	3.16	8.88	9.24	5.39
Color (%)										
Transparente	58.8	68.3	76.1	68.1	66.7	75.3	83.5	65.3	82.3	59.3
Negro	17.6	13.4	10.2	4.2	11.5	7.9	5.2	11.1	8.3	12.1
Azul	2.4	11.0	6.8	12.5	13.5	10.1	7.2	12.5	5.2	14.3
Rojo	10.6	7.3	1.1	0.0	8.3	1.1	3.1	0.0	1.0	4.4
Rosa	0.0	0.0	1.1	2.8	0.0	2.2	0.0	4.2	2.1	3.3
Verde	0.0	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	4.4
Morado	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	1.1
Café	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.0	2.8	0.0	1.1
Amarillo	9.4	0.0	3.4	8.3	0.0	0.0	0.0	4.2	0.0	0.0
	PM11	PM12	PM13	PM14	PM15	PM16	PM17	PM18	PM19	PM20
Abundancia (piezas)	79	114	74	73	69	81	76	91	76	94
Longitud (mm)										
Promedio	2.23	1.43	2.06	1.89	1.69	1.44	1.32	0.98	1.17	1.35
DE	2.32	1.05	1.92	1.54	1.62	0.91	1.09	0.70	0.83	0.90
Min	0.29	0.17	0.19	0.08	0.11	0.09	0.08	0.14	0.10	0.19
Max	13.77	6.39	8.24	7.68	9.36	4.61	6.59	3.37	4.86	5.25
Color (%)										
Transparente	67.1	59.0	79.7	76.7	76.8	75.3	67.1	64.8	75	79.8
Negro	0.0	13.7	6.8	5.5	8.7	6.2	5.3	7.7	9.2	7.4
Azul	11.4	12.8	9.5	13.7	5.8	11.1	15.8	12.1	7.9	8.5
Rojo	7.6	4.3	1.4	0.0	0.0	2.5	0.0	1.1	0.0	0.0
Rosa	1.3	1.7	2.7	1.4	4.3	2.5	1.3	6.6	1.3	3.2
Verde	1.3	6.0	0.0	0.0	2.9	1.2	2.6	1.1	0.0	1.1
Morado	0.0	2.6	0.0	1.4	1.4	1.2	3.9	3.3	5.3	0.0
Café	3.8	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Amarillo	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	3.3	1.3	0.0

En la figura 5.6 se muestran fotografías tomadas a los microplásticos recuperados en las muestras. En cada caso se especifica el objetivo del microscopio con que fueron tomadas. La coloración azul (PM3-PM9) se debe a un defecto de calibración de la cámara. Imágenes como la que presenta un fondo negro (PM2) fueron las más útiles para realizar las mediciones de los microplásticos pues facilitaban la detección visual de las fibras. PM10, PM12 y PM18 fueron tomadas directamente sobre los filtros.

En los filtros se retuvo un poco de sedimento. Esto sucedió por el volumen que recibían las jeringas del sistema de filtración swinnex (20 mL), y el volumen total que debía filtrarse (60 mL), por lo que se agitaron un poco las muestras y se resuspendió el sedimento. En algunos casos los microplásticos se observaban por encima del sedimento. En otros casos, los microplásticos estaban enterrados

parcialmente en el sedimento (por ejemplo PM1, PM3-PM9, PM 11). Dependiendo el caso, la clasificación visual y las fotografías fueron hechas sin transferir los microplásticos del filtro, o extralléndolos y colocándolos en portaobjetos de cristal.

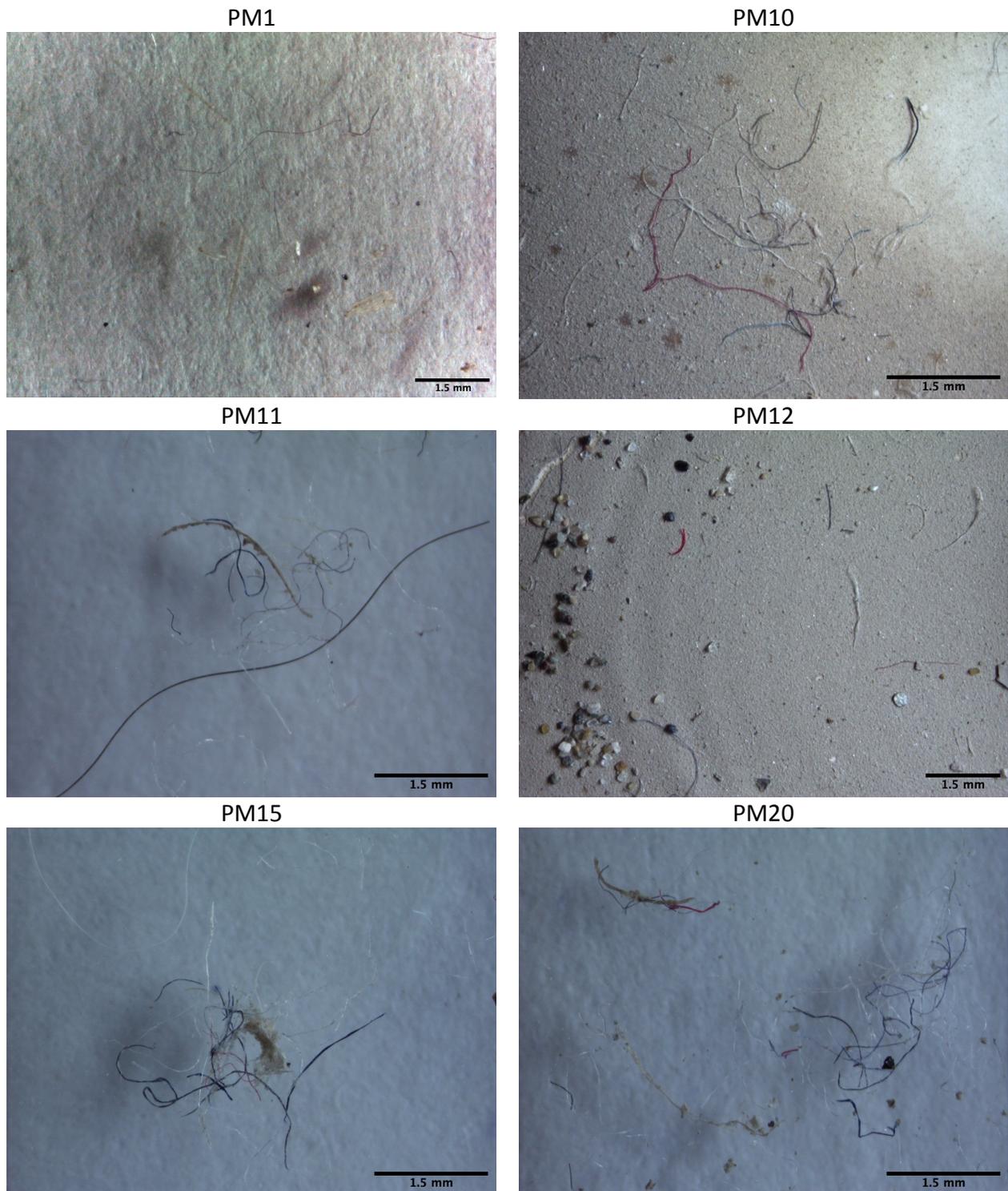


Figura 5.6 Microplásticos recuperados en las muestras analizadas mediante separación por densidad. PM1, y PM12 objetivo 0.67x; PM10, PM11, PM15 Y PM20 objetivo 1x. Microscopio estereoscópico.

Los microplásticos tipo fibra son una fuente importante de contaminación. Las fibras son indicadoras de contaminación por aguas residuales, puesto que se derivan del lavado de prendas de vestir manufacturadas con textiles sintéticos (poliéster principalmente) y se transportan a través del drenaje (Alomar et al., 2016b; Browne et al., 2011; de Falco et al., 2018; Van Cauwenberghe et al., 2015). La mayoría de las fibras plásticas son de poliéster o acrílico; una sola prenda de vestir en un solo ciclo de lavado puede desprender hasta 1,900 fibras (Browne et al., 2011). En sedimentos del río Saint Laurent en Canadá se detectaron concentraciones altas de microplásticos en áreas influenciadas por descargas de aguas dulces al mar, al igual que se detectaron altas concentraciones de micro esferas de plástico en sedimentos, las cuales se sugiere tienen origen en efluentes de drenaje municipal e industrial (Castañeda, Avlijas, Simard, & Ricciardi, 2014).

En primera instancia, todo lo anterior sugiere que en Playa Miramar existen descargas, y/o transporte, de aguas residuales que han transportado en suspensión fibras de polímeros plásticos originadas en textiles sintéticos. La composición polimérica se reporta y discute más adelante. Pero sobre el efluente de aguas podemos mencionar que en la época del año durante la cual se muestreó, la circulación de la zona va de norte a sur, y dado que la desembocadura del Pánuco se ubica al sur de la zona de muestreo, teóricamente tiene poca influencia inmediata sobre nuestra zona. No obstante, podrían estar sucediendo otros fenómenos: que los microplásticos sean depositados in situ por otros mecanismos, que los microplásticos antecedan a la temporada de circulación norte-sur, o que la influencia que la circulación tiene en el transporte de microplásticos sea menor que en otras temporadas del año, pero significativamente importante de todos modos.

Zbyszewski et al. (2014) reporta que en aguas epicontinentales (lago St. Clair, en la región de Grandes Lagos de Norteamérica) la abundancia de fibras de microplástico y el contenido de materia orgánica en sedimento son directamente proporcionales. En esta investigación no se realizó un análisis de materia orgánica en el sedimento, por lo que no podemos ofrecer datos concretos al respecto de ese punto. Sin embargo, visualmente se pudo observar que la materia orgánica en las muestras se limitaba a pedazos de materia vegetal muy ocasionales, y de gran tamaño, por lo que fueron removidas mediante el tamizado de las muestras antes de iniciar los análisis de microplásticos. Otro parámetro importante para inferir la presencia de materia orgánica, es el olor. Nuestras muestras no presentaban olor alguno, y se encontraban almacenadas en seco a temperatura ambiente, antes de iniciar nuestra investigación. En resumen, asumimos que el contenido de materia orgánica es relativamente bajo.

En Escocia, Estados Unidos y Suecia, países altamente industrializados y con costumbres avanzadas en tratamiento de desechos vertidos al mar o dejados en las playas por los turistas, se reportan concentraciones altas de fibras (Peng, Wang, & Cai, 2017), pero no de los otros tipos de microplásticos. Esto probablemente se deba a que aún teniendo un buen tratamiento de residuos y aguas residuales, estos no son adecuados para retener las fibras por su extrema delgadez. También es

factible sospechar que exista un mecanismo distinto por el que las fibras pueden introducirse al medio marino, pero se necesitan más estudios al respecto para poder determinar cuál es. En Playa Miramar se identificaron únicamente microplásticos tipo fibra, y la zona es la playa más turística de Tampico. Por ello, podemos inferir que el servicio de limpieza municipal es muy eficiente y busca una buena percepción estética de la zona, eliminando la basura plástica de mayor tamaño, e impidiendo que llegue a fragmentarse in situ.

Como se mencionó con anterioridad, en el municipio Ciudad Madero no hay plantas de tratamiento de aguas residuales, y el drenaje vierte todas las aguas residuales directamente al río Pánuco sin tratamiento previo. Siendo que el estimado de aportaciones de aguas residuales de origen doméstico son de $50,202\text{m}^3\text{día}^{-1}$ (GET, 2019), es impresionante observar que en nuestra zona de estudio los microplásticos se limitan a fibras. Por ahora, podemos atribuir la contaminación por microplásticos tipo fibra principalmente a las descargas de aguas residuales en la zona, principalmente el río Pánuco, pero probablemente otros puntos de descarga a lo largo de la costa del Golfo de México, específicamente al norte de nuestra zona de investigación.

Identificación de polímeros

En esta sección se muestran los resultados de análisis de composición mediante espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIRE), en las fibras de microplástico recuperadas en la separación por densidad.

Se analizaron fibras representativas de microplásticos (diferentes muestras, color, textura, tamaño y grosor). Todas las fibras, al haber sido encontradas en las muestras, estuvieron expuestas al medio un periodo indefinido. Por esta razón, en algunos casos, las lecturas en el espectrómetro tuvieron que repetirse varias veces o cambiar de fibra a analizar, para obtener lecturas de los espectros que aportaran información suficientemente robusta para su análisis de composición. Debido al elevado número de repeticiones, se presenta únicamente información de las muestras pares. Ninguna de las lecturas realizadas en fibras de la muestra PM10 mostraron información confiable, por lo que no se presentan.

La presencia de biofilm, el intemperismo que cada microplástico presenta, así como la mezcla de polímeros que componen un mismo microplástico, son las razones por las cuales los espectros base de la literatura no son completamente iguales a los obtenidos en los resultados. Incluso, se puede observar que para un mismo polímero, en una misma muestra, se detectaron espectros ligeramente diferentes.

Los polímeros identificados en las fibras estudiadas son: polivinil acetato etileno, celofán, polipropileno, poliestireno acrilonitrilo y polivinil cloruro. La tabla 5.9 resume la información

correspondiente. Para cada punto de muestreo se muestran los polímeros detectados y el porcentaje de acoplamiento que muestran los espectros leídos en las muestras, con los espectros de la base de datos de las librerías del equipo. Cuando en las gráficas de la figura 5.8 se observen más de un espectro, pero un solo Match, significa que todos los espectros leídos corresponden al mismo polímero, y se reporta en la tabla 5.8 únicamente el Match más alto.

Tabla 5.9 Polímeros identificados en la zona de estudio.

Muestra	Polímero	Match (%)
PM2	Polivinil acetato etileno	63.74
PM4	Celofán	66.70
PM6	Biofilm en polipropileno	-
PM8	Celofán	63.66
PM12	Polipropileno	89.61
"	Polivinil cloruro	68.15
"	Celofán	67.15
PM14	Celofán	68.59
PM16	Poliestireno acrilonitrilo	65.03
PM18	Celofán	62.99
PM20	Celofán	65.92

PM12 fue el único caso donde se detectó un polímero diferente en las diferentes fibras analizadas. En algunos casos se observan mezclas de polímeros ya que se observan bandas de varios de estos materiales en el espectro de un mismo microplástico (PM2, PM16). El celofán fue el polímero más abundante en la zona de estudio (PM4, PM8, PM12, PM14, PM18 y PM20).

Se detectó la presencia de un biofilm en algunas muestras (PM6). Esta observación se fundamenta en la presencia de una banda ancha con un máximo en $\sim 3,300\text{ cm}^{-1}$, bandas en $2,990\text{ cm}^{-1}$ y $2,850\text{ cm}^{-1}$, y una banda intensa en $1,645\text{ cm}^{-1}$. El análisis de PM6 se realizó enteramente comparando lo observado con la literatura (Renner et al., 2017), pues las lecturas comparadas con la biblioteca del espectrómetro, no reflejaban la realidad.

Al analizar los microplásticos se hizo evidente que el color del microplástico no influye en el espectro IR. En muchos casos los microplásticos de un mismo color presentaron espectros muy diferentes, por lo que no es recomendable suponer que el color acota de alguna manera la posible composición de los microplásticos analizados.

En la figura 5.7 se muestran los espectros obtenidos en el análisis FTIR. Se muestran señaladas las bandas más representativas y se comparan los espectros de las fibras analizadas (sección superior) con los espectros de la biblioteca del equipo utilizado (sección inferior). La figura 5.7 de compone de 5.7a, 5.7b, 5.7c, 5.7d, 5.7e. En 5.7b se muestra en la parte superior la información correspondiente a PM6 y en la sección inferior la información como se presenta en Renner et al. (2017).

PM2 muestra información muy interesante en el análisis de FTIR. La composición polimérica de PM2 corresponde a polivinil acetato etileno. Zbyszewski et al. (2014) menciona que es posible determinar los niveles relativos de oxidación superficial cuando existe un incremento en la altura del pico cercano a $1,700\text{ cm}^{-1}$ en relación al pico característico del polietileno en $1,471\text{ cm}^{-1}$. Este pico nos indica grupos carbonilo (ácidos carboxílicos, aldehidos, ésteres y cetonas) que se asocian a foto-oxidación. Aunque PM2 es una mezcla de polímeros, y no polietileno puro, es posible observar que existe una diferencia de alturas en los picos, de modo que se infiere que puede existir foto-oxidación en el micro plástico analizado. La foto-oxidación es consecuencia de la exposición a la radiación UV y oxígeno atmosférico, de modo que podemos inferir que es un microplásticos que ha estado expuesto al intemperismo significativamente.

De manera análoga (K. Fotopoulou & Karapanagioti; Wang et al., 2017) reportan que el intemperismo químico de los microplásticos se puede confirmar por los picos de absorción alrededor de $1,715\text{ cm}^{-1}$ (que se muestran en los espectros con grados más bajos de match, 72.8% para PE y 74.4% para PP), que no se detectan en PE o PP vírgen. Un posible mecanismo es intemperismo químico porque los microplásticos en el ambiente, especialmente en sedimentos superficiales, tienen alta disponibilidad de oxígeno, y exposición directa a la radiación solar. Si bien en este trabajo no analizamos muestras de polímero vírgen, se puede observar que nuestros niveles de match fueron relativamente bajos (62-89%), lo anterior sugiere que nuestros microplásticos han experimentado intemperismo químico significativo.

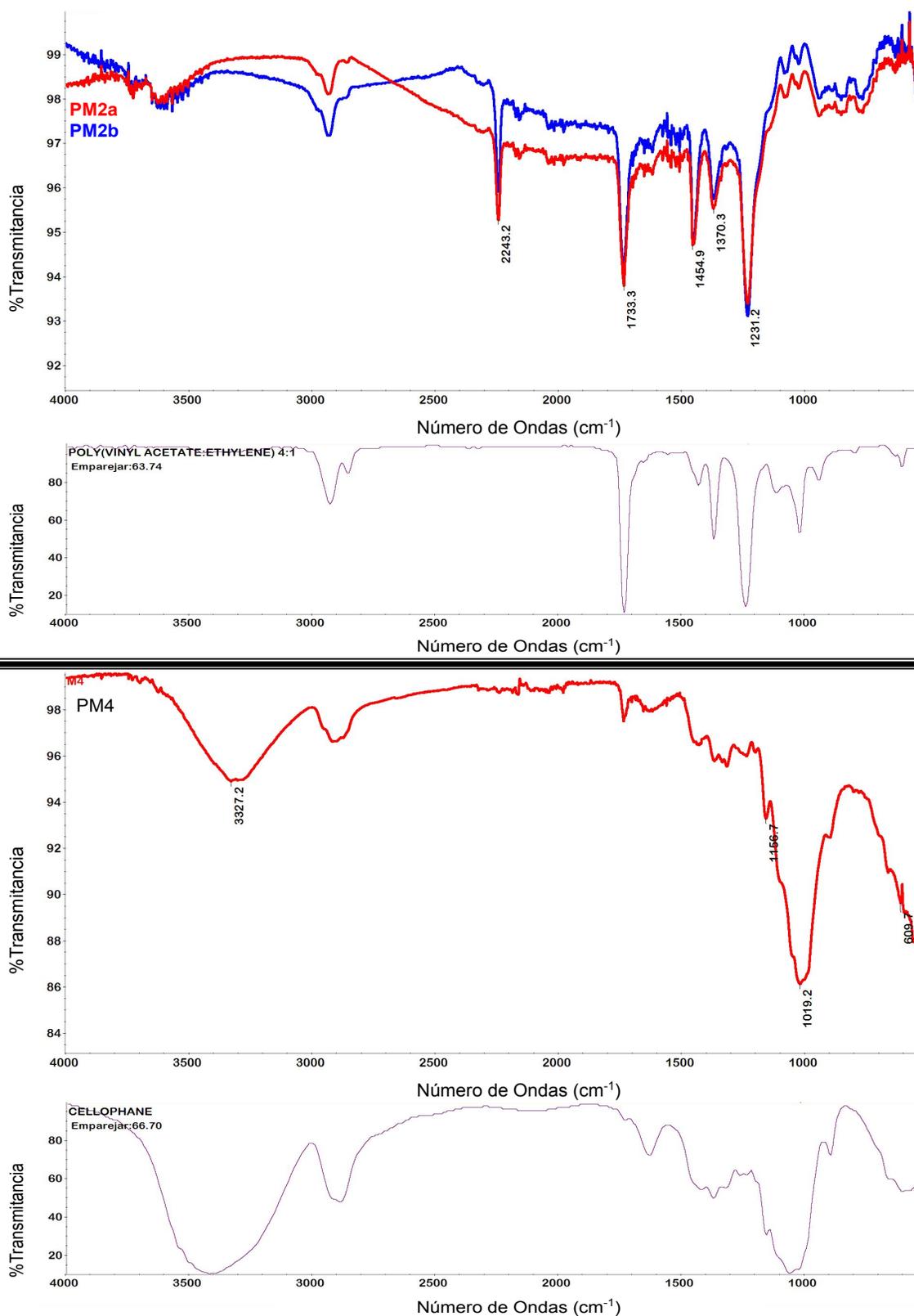


Figura 5.7a Espectros del análisis FTIR en microplásticos. Muestras de PM2 (arriba) y PM4 (abajo). En la sección correspondiente a cada punto de muestreo, se muestra primero la gráfica de los espectros leídos, y abajo el polímero identificado.

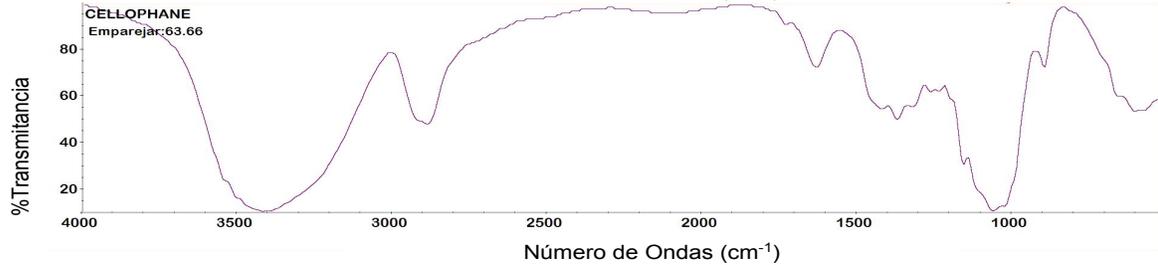
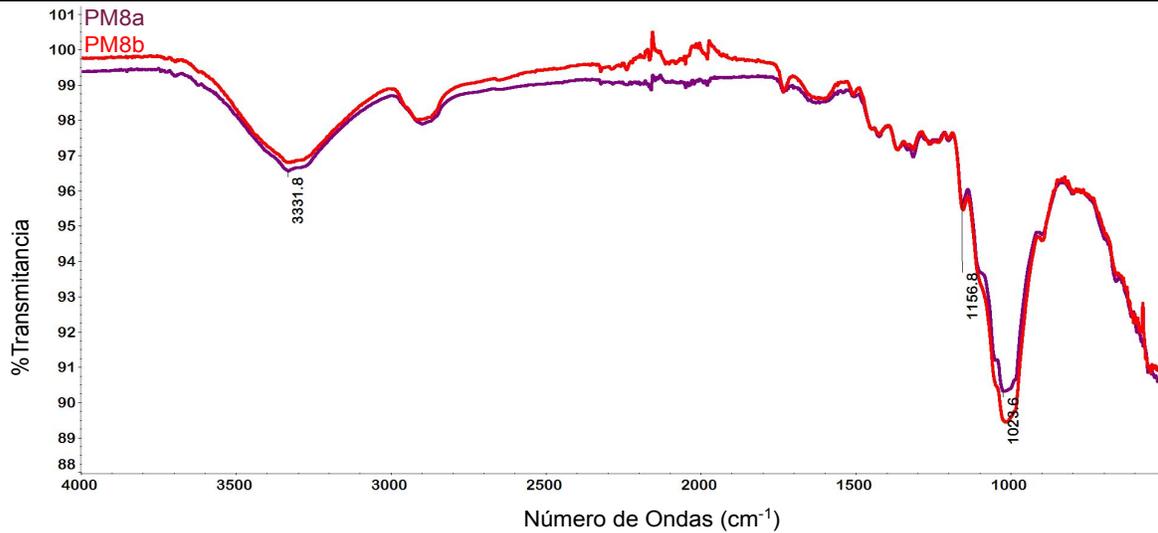
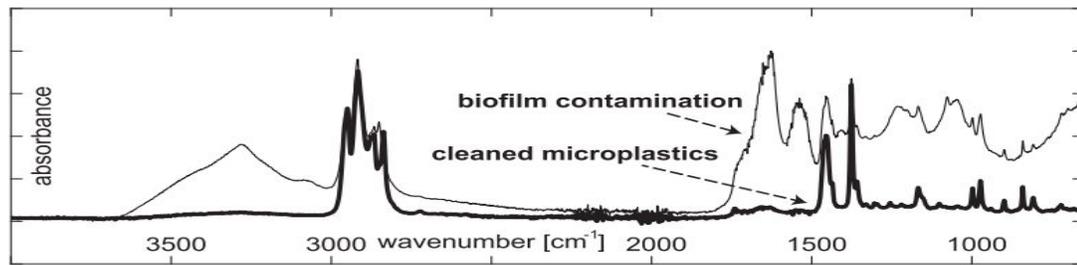
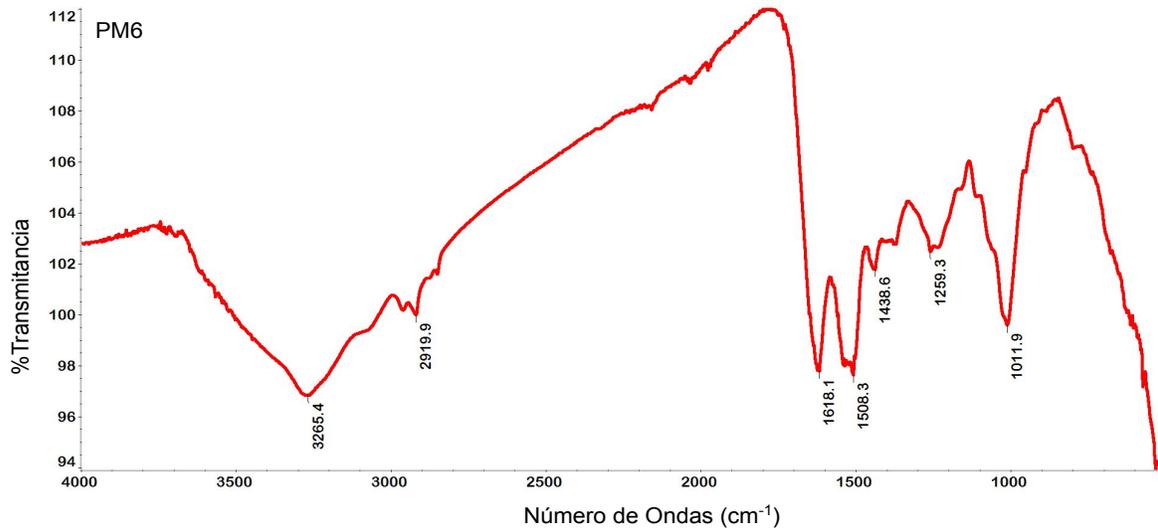


Figura 5.7b Espectros del análisis FTIR en microplásticos. Muestras de PM6 (arriba) y PM8 (abajo). En la sección correspondiente a cada punto de muestreo, se muestra primero la gráfica de los espectros leídos, y abajo el polímero identificado. En este caso PM6 muestra la detección de biofilm como se reporta en Renner et. al., (2017).

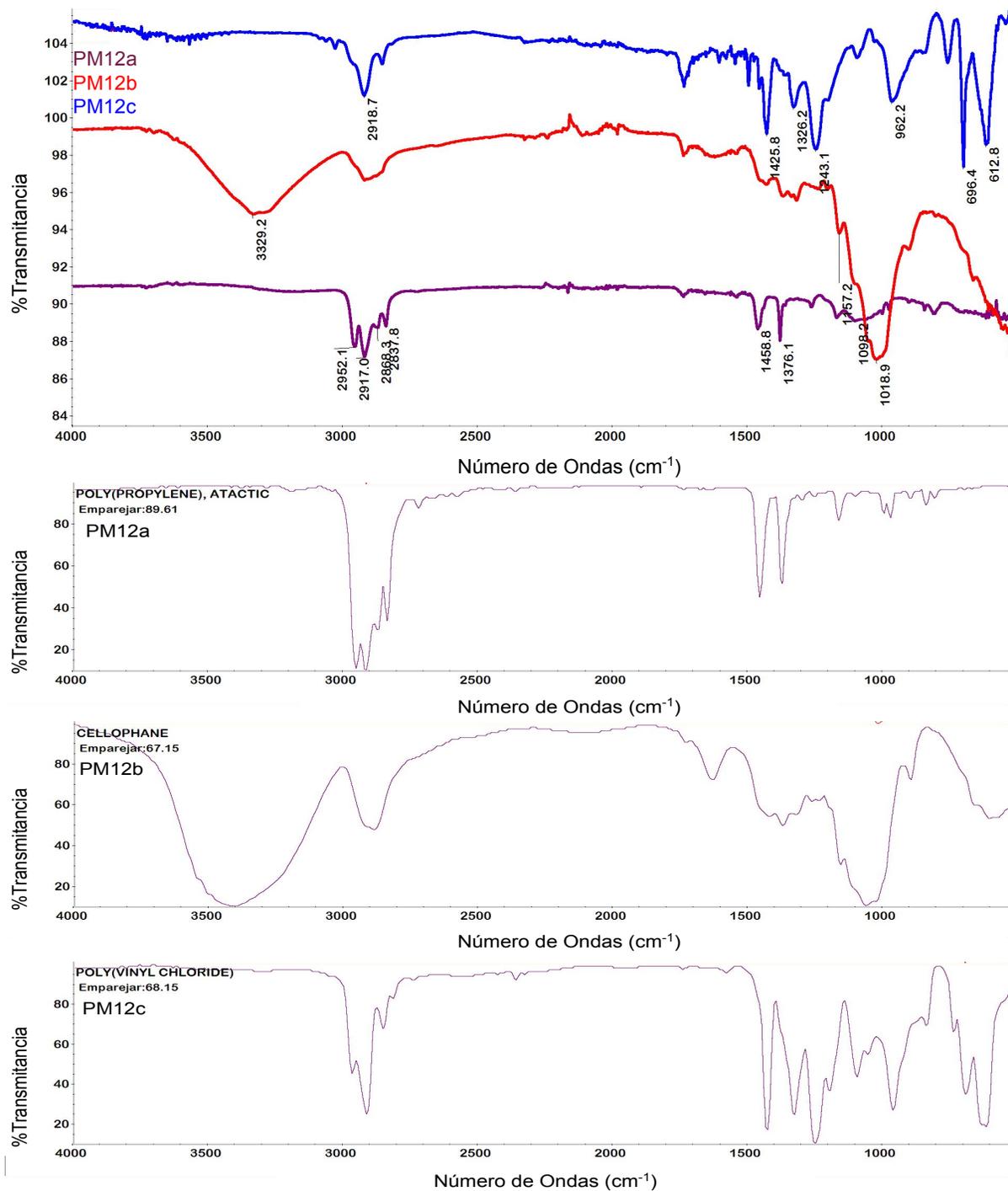


Figura 5.7c Espectros del análisis FTIR en microplásticos. Muestras de PM12. Se muestra primero la gráfica de los espectros leídos, y abajo los polímeros identificados.

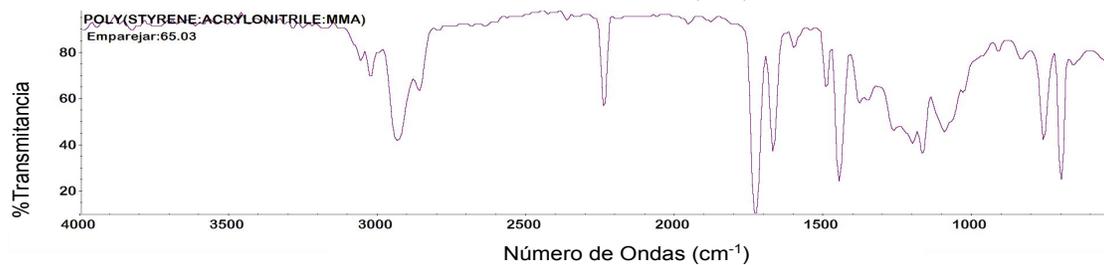
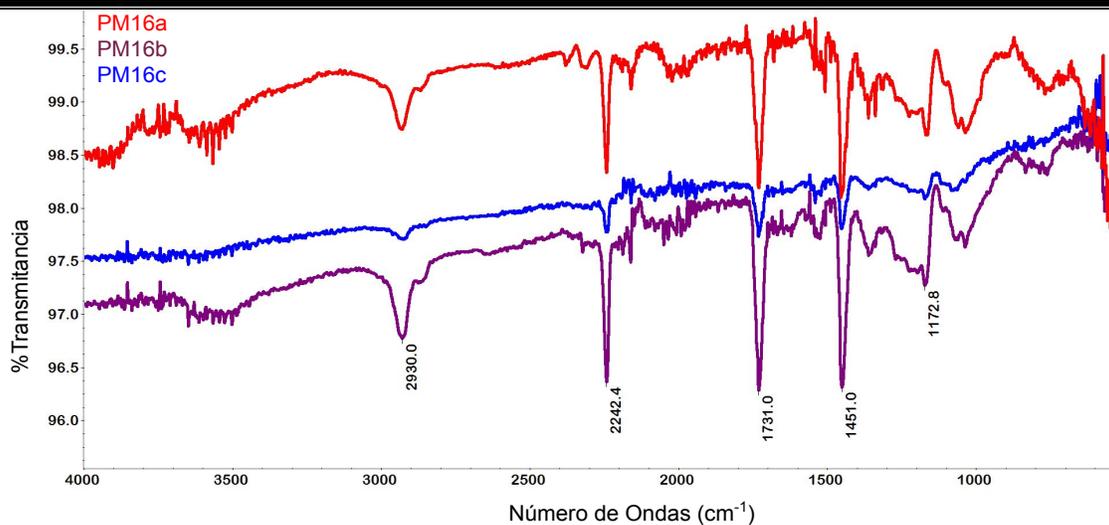
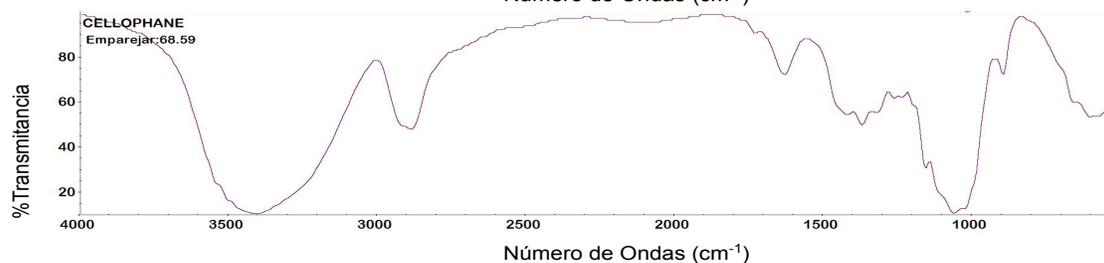
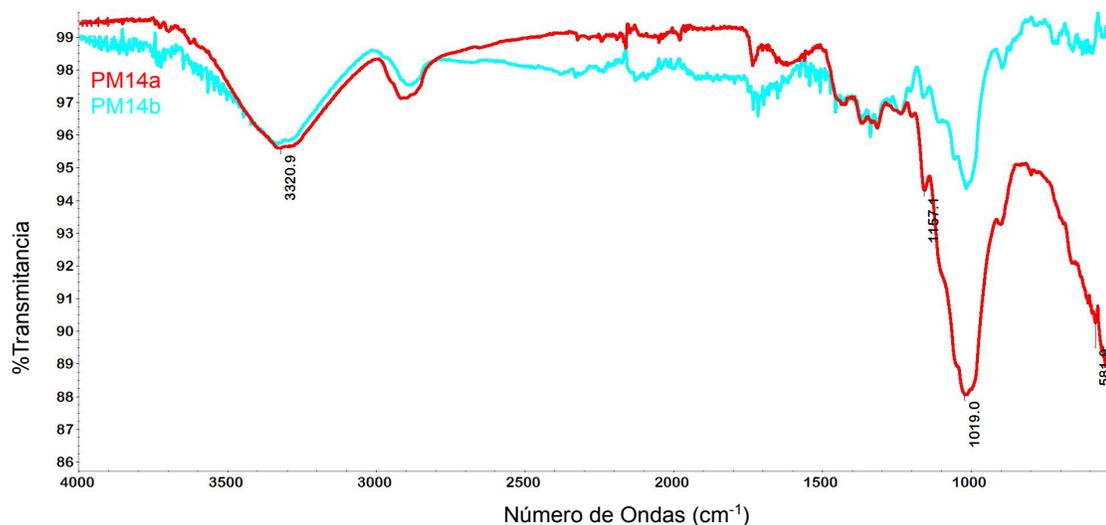


Figura 5.7d Espectros del análisis FTIR en microplásticos. Muestras de PM14 (arriba) y PM16 (abajo). En la sección correspondiente a cada punto de muestreo, se muestra primero la gráfica de los espectros leídos, y abajo el polímero identificado.

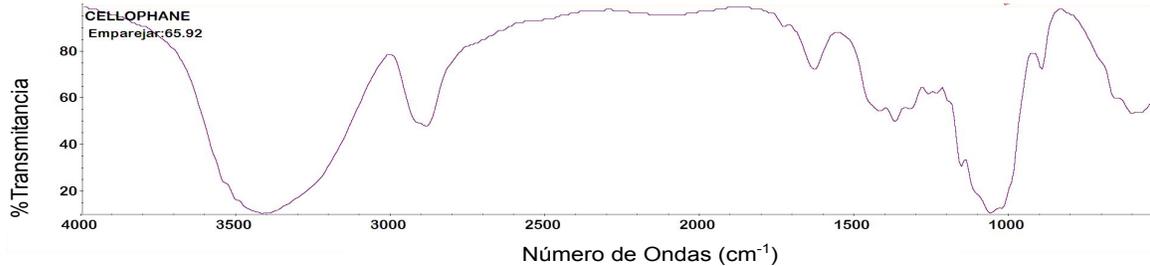
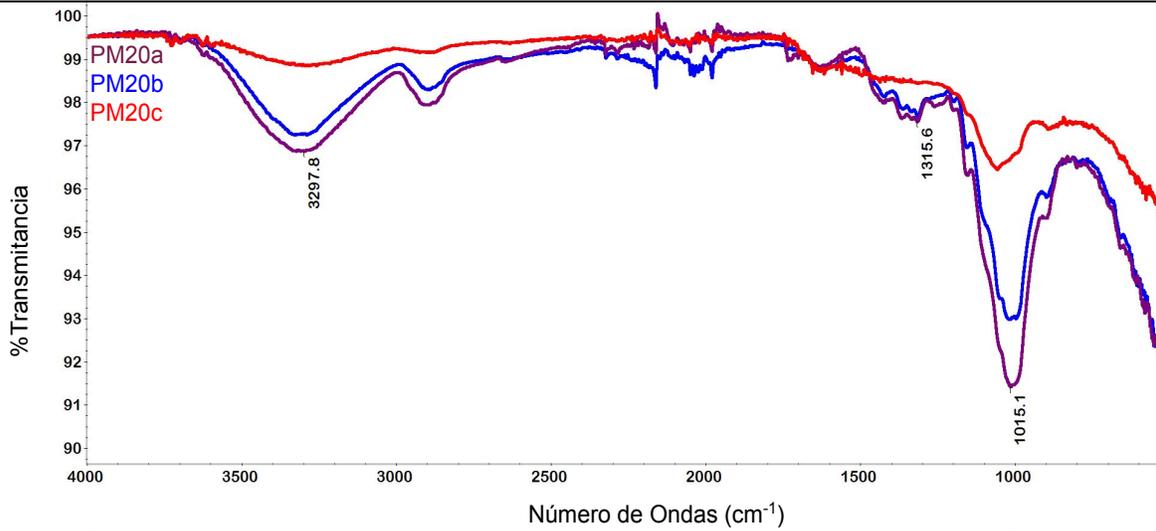
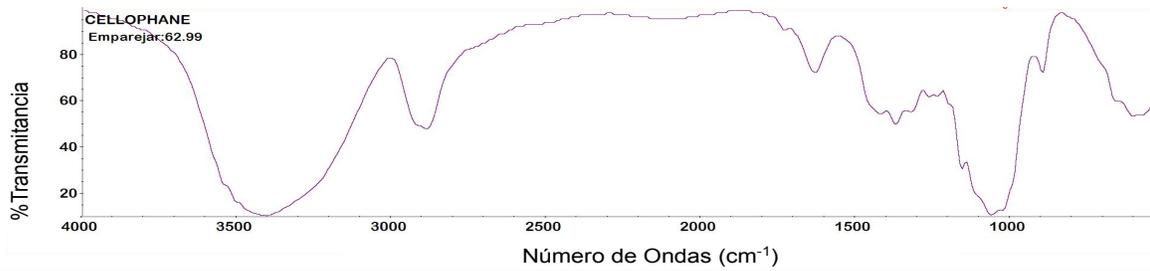
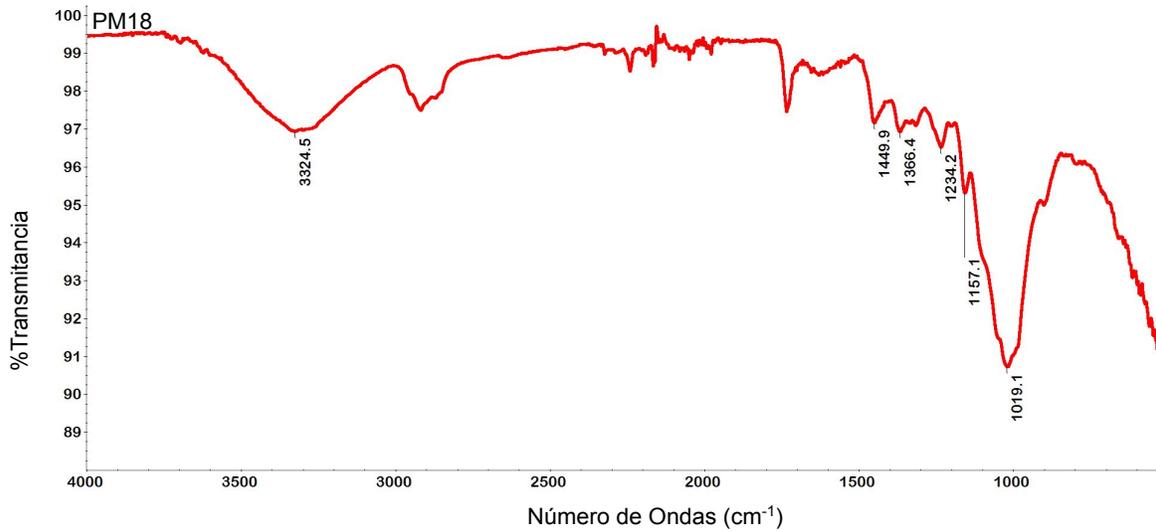


Figura 5.7e Espectros del análisis FTIR en microplásticos. Muestras de PM18 (arriba) y PM20 (abajo). En la sección correspondiente a cada punto de muestreo, se muestra primero la gráfica de los espectros leídos, y abajo el polímero identificado.

Recapitulando, los polímeros detectados en esta investigación fueron: celofán, polipropileno, polivinil acetato etileno, poliestireno acrilonitrilo y polivinil cloruro. Estos términos se manejaron así puesto que era el modo en que el software presenta los resultados. En un léxico más generalizado, el polivinil acetato etileno se conoce como EVA (copolímero de acetato de vinilo etileno), y el poliestireno acrilonitrilo se conoce como SAN (acrilonitrilo estireno); ambos son termoplásticos (ENTEC, 2022).

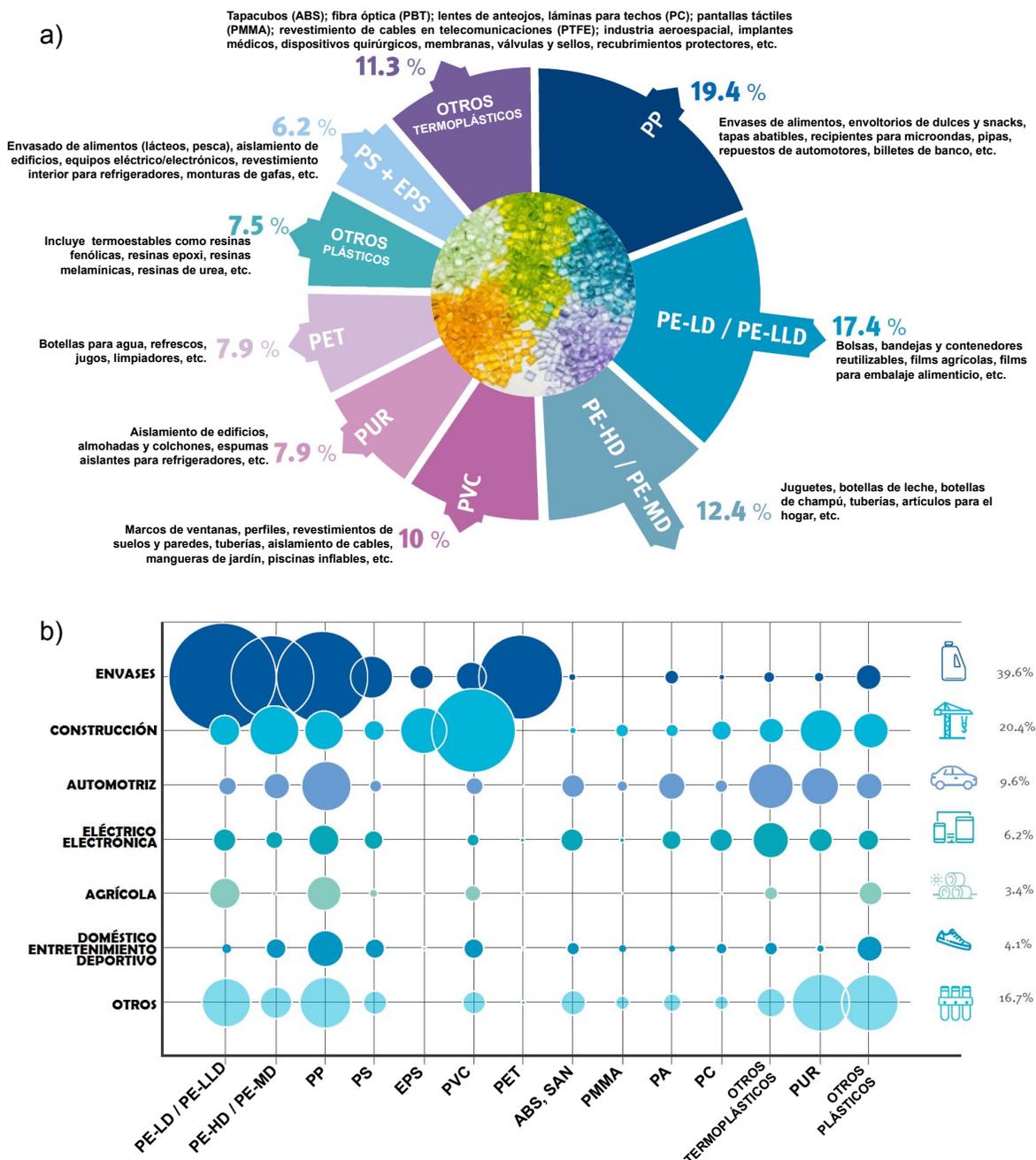


Figura 5.8 Demanda de polímeros en 2019. a) demanda y distribución por polímero; b) demanda por polímero y segmento de demanda (PlasticsEurope, 2020).

En la figura 5.8 se puede observar un panorama general de la demanda y producción mundial de polímeros en 2019, así como sus usos o aplicaciones. De esta manera podemos tener una idea del producto parental, así como el sector de demanda, que originó los microplásticos que analizamos en esta investigación.

Los dos polímeros más abundantes en esta investigación fueron: en primer lugar el celofán, y en segundo el polipropileno. Los usos generales de los polímeros que detectamos son:

- Celofán: El principal sector que emplea y demanda este polímero corresponde al envasado de productos alimenticios (envoltorio de productos tales como dulces y embutidos) (CONDORCHEM, 2022).
- Polipropileno: El sector principal donde se emplea y demanda el PP corresponde al envasado de productos: envases de alimentos, envoltorios de dulces y comida corrida o snacks, tapas, recipientes para microondas, tuberías, repuestos automotrices, billetes bancarios, etc (PlasticsEurope, 2020).
- Polivinil cloruro: El sector principal donde se demanda y emplea el PVC es la construcción: marcos de ventanas, perfiles, revestimiento de suelos y paredes, tuberías, aislamiento de cables, mangueras de jardín, piscinas inflables, etc (PlasticsEurope, 2020).
- Acetato de vinil etileno EVA: se utiliza en aplicaciones de film soplado para usos industriales, agrícolas, y alimentarios, tubos flexibles, encapsulado de celdas solares, recubrimiento de cables, adhesivos hot melt, espumas para zapatos, construcción y protecciones, y espumas microcelulares (RESINEX, 2022).
- Acrilonitrilo estireno SAN: Los sectores principales donde se usa y demanda son el automotriz, eléctrico/electrónico, entre otros. Se utiliza para fabricar displays en puntos de venta y artículos cosméticos, piezas para refrigeradores, separadores de estanterías, cubiertas ligeras y utensilios de cocina (RESINEX, 2022).

En el año 2019 el polímero plástico de mayor volumen de producción fue el polipropileno, seguido del polietileno de baja densidad (categoría donde se incluye el polietileno linear de baja densidad), que a su vez antecede en volumen de producción al polietileno de alta densidad (incluyendo igualmente al polietileno linear de alta densidad) (PlasticsEurope, 2020). El polipropileno es de los polímeros con menor densidad (0.9 a 1.25 g/cm^3 dependiendo la mezcla polimérica (Crawford & Quinn, 2017). Siendo así, no es ninguna sorpresa que el polipropileno esté presente en nuestra zona de estudio.

El EVA y SAN son mezclas de polímeros mucho menos populares que el PVC. El polivinil acetato etileno EVA (copolímero de acetato de vinilo etileno) es un polímero termoplástico que se compone de unidades repetitivas de etileno y acetato de vinilo. Es más elastomérico (propiedad físico-mecánica relacionada a la elasticidad y resistencia a la tensión) que el polietileno. Se caracteriza por ser flexible, altamente compatible y procesable. Tiene grupos polares en su estructura química, lo cual mejora su

comportamiento cohesivo y su adhesión a superficies. Su contenido de acetato de vinilo y la adhesión son directamente proporcionales (ENTEC, 2022; RESINEX, 2022) .

Y aquí, nos encontramos un hallazgo inesperado e interesante. El Celofán es el polímero más abundante en nuestra zona de estudio. Pero el celofán no es un polímero plástico (Inserte aquí grito de asombro por la muchedumbre). El celofán es una película fina derivada de la celulosa, y se usa en sustitución de polímeros plásticos procedentes de petroquímicos.

El celofán es producido por industrias papeleras a partir de disolver fibras de cáñamo, algodón o madera. Se hace mezclando xantato de celulosa con una solución de hidróxido de sodio, obteniendo una solución viscosa (conocida por el nombre de “viscosa”), que pasa por un proceso de extrusión y se baña en ácido (proceso que insolubiliza la solución y regenera la celulosa). El rayón (usado como hilo en la industria textil) y la celulosa son lo mismo, con la única diferencia del proceso de extrusión, el rayón pasa por un orificio circular y el celofán por una ranura (CONDORCHEM, 2022; ENTEC, 2022).

Fue inventado en 1900 por el químico suizo Jacques Brandenberger, quien buscaba hacer telas repelentes a los líquidos. Para 1912 había perfeccionado la fórmula, fabricado máquinas para producir películas de celofán, y patentado todo su descubrimiento (CONDORCHEM, 2022).

Los tres componentes principales del celofán son celulosa, agua y humectante. Su composición varía en función del porcentaje de cada componente que lo conforma: celulosa regenerada 60-85%, humectante (plastificante o suavizante, generalmente glicerol) 10-25%, y agua 5-15%. Las propiedades físicas de la celulosa: resistencia a la tensión, elongación y suavidad-rigidez, varían según los porcentajes de composición (CONDORCHEM, 2022).

¿Por qué es tan versátil el celofán? La película de celofán es transparente, incolora, inodora y no tóxica. El celofán es resistente, químicamente inerte excepto a ácidos concentrados o álcalis, transmite un alto porcentaje de rayos UV, puede ser resistente a la flama, teñirse de diversos colores, o marcarse con diferentes patrones mediante técnicas de impresión. Y si bien los subproductos del proceso de producción de la viscosa, como el bisulfuro de carbono, son tóxicos, el celofán es biodegradable mediante compostaje en un tiempo estimado de cinco años (CONDORCHEM, 2022).

Inicialmente, el celofán fue usado en la industria alimenticia, específicamente en envoltorios de dulces. Dependiendo los compuestos que se agreguen a la fórmula, el celofán puede tener otras aplicaciones, como versiones flexibles y porosas usadas igualmente en la industria alimenticia como envoltorios de embutidos, o resistentes a la humedad externa, como la nitrocelulosa.

Los principales usos y aplicaciones del celofán son (CONDORCHEM, 2022; ENTEC, 2022):

- Material de envoltura-protección: alimentos, regalos, flores, joyería, pastelería.
- Cintas adhesivas

- Aplicaciones industriales:
 - Membranas semipermeables: por ejemplo en para baterías, membranas para diálisis, y en paquetes de cigarrros.
 - Membranas impermeables o termoselladas: se hacen a prueba de humedad al recubrirlas con laca de nitrocelulosa (piroxilina).
 - Recubrimiento: funciona como película de separación, barrera o liberación en moldeo y laminado de otros plásticos.
 - Debido a sus propiedades eléctricas, se utiliza en la construcción de alambres y cables.
- Sustituto del polietileno y polipropileno.

El fenómeno de fibras de celulosa ya se ha reportado en otros trabajos de investigación. Tal como se describe en Wang et al. (2017): muchas fibras que podrían estar sobreestimándose como microplásticos únicamente por identificación visual en realidad son fibras del algodón y la celulosa, que se han reportado en sedimentos superficiales de la zona litoral del río Beijiang, identificándose mediante FTIR. Las fibras de celulosa podrían no ser un riesgo ambiental, pero podrían ser potencialmente dañinas al asociarse a tintes o aditivos. La espectroscopía Raman permite identificar tintes industriales potencialmente cancerígenos para los vertebrados en fibras de polímeros basados en celulosa. Es recomendable monitorear estas fibras en el ambiente, y si estas prevalecen en el ambiente.

A la luz de todo lo anterior, cabe preguntarnos varias cosas: ¿La presencia y abundancia de celofán es un indicio de rayón, y por lo tanto de la abundancia de fibras textiles de este origen en el desagüe? ¿Es un indicio del uso del celofán como producto alternativo a los polímeros petroquímicos clásicos? Ciertamente es un hallazgo curioso y que necesita ser estudiado a más detalle en un futuro.

Características Superficiales

En esta sección se muestran imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL-JSM6360LV) y se presentan las características superficiales más representativas que fueron observadas en la zona de estudio. Se observó que los microplásticos presentan intemperismo en diferentes grados, tanto de origen mecánico como químico. Las microtexturas identificadas son: fracturas, partículas adheridas, huecos mecánicos, huecos de disolución, oxidación granular, escamas, escamación y surcos/hondonadas; es decir, todas las categorías implementadas en la metodología. En la tabla 5.9 se muestra la frecuencia de las microtexturas observadas.

Tabla 5.10 Frecuencia de observaciones de microtexturas según su clasificación.

Clasificación de microtexturas		Frecuencia
Intemperismo mecánico	Surcos/hondonadas	33
	Fracturas	22
	Partículas adheridas	42
	Huecos mecánicos	5
Intemperismo químico u oxidativo	Oxidación granular	16
	Escamas	7
	Escamación	15
	Huecos de disolución	22

La microtextura más frecuente son las partículas adheridas, y la menos frecuente los huecos mecánicos. Divididas por tipo de intemperismo, la más frecuente en intemperismo mecánicos son las partículas adheridas y la menos frecuente los huecos mecánicos, mientras que en intemperismo químico, la más frecuente es oxidación granular y la menos frecuente las escamas.

Antes de continuar, voy a explicar la nomenclatura de las imágenes. Como ejemplo: PM1-2a; donde PM es el acrónimo de Playa Miramar (zona de investigación), 1 corresponde a la muestra (PM1-PM20 puesto que son 20 puntos de muestreo), 2 corresponde a la fibra analizada (por cada muestra se analizaron varias fibras), y “a” corresponde a la lectura, o foto (si la fibra ofrecía mucha información visual, se tomaron varias lecturas, con diferentes acercamientos). Por lo que si se observa algo como PM1-1a, y PM1-1b, debemos entender que se refiere a dos fotos distintas (diferentes acercamientos o diferentes puntos de lectura) de una misma fibra, de la misma muestra. Mientras que si observamos PM1-1b, y PM1-2b Se refiere a dos fibras completamente distintas (y por lo tanto puntos de lectura distintos), pero de una misma muestra (PM1), y “b” significaría que ambas fotos corresponden a la segunda foto o lectura registrada en cada caso. De antemano una disculpa, en mi cabeza sonaba muy claro cuando planteé mi nomenclatura.

En la figura 5.9 se muestran las imágenes SEM, y el análisis de microtexturas. La escala de cada imagen es diferente, por lo que se recomienda prestar especial atención a cada caso. Se presentan ejemplos de fibras completas, como es el caso de las imágenes PM1-3, PM1-4, PM5-7 y PM9-4, con fines ilustrativos principalmente (PM7-4 parece un dinosaurio Diplodocus). Fotos como PM1-4b, PM1-

9a, PM11-3a muestran ejemplos de puntas de las fibras de microplásticos. En estos acercamientos podemos observar que tienen una construcción muy diferente, y la rotura se presenta de maneras diversas: puntiaguda, filamentosa, tubular, en cintas o geométrica. Esa misma construcción podía apreciarse en el cuerpo de las fibras inherente a las microtexturas.

En la superficie de las fibras analizadas se observa un rango amplio de intemperismo. Fibras como PM1-4a y PM13 presentan muy poco intemperismo, su superficie se aprecia pulida y uniforme con muy pocas partículas adheridas, mientras que en PM3 (todos los sitios) se observa escamación y muchas partículas adheridas.

En PM1-9 y PM9-4 (todos los casos) se pueden apreciar huecos por disolución. En PM1-9 se presenta la particularidad de que se observan alineados, y en un mismo hueco se pueden apreciar niveles o círculos concéntricos que se han formado en los microplásticos. En PM9-4 no se aprecian alineados, pero como se muestra en las imágenes, circunvalan una sección extrañamente lisa del microplástico. Esta microtextura es inusual y hasta donde sé, no ha sido observada, descrita ni explicada en otra investigación.

En casos como PM1-6a, PM9-2b y c, PM17-2d se pueden observar no solo partículas adheridas, sino fibras adheridas. En PM20-5a,b,c se pueden observar glóbulos de sílice tanto adheridos a las fibras como sobre el adhesivo donde fueron colocadas.

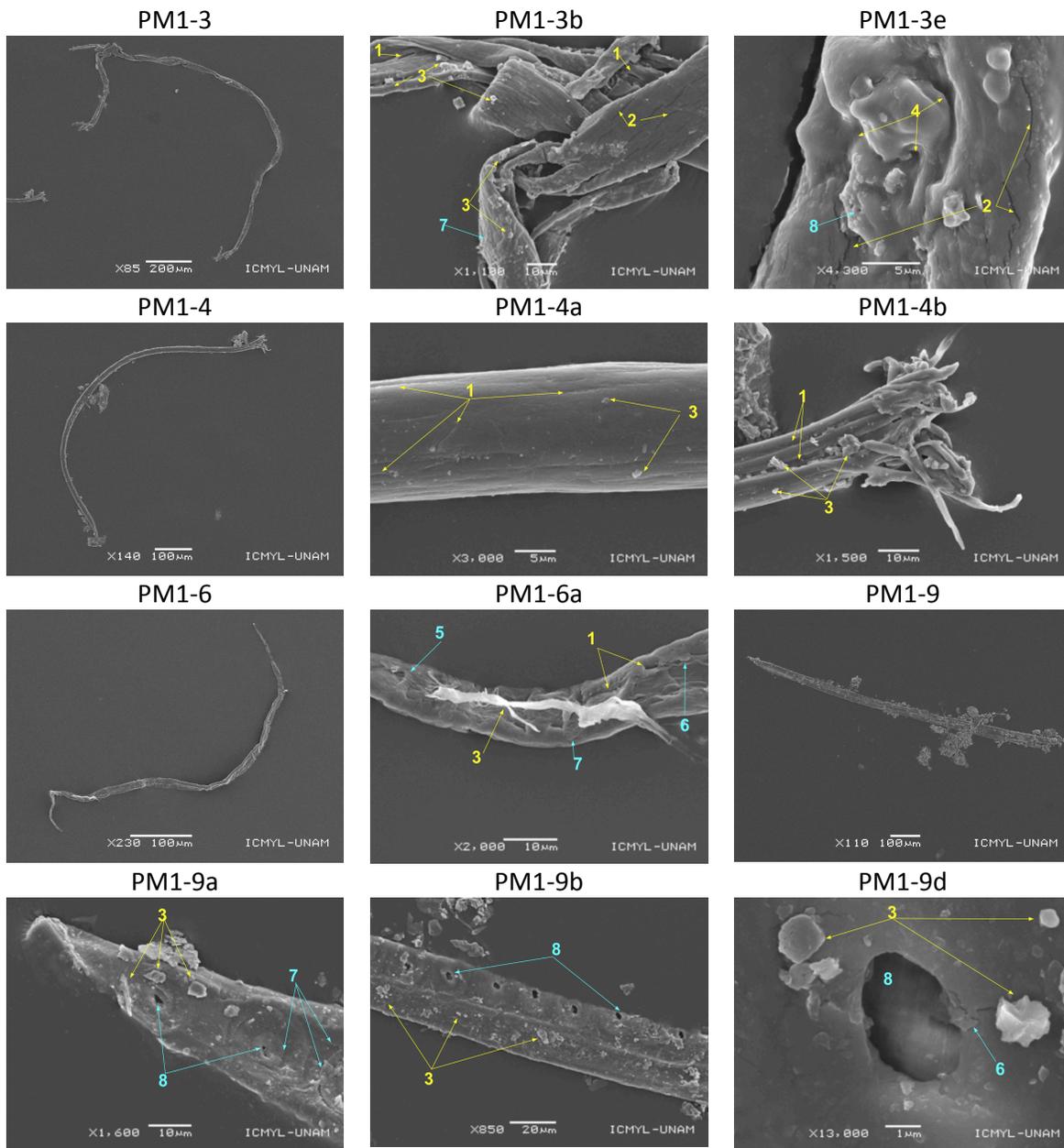


Figura 5.9 Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido. Amarillo: intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] Azul intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

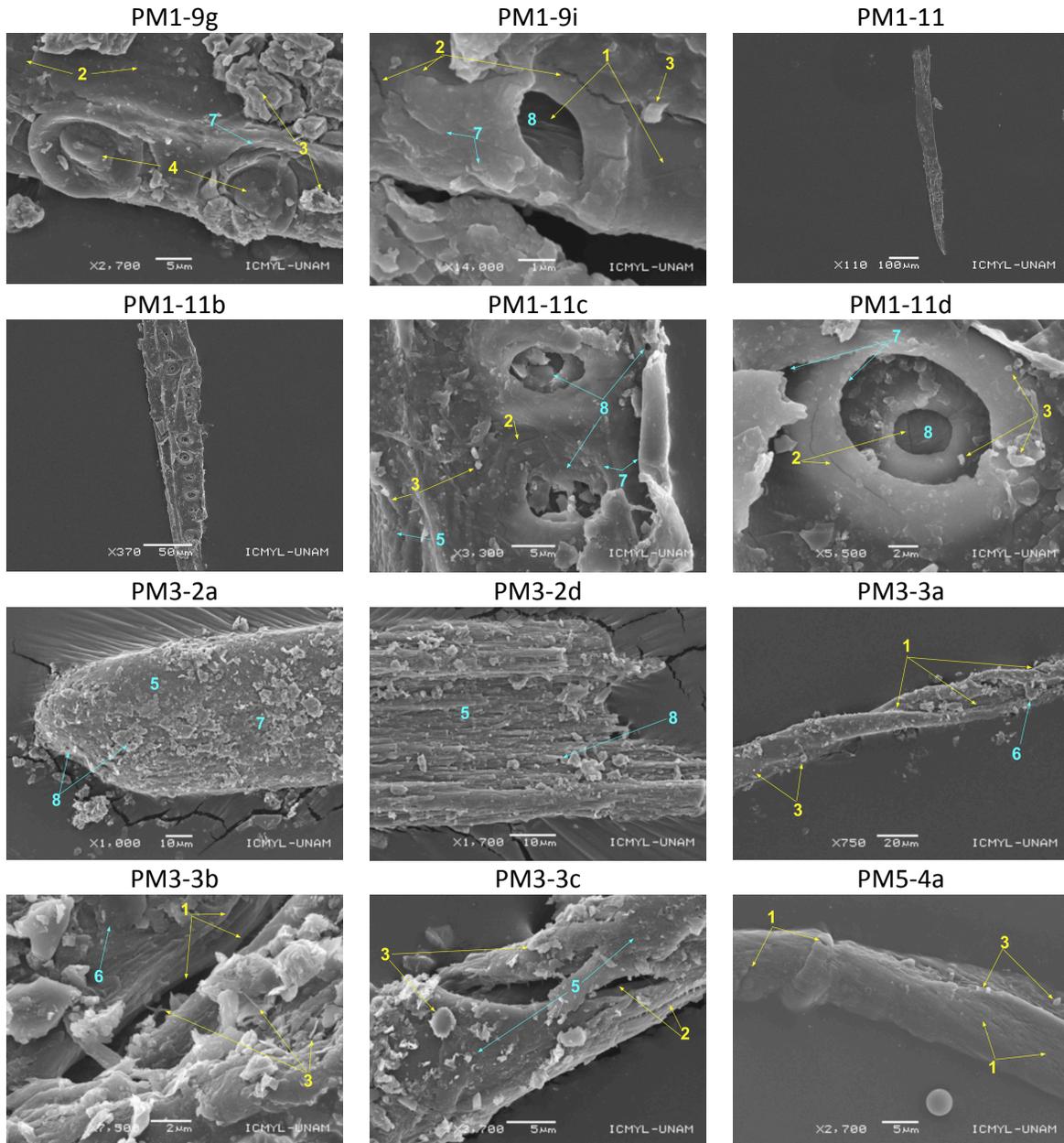


Figura 5.9 (Continuación) Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido. Amarillo: intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] Azul intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

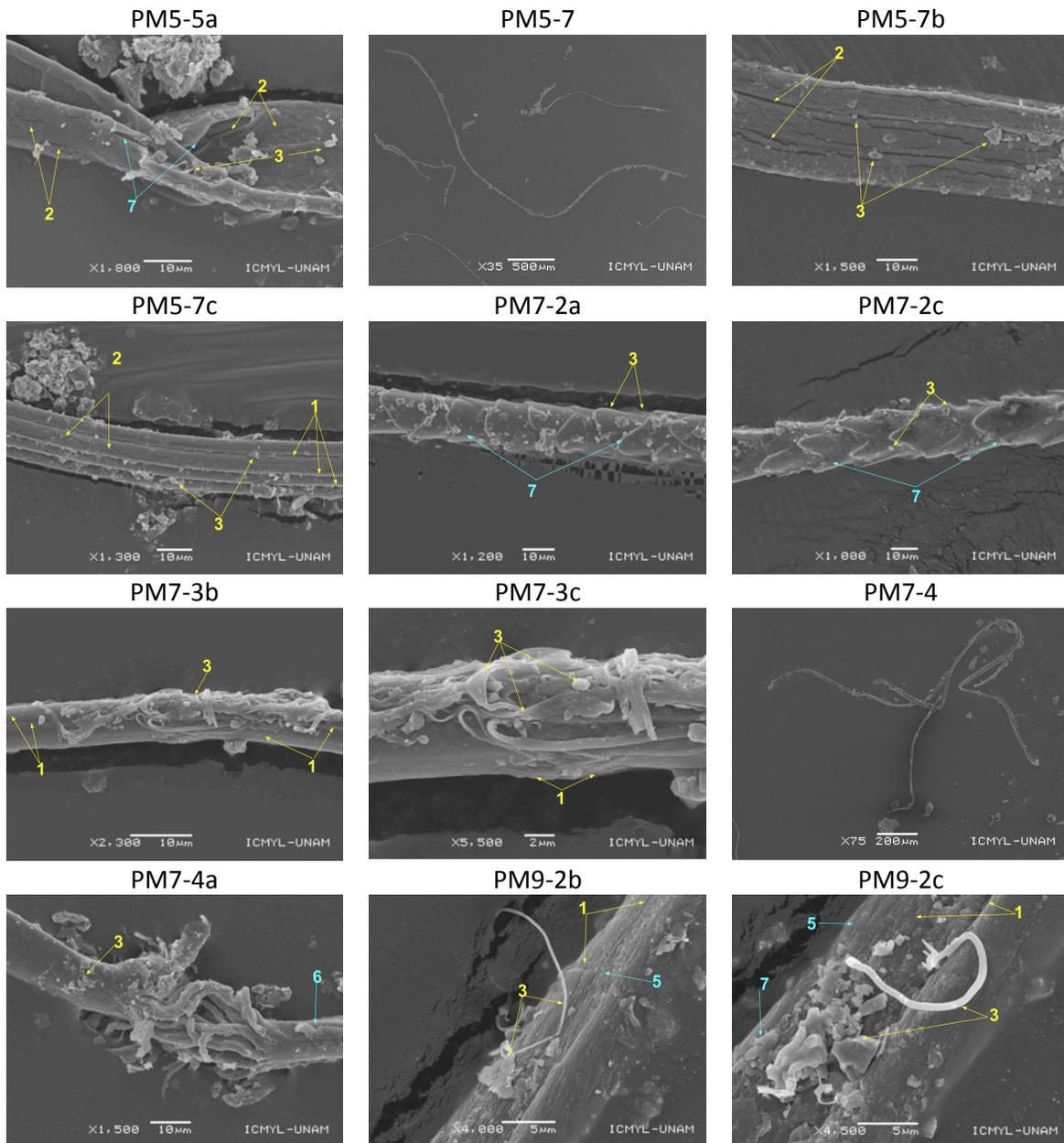


Figura 5.9 Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido. Amarillo: intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] Azul intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

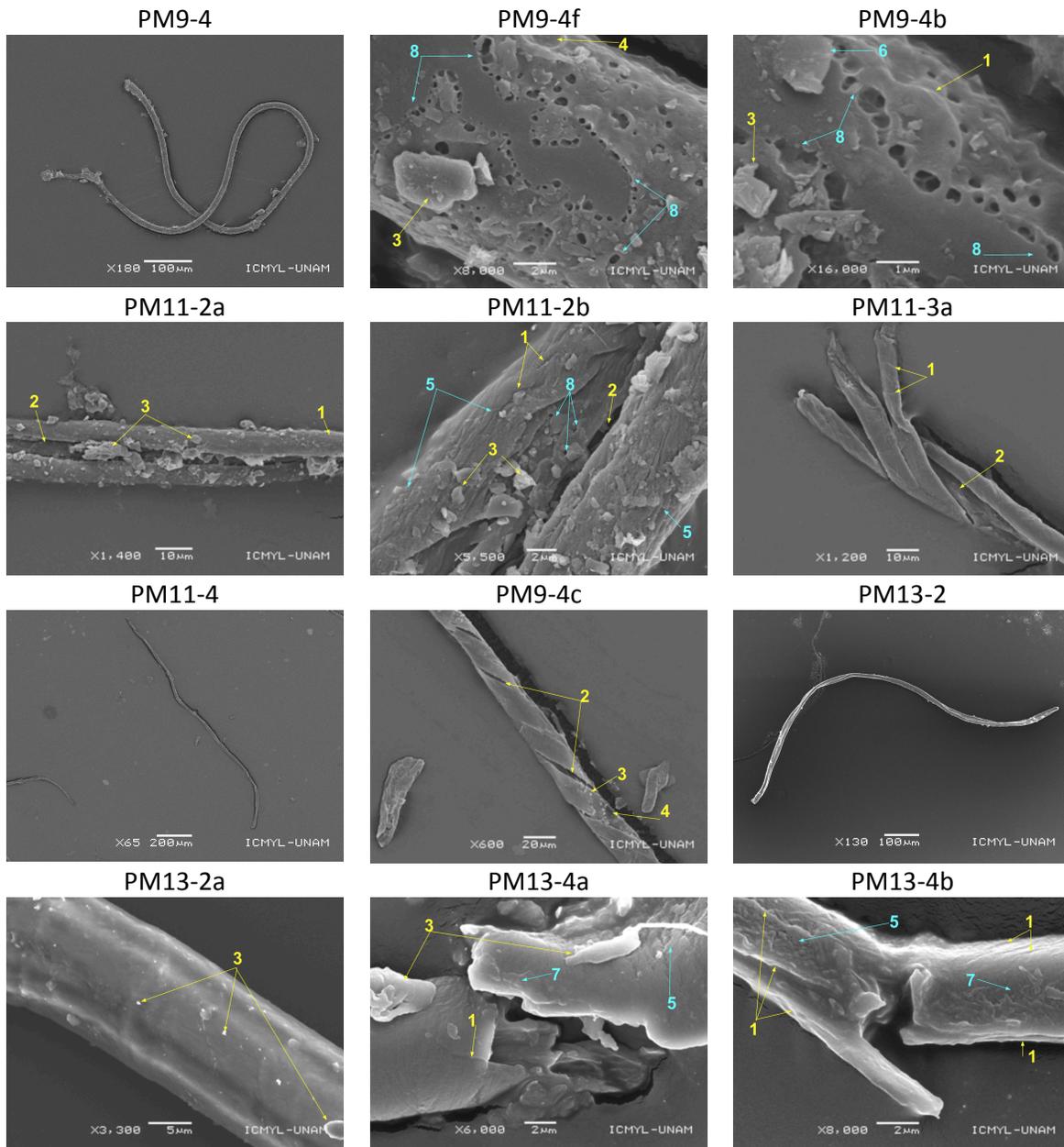


Figura 5.9 Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido. Amarillo: intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] Azul intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

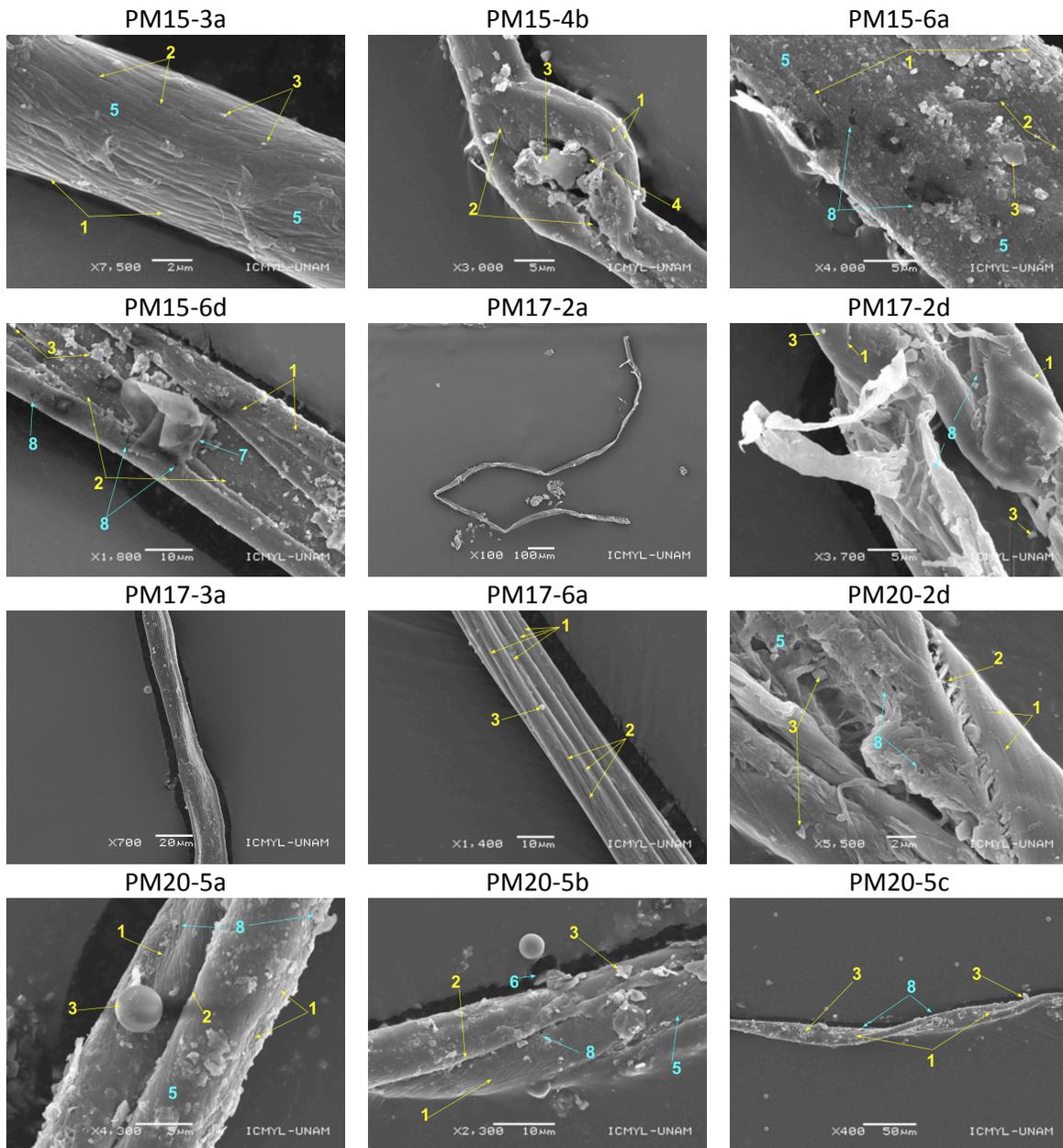


Figura 5.9 Microplásticos fotografiados con un microscopio electrónico de barrido. Amarillo: intemperismo mecánico [1. Surcos/hondonadas 2. Fracturas 3. Partículas adheridas 4. Huecos mecánicos] Azul intemperismo químico u oxidativo [5. Oxidación granular 6. Escama 7. Escamación 8. Huecos de disolución].

Al respecto de nuestra microtextura más frecuente, en la literatura podemos encontrar que las partículas adheridas son fragmentos que quedan atrapados o adheridas a la superficie de los microplásticos. Las partículas adheridas pueden incrementar la degradación mecánica al generar huecos, o quedar atrapados entre fracturas, propiciando la división de los microplásticos en fragmentos o fibras aún más pequeñas (Zbyszewski et al., 2014). PM1-4a, PM13-2a, PM17-3a, y PM17-6a, son fibras que se observan relativamente lisas y pulidas, por lo que podemos sugerir que son fibras que han pasado poco tiempo en el medio, sin embargo, todas muestras partículas adheridas, por lo que en nuestras observaciones podríamos confirmar que efectivamente, las partículas adheridas podrían ser un factor precursor en la generación de otras texturas mecánicas de degradación en los microplásticos.

El intemperismo químico se caracteriza por texturas superficiales ásperas. La superficie de plásticos vírgenes muestra rasgos relativamente homogéneos. La abrasión mecánica como oleaje y exfoliación mediante la arena dan lugar a texturas como huecos, fraturas, escamas y partículas adheridas (Wang et al., 2017). Todas estas texturas las identificamos en nuestros microplásticos, de modo que, por una parte, se confirma lo que mencionan Wang et al., (2017), y podemos inferir que los microplásticos que hemos analizado presentan signos de haber estado expuestos a esta forma de abrasión en el ambiente de playa.

Ashton et al. (2010) reportan que mediante análisis SEM se observa que los microplásticos envejecidos e intemperizados muestran diversos grados de fracturamiento, fisuras, blanqueamiento, precipitados de origen químico y/o biológico e incluso alquitranado. En el caso de nuestra investigación, se pudieron observar todas las anteriores, excepto el alquitranado. El alquitranado se asocia a procesos en materia orgánica y derivados del petróleo, de modo que podemos asumir que, estando ausente en nuestras muestras, indica que nuestros microplásticos no tienen contacto prolongado con materia orgánica ni derivados del petróleo.

El análisis de microtexturas en microplásticos es un ejercicio relativamente nuevo. La metodología al respecto no se ha estandarizado, y mucho menos la morfología que debe considerarse como cierta microtextura particular. Aunado a esto, el análisis se hace más complejo en función de los propios microplásticos, y el sin fin de características particulares que se observan según el estudio particular.

La metodología implementada en este trabajo de investigación sigue la propuesta por Zbyszewski et al. (2014), la cual detalla las morfologías de microplásticos recobrados in situ, y la clasificación que de ello los autores proponen. Si bien la metodología se implementó satisfactoriamente, hay texturas muy complicadas de definir y encuadrar. Tal es el caso de:

- PM11-2a y PM11-2b. Donde se observan “planicies” sin textura, rodeadas de huecos de disolución, y después texturas irregulares.
- PM7-2a y PM7-2c. Donde las fibras presentan una escamación muy geométrica y regular.

- PM3-2d. Donde podemos apreciar que el microplástico se compone por una subestructura fibrosa perfectamente alineada.
- PM9-4c. Donde podemos observar que el microplástico se compone por una subestructura tipo cinta, que se enrolla sobre si mismo.
- PM1. Donde en todas las fotos podemos observar una interesantísima textura, caracterizada por la distribución de huecos, con morfología cuasi perfectamente circular y concéntrica, a intervalos regulares.

Habiendo llegado hasta aquí, podemos criticar las clasificaciones propuestas y argumentar que no son lo suficientemente robustas ni poderosas para generalizarse. Hace falta realizar estudios de materiales en laboratorio, para poder describir con precisión qué mecanismos generan una textura, definir si las texturas se presentan igual en todos los polímeros y cuál sería el rango de morfología de cada una, etc.

Una contribución muy especial de este trabajo de investigación, es el compendio de imágenes SEM de microplásticos. Aún si la clasificación es un poco frágil, las imágenes pueden ofrecer información muy interesante, y entretenida.

Metales en Microplásticos

En esta sección se presentan los resultados y discusión del análisis SEM-EDS que se realizó en la superficie de los microplásticos. En total, de detectaron 14 elementos: Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Cl, Ni, Cu y Ag.

En una amplia variedad de trabajos se reporta la presencia de metales en microplásticos, pero en la gran mayoría se hace referencia a microplásticos provenientes de contenedores. Turner (2016) reportó que los mismos metales pueden también detectarse tanto en espumas como fibras, lo cual se conforma con este trabajo de investigación.

De los elementos detectados en microplásticos, el Cr, Cu, Ni y Zn son los únicos metales que se detectan en microplásticos y que se trabajaron también en los índices de I_{geo} , FE y mQERM. Los demás elementos trabajados en los índices mencionados (As, Pb y Se) no se detectaron en microplásticos. En este contexto, en la tabla 5.10 se resume la información correspondiente a los metales mencionados y sus porcentajes de detección superficial en microplásticos.

Tabla 5.11 Índices de contaminación calculados para metales en microplásticos.

Metal	Índice en sedimento			Detección en microplásticos	
	FE	Igeo	CEQG	Frecuencia	Peso (%)
Cr	2.34	0.59	165.35	2	0.62, 2.48
Cu	2.83	0.5	56.66	6	14.85, 16.11, 18.91, 21.60, 55.59, 64.81
Ni	1.48	0.02	-	2	6.85, 35.18
Zn	1.08	0.04	63.16	4	7.07, 30.66, 37.89, 88.41
As	5.35	1.81	6.68	-	-
Pb	0.78	0.00	10.99	-	-
Se	28.41	4.23	-	-	-

FE: Azul: pobremente enriquecido; Verde: moderadamente enriquecido; Amarillo: significativamente enriquecido; Rojo: Altamente enriquecido. **Igeo:** Gris: sin contaminar; Azul: baja contaminación; Verde: Moderadamente contaminado; Amarillo: Moderada- altamente contaminado; Rojo: altamente contaminado; Vino: Muy altamente contaminado. **CEQG:** Verde: efectos adversos ocurren raramente; Amarillo: efectos adversos posibles u ocasionales; Rojo efectos adversos ocurren frecuentemente. En los valores detectados en microplásticos se muestra el número de veces que se detectó (frecuencia), y los valores en porcentaje.

Observemos la tabla 5.11. Es curioso notar que los metales que en sedimentos se detectaron con los índices FE e Igeo más bajos, se volvieron a detectar en microplásticos, salvo el Pb, que igualmente se detectó en FE=pobremente enriquecido e Igeo=sin contaminar, las categorías son más bajas en ambos índices que en sedimento. El arsénico se detectó en FE=significativamente enriquecido e Igeo=moderadamente contaminado, y el Selenio en FE=altamente enriquecido e Igeo=muy altamente contaminado; pero a pesar de ser los más fuertes en sedimento, no se detectan en la superficie de los microplásticos.

En cuanto a la frecuencia, el más abundante fue el cobre, seguido del zinc, y finalmente el cromo y níquel. El porcentaje en peso de la caracterización semicuantitativa no parece ofrecer un valor delimitado de los elementos detectados, sino que se observa una amplia variación en los valores.

En las figura 5.10 se presenta: 1) el peso en porcentaje de cada elemento detectado; 2) la gráfica del espectro de composición; y 3) imágenes representativas de los puntos de medición en los microplásticos. Se muestran 10 análisis. En todos los microplásticos se hicieron al menos tres lecturas.

El espectro EDS puede mostrar diferencias en los tipos elementales de metales en diferentes puntos de la superficie de los microplásticos, indicando que algunos metales transportados por microplásticos no son inherentes a los polímeros, sino derivados del ambiente (Wang et al., 2017). Este es el caso de los resultados de nuestros análisis, como podemos observar en la figura 5.10, donde 1.1, 1.2, 9.1 y 9.1 son casos donde en un mismo microplástico se obtuvieron dos lecturas diferentes.

Los posibles mecanismos de acumulación de metales en microplásticos asocian modificaciones de la superficie por la materia orgánica adherida, que se caracteriza por formar complejos tanto solubles como insolubles con iones metálicos e hidroxácidos, y por interactuar con el limo y arcilla, que pueden acumular metales (Wang et al., 2017).

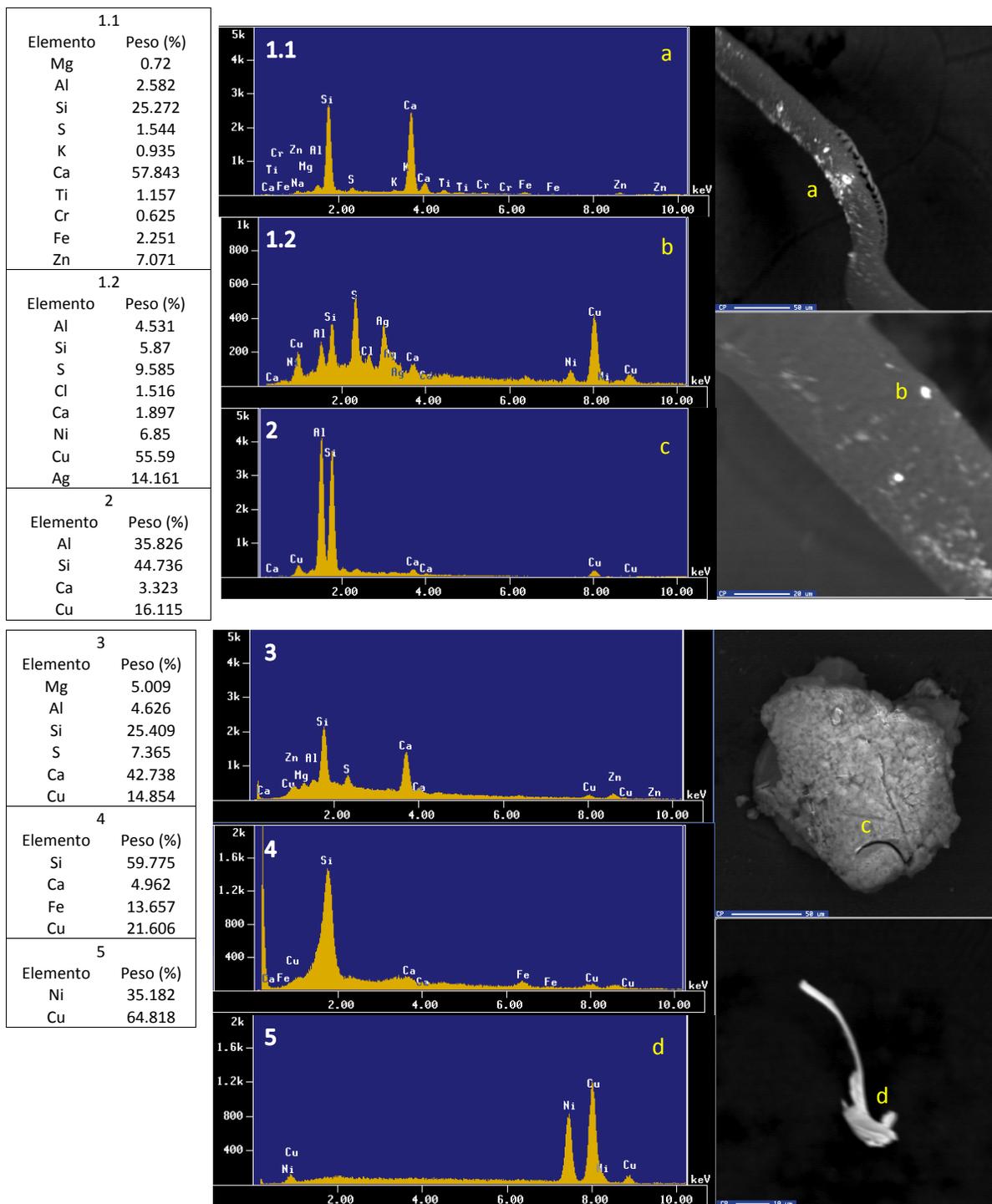
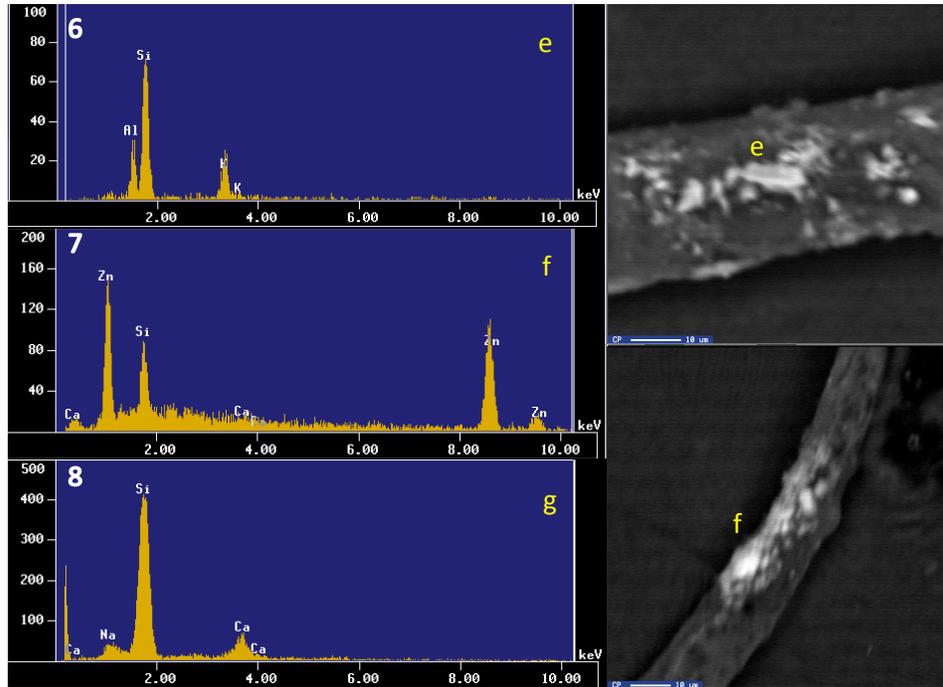


Figura 5.10 Análisis SEM-EDS en microplásticos. Izquierda: análisis semicuantitativo. Centro: gráfica del espectro semicuantitativo. Derecha: microfotografía de los microplásticos analizados. Las letras a-d emparejan el gráfico del espectro con el microplástico en el que fueron tomadas las lecturas. A y b son el mismo microplástico, en puntos de análisis distinto y diferente magnificación.

6	
Elemento	Peso (%)
Al	16.193
Si	57.485
K	26.322
7	
Elemento	Peso (%)
Si	11.159
Ca	0.428
Zn	88.413
8	
Elemento	Peso (%)
Na	7.409
Si	52.198
Ca	40.392



9.1	
Elemento	Peso (%)
Si	26.037
S	4.625
Ca	2.426
Cr	2.486
Fe	26.528
Zn	37.898
9.2	
Elemento	Peso (%)
Al	16.453
Si	33.493
Fe	19.389
Zn	30.665
10	
Elemento	Peso (%)
Cu	18.919
Sn	81.081

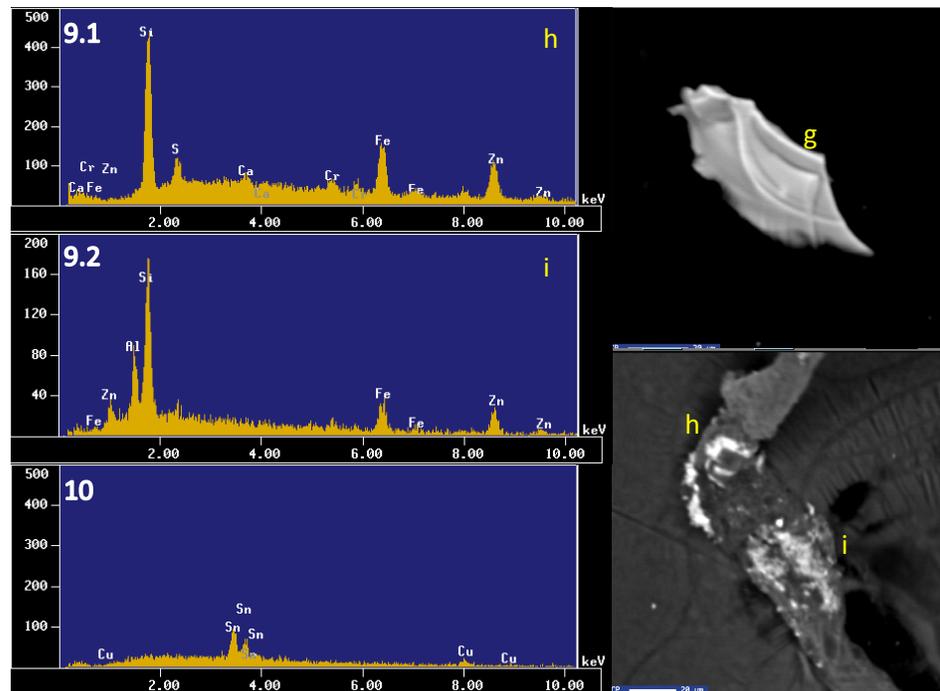


Figura 5.10 (Continuación) Análisis SEM-EDS en microplásticos. Izquierda: análisis semicuantitativo. Centro: gráfica del espectro semicuantitativo. Derecha: microfotografía de los microplásticos analizados. Las letras e-i emparejan el gráfico del espectro con el microplástico en el que fueron tomadas las lecturas. H e i son el mismo microplástico, en puntos de análisis distinto y con la misma magnificación, por lo que se muestran en la misma imagen.

El mecanismo preciso por el cual los metales se asocian con los microplásticos involucran adsorción de iones al polímero o los revestimientos que éstos puedan tener, y la adherencia de partículas pequeñas que puedan ser portadoras de metales. Además, la flotabilidad de los microplásticos

asegura su exposición a altas concentraciones relativas de metales u otros contaminantes en la microcapa de la superficie oceánica (Holmes et al., 2012).

Con respecto a lo anterior, en este trabajo de investigación se prestaba especial atención a la adherencia de partículas que pudiesen ser portadoras de metales. Por ello, es interesante que los metales que se presentaron en mas altas concentraciones en sedimento, selenio y arsénico, no se detectara en microplásticos. Parece ser que en microplásticos, el cromo y cobre son los metales a los cuales debemos prestar atención, principalmente por la toxicidad del primero y la abundancia del segundo.

El análisis SEM/EDS es útil para entender las características superficiales y el tipo de metales que se acumulan en microplásticos. Basándonos en el análisis elemental de microplásticos, se pueden hacer análisis muy dirigidos a metales particulares; digestiones ácidas (H_2O_2 - HNO_3 - H_2SO_4), y analizarse mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente ICP-MS (Wang et al., 2017). En este caso, uno de los paradigmas del análisis SEM-EDS rinde buenos frutos: la detección semicuantitativa de metales particulares nos ayuda a determinar que, de ser requerido un análisis con mayor detalle, se puede solicitar un análisis de digestión ácida mediante ICP-MS donde se preste atención especialmente al Cr y Cu.

Aunque comúnmente se considera a los plásticos como relativamente inertes con respecto a los metales, se ha demostrado que los polímeros adsorben significativamente los metales. Probablemente, la adsorción ocurre mediante la interacción entre cationes bivalentes (por ejemplo Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) y oxianiones (por ejemplo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) con regiones polares de la superficie de los microplásticos (afectados por imperfecciones y la presencia de contaminantes y aditivos con carga o regiones polares propias), y vía interacciones no específicas entre complejos metal-orgánicos neutrales y la superficie hidrófoba del propio microplástico (Ashton et al., 2010; Holmes et al., 2012).

De acuerdo con lo anterior, podríamos especular que en Playa Miramar ocurren ambos fenómenos, interacción entre cationes bivalentes (por Cu^{2+}) y oxianiones (por $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$), y esto es lo que permite en gran medida que se detecten dichos metales en los microplásticos.

Los microplásticos expuestos al intemperismo acumulan metales a una mayor proporción, y con coeficientes de partición de equilibrio más altos (según el metal en cuestión). La reactividad superficial de los microplásticos intemperizados se potencia tanto por cambios ocurridos en el polímero como por la presencia de biofilms y precipitación química. Con respecto a la precipitación química, el intemperismo químico genera grupos oxigenados que incrementan la polaridad del polímero; con respecto a la presencia de biofilms, éstos incrementan la carga, rugosidad, porosidad e hidrofobicidad superficial (Holmes et al., 2012).

Como se discute en la sección correspondiente a microtexturas, hay indicios claros de intemperismo tanto mecánico como químico. Y como se discute en la sección correspondiente al análisis mediante FTIRE, se detectó la presencia de biofilm en algunos de nuestros microplásticos. Siendo así, podemos suponer que efectivamente ocurre una acumulación de metales más significativa, en los términos que describen Holmes et al., (2012).

Sin embargo, el factor tiempo debe considerarse. En la literatura vemos que se puede predecir que la adsorción de metales in situ es un proceso a largo plazo, donde se precipitan diferentes sustancias y se acrecientan biofilms en la superficie de los microplásticos. Es probable que la coprecipitación intensifique la acumulación de metales. La coprecipitación es un proceso lento que no se suele replicar en experimentos a corto plazo que son conducidos sin la adición de metales hidrogenados (Holmes et al., 2012). Como discutimos en la sección sobre identificación de polímeros, en nuestra zona de estudio el polímero más abundante es el Celofán, el cual tiene un tiempo de vida estimado en 5 años (hasta biodegradarse), el cual es relativamente corto, sobre todo si consideramos que la escala temporal de concentración de metales en microplásticos debidos a sorción, se mide en décadas.

Después de hacer un estudio comparativo de adsorción de metales en microplásticos in situ y en condiciones simuladas en laboratorio, Ashton et al. (2010) observaron que el orden de acumulación de metales (refiriendose a la concentración en unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$) es: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu, Zn} > \text{Ag}$. En nuestra zona de estudio se observa una fuerte diferencia, puesto que en nuestro caso corresponde a $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$ (unidades en % peso), considerando únicamente metales presentes tanto en sedimento como microplásticos. Si expandimos el criterio a los metales comunes en el trabajo de Ashton et al. (2010) y éste trabajo:

- Considerando la frecuencia: $\text{Cu/Al} > \text{Fe/Zn} > \text{Ag}$.
- Considerando el % peso máximo: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Fe}$.
- Considerando el % peso promedio $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al}$.

Lo anterior sugiere que la asociación de metales en los microplásticos no depende principal o únicamente de los metales presentes, de modo que sería incorrecto asumir que si se registran metales iguales en dos zonas distintas, exhibirán el mismo comportamiento, y por lo tanto representarían un riesgo ecológico similar.

La asociación de metales con microplásticos tiene implicaciones en la transferencia trófica de éstos contaminantes en la cadena trófica. Invertebrados, peces, aves y mamíferos que confunden los microplásticos con alimento tienen el potencial de movilizar metales en su sistema digestivo ácido y rico en enzimas. En consecuencia, los metales pueden tanto acumularse como ser liberados nuevamente al medio en una forma más soluble o biodisponible (Holmes et al., 2012). Por lo anterior, es importante identificar los riesgos ecosistémicos que los metales en nuestra zona podrían significar.

De los metales que encontramos tanto en sedimento como en microplásticos, el cromo es de especial relevancia tóxicológica. Se ha observado que existe un decrecimiento significativo en el rendimiento como depredador de *Artemia franciscana nauplii*, e inhibición significativa de la actividad de la enzima acetilcolinesterasa (AChE) bajo exposición simultánea a Cr(VI) y microplásticos, mientras que se observa menor inhibición causada únicamente por microplásticos, y ninguna solo por Cr(VI) (Luís, Ferreira, Fonte, Oliveira, & Guilhermino, 2015; Wang et al., 2013).

Comparación de otros resultados con los de esta investigación

A continuación se muestra una recopilación de datos comparables con los de esta investigación. El estudio de microplásticos está en auge y se pueden encontrar datos sobre microplásticos en diferentes países, y analizados en diferentes condiciones y proporciones. Los resultados que se muestran corresponden únicamente a análisis de microplásticos en sedimento. En la Tabla 5.12 se puede observar una comparación de datos donde se contextualiza internamente nuestra información.

Tabla 5.12 Comparación mundial de resultados de análisis en sedimentos. (Elizalde-Velázquez & Gómez-Oliván, 2021; Flores-Cortés & Armstrong-Altrin, 2022).

País	Localización	Abertura del tamiz	Método de cuantificación	Abundancia	Formas/Tamaño predominante	Composición	Referencias
Canadá	Costa este de la isla de Vancouver	100 µm	Microscopio de disección con magnificación de 40-50x.	<1.0-123.6 partículas/kg	Forma: fibras claras y azules; fragmentos. Tamaño: 100 µm – 500 µm	–	Collicutt et al. (2019)
Estados Unidos	Puerto Charleston y Bahía Winyah	63 µm	Microscopio de disección.	33.7 - 1389.6 partículas/kg	Forma: fragmentos negros, espuma blanca, fibras azules, esferas verdes. Tamaño: 150 µm - 499 µm.	PE: 6-83% PA: 56% PP: 33-83%	Gray et al. (2018)
Portugal	Rio Antuã	55 µm	Esteriomicroscopio Optika con magnificación de 1.2-1.5x.	18-629 piezas/kg	Forma: espumas, fibras y fragmentos (blancas, negras, transparentes y azules).	PE, PP, PS, PET, PVA, EVA, PTFE, Celulosa	Rodrigues et al. (2018)
China	Rio Xiangxi	1 mm	Esteriomicroscopio con magnificación de 40x.	80-864 piezas/m ²	Forma: películas, fragmentos fibras y espumas (azules y rojas). Tamaño: 1-5 mm.	PE, PP, PS, PET.	Zhang et al. (2017)
	Delta del Rio Yangtze	20 µm	Esteriomicroscopio Carl Zeiss Discovery V8.	35.76 - 3,185.33 piezas/kg	Forma: fibras y fragmentos. Tamaño: <0.5 mm	PP	Hu et al. (2018)
	Reservorio Three Gorges	0.45 µm	Esteriomicroscopio M165FC Leica con magnificación de 160x.	25-300 piezas/kg	Forma: fibras transparentes. Tamaño: <0.5 mm	PS 38.5% PP 29.4% PE 21%	Di & Wang, (2018)
	Lago Dongting	0.22 µm	Esteriomicroscopio SZX7 Olympus.	Zona este 320-480 piezas/m ³ Zona sur 200-1,150 piezas/m ³	Forma: Fibras, fragmentos, películas y pellets (transparentes, blancos, azules, negros y verdes). Tamaño: <0.5 µm	PET 40.13% PS 21.02% PE 15.92% PP 11.46% PVC 4.46%	Jiang et al. (2018)
	Mar de Bohai	5 µm	Nikon SMZ25.	0.2 - 256.3 piezas/kg	Forma: Fibras blancas, azules y negras. Tamaño: 100-3,000 µm	PP, PE, PVC, PS, PET, ABS.	Dai et al. (2018)
	Rio Wei	0.45 µm	Microscopio metalográfico mv5000 R/TR Nanjing Jiangnan Novel Optics.	360 - 1,320 piezas/kg	Forma: Fibras, películas, fragmentos, espumas y pellets. Tamaño: <0.5 mm	PE, PVC, PS	Ding et al. (2019)
India	Lago Vembanad	5 mm	Microscopio compuesto con magnificación 10x.	96-496 piezas/m ²	Forma: película, espuma, fragmento, fibras y pellets.	PP, PS, LDPE	Sruthy & Ramasamy, (2017)
Indonesia	Bahía de Jakarta	30 µm	Microscopio monocular con magnificación 100x.	18,405 - 38,790 partículas/kg	Forma: fibras, fragmentos y pellets. Tamaño: 100-500 µm.	PP	Manalu et al. (2017)
Filipinas	Negros Oriental	8 µm	Esteriomicroscopio con magnificación 40x.	0.082 piezas/g	Forma: Fibras. Tamaño: 1mm.	Rayón, PE, PVC	Bucol et al. (2020)
México	Playa Tecolutla Golfo de México	2 mm	Esteriomicroscopio	260 piezas/kg	Forma: fibras, películas y fragmentos.	–	Flores-Cortés & Armstrong-Altrin (2022)
	Playa Miramar, Golfo de México	1.68 mm	Esteriomicroscopio Nikon SMZ745T; magnificación 2x	4,240 piezas/kg	Forma: fibras transparentes o blancas y azules. Tamaño 1.5 mm	C, PVA-EVA, PP, PVC, PSA	Esta investigación

C celofán; PS poliestireno; PE polietileno; PC policarbonato; PP polipropileno; Q quitosano; PA poliamida; PET polietileno tereftalato; APS poliestireno acrilonitrilo; EPS poliestireno expandido; PVA polivinil acetato; EVA etileno acetato de vinilo; PTFE politetrafluoroetileno; PVC polivinil cloruro; ABS acrilonitrilo-butadieno-estireno; LDPE polietileno de baja densidad; PTHC poli(politetrahidrofuran carbonato).

Desde la búsqueda de información para la planeación, desarrollo y discusión de este trabajo fue muy notorio que los trabajos con autores de ascendencia asiática son muy prolíficos en la investigación de microplásticos. No solo son los más abundantes en sedimentos, sino en todas las matrices ambientales.

VII Conclusiones

- El sedimento de la zona de estudio se clasifica como arena fina muy bien clasificada, en un ambiente de baja energía.
- El análisis de composición geoquímica del sedimento permitió:
 1. Cuantificar niveles de FE pobremente enriquecidos para Ni, Pb, Zn; moderadamente enriquecido para Cr y Cu; significativamente enriquecido para As; y altamente enriquecido para Se.
 2. Cuantificar niveles de Igeo sin contaminar para Pb; baja contaminación en Zn, Cr, Cu y Ni; moderadamente contaminado de As; y muy altamente contaminado de Se.
 3. Cuantificar niveles de mERMQ de efectos biológicos adversos posibles u ocasionales en toda la zona, y particularmente en PM1 efectos biológicos frecuentes.
- Existe contaminación por microplásticos en sedimentos costeros en Playa Miramar. Se estimó que existen 4,240 piezas de microplásticos por cada kilogramo de sedimento.
- Con el microscopio estereoscópico únicamente se recuperaron microplásticos tipo fibra en todas las muestras, de este modo, la contaminación por microplásticos en la zona de estudio se debe principalmente a la descarga de aguas residuales urbanas, y no a la fragmentación de macroplásticos.
- Mediante FTIR se comprobó que las partículas estuvieran compuestas de polímeros plásticos y se detectó un biofilm en algunas partículas analizadas. Los polímeros identificados son: polivinil acetato etileno, celofán, polipropileno, poliestireno acrilonitrilo y polivinil cloruro.
- Mediante SEM se observó que los microplásticos presentan intemperismo en diferentes grados, tanto de origen mecánico como químico. Las microtexturas identificadas son: fracturas, partículas adheridas, huecos mecánicos, huecos de disolución, oxidación granular, escamas, surcos/hondonadas.
- Mediante SEM-EDS se analizó semicuantitativamente la composición superficial de los microplásticos, detectando Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Cl, Ni, Cu y Ag.

En conclusión, se cumplió satisfactoriamente con el objetivo general y los objetivos particulares de este trabajo de investigación. Se evaluó el estado de contaminación por microplásticos en sedimentos costeros en playa Miramar, Ciudad Madero, en el noroeste del Golfo de México, y se identificó la presencia de metales en la superficie de los microplásticos. Se identificaron, cuantificaron y categorizaron los microplásticos presentes en los sedimentos de acuerdo a su morfología, color, tamaño, textura superficial y composición. Se evaluaron los niveles de contaminación por metales en sedimentos Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn mediante los índices FE, Igeo y mERMQ. Y finalmente se identificaron y cuantificaron positivamente metales en microplásticos.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

IX. Referencias

- Albarede, F. (2009). *Geochemistry* (Second ed.). New York: Cambridge University Press.
- Allen, P. A., & Allen, J. R. (2005). *Basin Analysis: Principles and Applications*. USA: Blackwell Publishing.
- Alomar, C., Estarellas, F., & Deudero, S. (2016a). Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*, 115, 1-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.01.005>
- Alomar, C., Estarellas, F., & Deudero, S. (2016b). Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Mar Environ Res*, 115, 1-10. doi:10.1016/j.marenvres.2016.01.005
- Álvarez-Muñoz, D., Llorca, M., Blasco, J., & Barceló, D. (2016). Chapter 1 - Contaminants in the Marine Environment. In J. Blasco, P. M. Chapman, O. Campana, & M. Hampel (Eds.), *Marine Ecotoxicology* (pp. 1-34): Academic Press.
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Armstrong-Altrin, J. S. (2020). Detrital zircon U–Pb geochronology and geochemistry of the Riachuelos and Palma Sola beach sediments, Veracruz State, Gulf of Mexico: a new insight on palaeoenvironment. *Journal of Palaeogeography*, 9(1), 28. doi:10.1186/s42501-020-00075-9
- Armstrong-Altrin, J. S., Nagarajan, R., Balaram, V., & Natalhy-Pineda, O. (2015). Petrography and geochemistry of sands from the Chachalacas and Veracruz beach areas, western Gulf of Mexico, Mexico: Constraints on provenance and tectonic setting. *Journal of South American Earth Sciences*, 64, 199-216. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.10.012>
- Arthur, C., Baker, J., & Bamford, H. (2009). *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Sept 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.*
- Ashton, K., Holmes, L., & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 2050-2055. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.014>
- Bahloul, M., Baati, H., Amdouni, R., & Azri, C. (2018). Assessment of heavy metals contamination and their potential toxicity in the surface sediments of Sfax Solar Saltern, Tunisia. *Environmental Earth Sciences*, 77(1), 27. doi:10.1007/s12665-018-7227-7
- Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., & Barlaz, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 364(1526), 1985-1998. doi:10.1098/rstb.2008.0205
- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189-195. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>
- Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011). Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9175-9179. doi:10.1021/es201811s
- Carranza-Edwards, A., Gutiérrez-Estrada, M., & Rodríguez-Torres, R. (1975). Unidades Morfo-Tectónicas Continentales de las Costas Mexicanas. *Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM*, 2(1), 81-88.
- Castañeda, R. A., Avlijas, S., Simard, M. A., & Ricciardi, A. (2014). Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 71(12), 1767-1771. doi:10.1139/cjfas-2014-0281



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

- Castro Zárate, E. X. (2019). *Análisis cuantitativo de microplásticos de tamaño 0.5 mm a 5 mm en sedimentos costeros del norte del Caribe mexicano*. (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- CCME. (1995a). Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. Retrieved from <https://ccme.ca/en/resources>
- CCME. (1995b). Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Council of Ministers of the Environment. Retrieved from <https://ccme.ca/en/res/protocol-for-the-derivation-of-canadian-sediment-quality-guidelines-for-the-protection-of-aquatic-life-en.pdf>
- CONDORCHEM. (2022). Tratamiento de aguas residuales procedentes de la fabricación de celofán. Retrieved from <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-efluentes-industriales-fabricacion-celofan/>
- Corrales, I., Rosell, J., Sánchez, L., Vera, J., & Vilas, L. (1977). *Estratigrafía*. Madrid: Rueda.
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). *Microplastic Pollutants* (1 ed.). Netherlands: Elsevier Inc.
- de Falco, F., Gullo, M. P., Gentile, G., Di Pace, E., Cocca, M., Gelabert, L., . . . Avella, M. (2018). Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics. *Environmental Pollution*, 236, 916-925. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.057>
- Di Renzo, L., Mascilongo, G., Berti, M., Bogdanović, T., Listeš, E., Brkljača, M., . . . Di Giacinto, F. (2021). Potential Impact of Microplastics and Additives on the Health Status of Loggerhead Turtles (*Caretta caretta*) Stranded Along the Central Adriatic Coast. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(3), 98. doi:10.1007/s11270-021-04994-8
- Diepens, N. J., & Koelmans, A. A. (2018). Accumulation of Plastic Debris and Associated Contaminants in Aquatic Food Webs. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8510-8520. doi:10.1021/acs.est.8b02515
- Dobaradaran, S., Schmidt, T. C., Nabipour, I., Khajeahmadi, N., Tajbakhsh, S., Saeedi, R., . . . Faraji Ghasemi, F. (2018). Characterization of plastic debris and association of metals with microplastics in coastline sediment along the Persian Gulf. *Waste Management*, 78, 649-658. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.037>
- Elizalde-Velázquez, G. A., & Gómez-Oliván, L. M. (2021). Microplastics in aquatic environments: A review on occurrence, distribution, toxic effects, and implications for human health. *Science of The Total Environment*, 780, 146551. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146551>
- EllenMacArthurFoundation. (2016). *The new plastics economy: Rethinking the future of plastics. Report produced by World Economic Forum and Ellen MacArthur Foundation*. Retrieved from
- Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., . . . Date, T. (2005). Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, 50(10), 1103-1114. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.030>
- ENTEC. (2022). Catálogo de materiales. Retrieved from <https://www.entecpolymers.com.mx/products/resin-types>
- Everaert, G., Van Cauwenberghe, L., De Rijcke, M., Koelmans, A. A., Mees, J., Vandeghechuchte, M., & Janssen, C. R. (2018). Risk assessment of microplastics in the ocean: Modelling approach and first conclusions. *Environmental Pollution*, 242, 1930-1938. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.069>
- Fan, C., Huang, Y.-Z., Lin, J.-N., & Li, J. (2021). Microplastic constituent identification from admixtures by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy: The use of polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and nylon (NY) as the

- model constituents. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101798. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101798>
- Fenichel, P., Chevalier, N., & Brucker-Davis, F. (2013). Bisphenol A: An endocrine and metabolic disruptor. *Annales d'Endocrinologie*, 74(3), 211-220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ando.2013.04.002>
- Flores Cortés, M. (2021). *Características texturales y contaminación por microplásticos en los sedimentos costeros del municipio Tecolutla, Veracruz*. (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Flores Ocampo, I. Z. (2020). *Geoquímica de sedimentos y geocronología U-Pb de zircones detríticos de Playa Norte y Playa Tamiahua del Golfo de México: Implicación de Procedencia*. (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Flores-Cortés, M., & Armstrong-Altrin, J. S. (2022). Textural characteristics and abundance of microplastics in Tecolutla beach sediments, Gulf of Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(10), 752. doi:10.1007/s10661-022-10447-4
- Folk, R. L., & Ward, W. C. (1957). Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3-27.
- Fotopoulou, K., & Karapanagioti, H. Surface properties of beached plastic pellets. (1879-0291 (Electronic)).
- Fotopoulou, K. N., & Karapanagioti, H. K. (2012). Surface properties of beached plastic pellets. *Marine Environmental Research*, 81, 70-77. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2012.08.010>
- Fuentes-Hernández, M. V., Sanuineti-Gamboa, O. A., & Rojas de Astudillo, L. L. (2019). Evaluación del riesgo ambiental de metales pesados en los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(1), 101-114. doi:<https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.01.07>
- Gijsman, P., Meijers, G., & Vitarelli, G. (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3), 433-441. doi:[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00033-6)
- Girão, A. V. (2020). SEM/EDS and Optical Microscopy Analysis of Microplastics. In T. Rocha-Santos, M. Costa, & C. Mouneyrac (Eds.), *Handbook of Microplastics in the Environment* (pp. 1-22). Cham: Springer International Publishing.
- Gómez Hernández, I. R. (2016). *Efecto de los microplásticos de polivinil cloruro (pvc) y del fluoranteno en eupolymnia rullieri e isognomon alatus, dos especies del macrobentos del caribe mexicano*. (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Håkanson, L. (1980). An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control – A Sedimentological Approach. *Water Research*, 14, 975-1001. doi:10.1016/0043-1354(80)90143-8
- Han, Y., Shi, W., Tang, Y., Zhou, W., Sun, H., Zhang, J., . . . Liu, G. (2022). Microplastics and bisphenol A hamper gonadal development of whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) by interfering with metabolism and disrupting hormone regulation. *Science of The Total Environment*, 810, 152354. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152354>
- Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160, 42-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.052>
- Inman, D. L. (1952). Measures for describing the size distribution of sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 22(3), 125-145.

- Kasper Zubillaga, J., Armstrong-Altrin, J., Carranza-Edwards, A., Morton-Bermea, O., & Cruz, R. (2013). Control in Beach and Dune Sands of the Gulf of Mexico and the Role of Nearby Rivers. *International Journal of Geosciences*, *04*, 1157-1174. doi:10.4236/ijg.2013.48110
- Lampman, S. (2003). *Characterisation and Failure Analysis of Plastics*. ASM International, Ohio, USA 303–312.
- Lara-Domínguez, A., Villalobos, G., Rivera-Arriaga, E., & Álvarez-Guillén, H. (1994). Origen de los desechos sólidos en las playas de Campeche, México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*, *45*, 133-142.
- Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, *566-567*, 333-349. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>
- Liu, Jian, M., Zhou, L., & Li, W. (2019). Distribution and characteristics of microplastics in the sediments of Poyang Lake, China. *Water Science and Technology*, *79*. doi:10.2166/wst.2019.185
- Liu, X., Shi, H., Xie, B., Dionysiou, D. D., & Zhao, Y. (2019). Microplastics as Both a Sink and a Source of Bisphenol A in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, *53*(17), 10188-10196. doi:10.1021/acs.est.9b02834
- Lo, H. S., Po, B. H. K., Li, L., Wong, A. Y. M., Kong, R. Y. C., Li, L., . . . Lai, K. P. (2021). Bisphenol A and its analogues in sedimentary microplastics of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, *164*, 112090. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112090>
- Long, E. R., Field, L. J., & MacDonald, D. D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *17*(4), 714-727. doi:<https://doi.org/10.1002/etc.5620170428>
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, *19*(1), 81-97. doi:10.1007/BF02472006
- Luís, L. G., Ferreira, P., Fonte, E., Oliveira, M., & Guilhermino, L. (2015). Does the presence of microplastics influence the acute toxicity of chromium(VI) to early juveniles of the common goby (*Pomatoschistus microps*)? A study with juveniles from two wild estuarine populations. *Aquatic Toxicology*, *164*, 163-174. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.04.018>
- Madhavaraju, J., García-Barragán, J. C., Mohammad Hussain, S., & Pachaiveedu Mohan, S. (2009). Microtextures on quartz grains in the beach sediments of Puerto Peñasco and Bahía Kino, Gulf of California, Sonora, Mexico. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, *26*, 367-379.
- Manuela Vinha G. Silva, M., M.S. Cabral Pinto, M., & Carvalho, P. C. S. (2016). Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). *Journal of African Earth Sciences*, *115*, 203-217. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.12.014>
- Maršić-Lučić, J., Lušić, J., Tutman, P., Bojanić Varezić, D., Šiljić, J., & Pribudić, J. (2018). Levels of trace metals on microplastic particles in beach sediments of the island of Vis, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, *137*, 231-236. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.027>
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., & Kaminuma, T. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. *Environmental Science & Technology*, *35*(2), 318-324. doi:10.1021/es0010498
- McKinney, T. F., & Friedman, G. M. (1970). Continental shelf sediments of Long Island, New York. *Journal of Sedimentary Research*, *40*(1), 213-245. doi:10.1306/74D71F23-2B21-11D7-8648000102C1865D

- Moiola, R. J., & Weiser, D. (1968). Textural Parameters. An Evaluation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 38(1), 45-53.
- Müller, G. (1969). Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108-118.
- Paulín Zavala, T. S. (2020). *Geoquímica y geocronología de U-Pb en circones de la playa Miramar Sur, estado de Tamaulipas, Golfo de México, México: implicación de procedencia* (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Peng, J., Wang, J., & Cai, L. (2017). Current understanding of microplastics in the environment: Occurrence, fate, risks, and what we should do. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 476-482. doi:10.1002/ieam.1912
- Ponce, R., Forja, J. M., & Gómez Parra, A. (2000). Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de zn, cd, pb y cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (bahía de cádiz, sw de españa). *Ciencias Marinas*, 26(3), 479-502.
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Girão, A. V., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Identifying a quick and efficient method of removing organic matter without damaging microplastic samples. *Science of The Total Environment*, 686, 131-139. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.456>
- Renner, G., Schmidt, T. C., & Schram, J. (2017). Chapter 4 - Characterization and Quantification of Microplastics by Infrared Spectroscopy. In T. A. P. Rocha-Santos & A. C. Duarte (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 75, pp. 67-118): Elsevier.
- RESINEX. (2022). Catálogo de productos. Retrieved from <https://www.resinex.es/productos/>
- Retama, I., Jonathan, M. P., Shruti, V. C., Velumani, S., Sarkar, S. K., Roy, P. D., & Rodríguez-Espinosa, P. F. (2016). Microplastics in tourist beaches of Huatulco Bay, Pacific coast of southern Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1), 530-535. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.053>
- Rios, L. M., Moore, C., & Jones, P. R. (2007). Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. *Marine Pollution Bulletin*, 54(8), 1230-1237. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.03.022>
- Rocha-Santos, T., Costa, M., & Mouneyrac, C. (2022). *Handbook of Microplastics in the Environment* (1 ed.). Switzerland: Springer Cham.
- Romero Sánchez, M. C. (2019). *Ciclo Anual de la Temperatura Superficial del Mar y su Relación con la Corriente del Lazo*. (Tesis de Maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Segura, D., Noguez, R., & Espín, G. (2007). *Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables*.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., & Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246-265. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>
- Shepard, F. P. (1967). *Submarine Geology*. Nueva York: Harper and Row
- Silva-Iñiguez, L., & Fischer, D. (2003). Quantification and classification of marine litter on the municipal beach of Ensenada, Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 132-138. doi:10.1016/S0025-326X(02)00216-3
- Téllez Alcantar, V. (2019). *Contaminación por microplásticos en la zona sur y centro de las costas de Quintana Roo*. (Tesis de Licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Turner, A. (2016). Heavy metals, metalloids and other hazardous elements in marine plastic litter. *Marine Pollution Bulletin*, 1(111), 136-142. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.020>

- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*, *111*, 5-17. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.06.007>
- Verla, A. W., Enyoh, C. E., Verla, E. N., & Nwarnorh, K. O. (2019). Microplastic–toxic chemical interaction: a review study on quantified levels, mechanism and implication. *SN Applied Sciences*, *1*(11), 1400. doi:10.1007/s42452-019-1352-0
- Vo, H. C., & Pham, M. H. (2021). Ecotoxicological effects of microplastics on aquatic organisms: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(33), 44716-44725. doi:10.1007/s11356-021-14982-4
- Wang, S. L., Peng, J., Tan, Z., Gao, Y., Zhan, Z., Chen, Q., & Cai, L. (2017). Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. *Chemosphere*, *171*, 248-258. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.074>
- Wang, S. L., Xu, X. R., Sun, Y. X., Liu, J. L., & Li, H. B. (2013). Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review. *Marine Pollution Bulletin*, *76*(1), 7-15. doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.025>
- 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:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.002>
- Yu, X., Peng, J., Wang, J., Wang, K., & Bao, S. (2016). Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai Sea. *Environmental Pollution*, *214*, 722-730. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.080>
- Zavala-Hidalgo, J., Morey, S. L., & O'Brien, J. J. (2003). Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *108*(C12). doi:<https://doi.org/10.1029/2003JC001879>
- Zbyszewski, M., Corcoran, P. L., & Hockin, A. (2014). Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America. *Journal of Great Lakes Research*, *40*(2), 288-299. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.02.012>

Anexos

Anexo 1. Coordenadas de los puntos de muestreo

Tabla A1.1 Coordenadas de los veinte puntos de muestreo.

Muestra	Latitud	Longitud	Muestra	Latitud	Longitud
MN1	22°17'39.37"N	97°48'19.13"O	MN11	22°17'53.48"N	97°48'27.47"O
MN2	22°17'40.78"N	97°48'19.94"O	MN12	22°17'54.98"N	97°48'28.17"O
MN3	22°17'42.16"N	97°48'20.79"O	MN13	22°17'56.42"N	97°48'29.01"O
MN4	22°17'43.54"N	97°48'21.65"O	MN14	22°17'57.88"N	97°48'29.69"O
MN5	22°17'44.90"N	97°48'22.54"O	MN15	22°17'59.35"N	97°48'30.33"O
MN6	22°17'46.33"N	97°48'23.32"O	MN16	22°18'0.74"N	97°48'31.17"O
MN7	22°17'47.72"N	97°48'24.18"O	MN17	22°18'2.17"N	97°48'31.93"O
MN8	22°17'49.21"N	97°48'25.01"O	MN18	22°18'3.61"N	97°48'32.71"O
MN9	22°17'50.59"N	97°48'25.91"O	MN19	22°18'5.10"N	97°48'33.50"O
MN10	22°17'52.02"N	97°48'26.73"O	MN20	22°18'6.53"N	97°48'34.39"O

Anexo 2. Marea

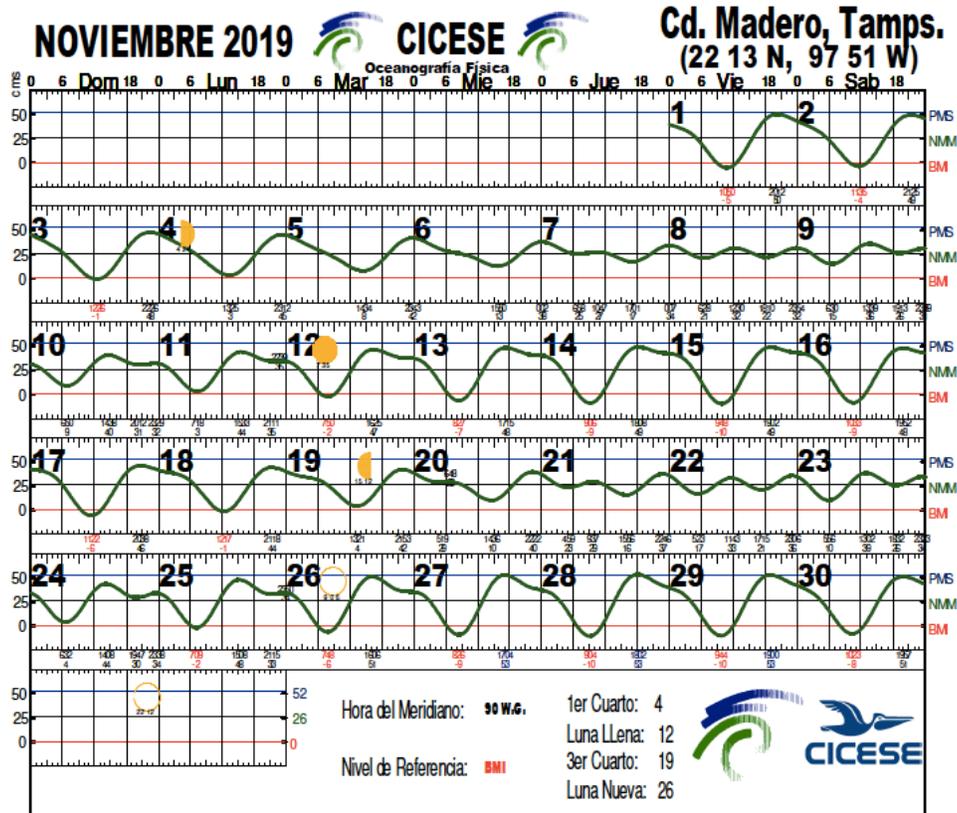


Figura A2.1 Tabla de Marea para la zona de estudio



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Anexo 3. Granulometría

Tabla A3.1 Peso inicial de las muestras tamizadas para análisis textural.

Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)
PM1	40.11	PM11	40.01
PM2	40.11	PM12	40.00
PM3	40.05	PM13	40.01
PM4	40.05	PM14	40.06
PM5	40.09	PM15	40.06
PM6	40.09	PM16	40.05
PM7	40.08	PM17	40.04
PM8	40.09	PM18	40.00
PM9	40.02	PM19	40.02
PM10	40.08	PM20	40.02

Tabla A3.2 Peso por fracción de tamizado para el análisis textural.

Malla ATSM	ϕ	μm	Peso (g)																			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
10	-1	2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	- 0.75	1680	0	0.02	0	0.02	0	0.10	0	0	0.05	0.04	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0
18	0.0	1000	0.04	0.04	0	0.02	0.02	0.08	0.03	0	0.04	0	0	0.02	0	0	0.03	0	0	0	0	0
20	0.25	840	0.05	0.00	0	0	0.01	0	0.03	0	0	0.04	0	0.03	0.04	0	0.02	0.07	0	0	0	0
35	1.0	500	0.16	0.05	0.06	0.05	0.03	0.18	0.05	0	0.14	0.04	0	0.05	0.03	0.03	0.09	0.12	0	0	0	0
40	1.25	420	0.06	0.02	0.05	0.01	0	0.07	0.01	0.08	0.05	0	0	0.05	0	0	0.05	0.04	0	0	0	0.03
60	2.0	250	0.70	0.64	0.61	1.09	0.59	1.13	0.80	0.96	0.86	0.60	0.60	0.44	0.81	0.79	1.78	1.10	0.79	0.67	0.86	0.77
70	2.25	210	1.13	1.51	1.59	2.15	1.27	1.87	1.57	1.93	1.82	1.27	0.81	0.58	1.08	1.14	1.73	1.26	1.15	1.02	1.82	1.04
120	3.0	125	30.83	31.52	31.44	31.13	29.84	30.75	31.89	31.53	31.86	31.93	30.42	31.15	32.34	32.17	31.32	31.83	35.32	32.23	32.24	32.05
140	3.25	105	1.67	4.06	4.21	3.66	5.07	3.82	4.07	3.71	3.53	4.01	4.70	4.88	3.88	4.03	3.52	3.69	4.28	3.95	3.83	3.80
200	3.75	74	5.23	1.91	1.83	1.62	2.78	1.70	1.80	1.36	1.43	1.91	2.77	2.57	1.67	1.67	1.31	1.65	2.11	1.89	1.80	2.09
230	4.0	62	0.23	0.20	0.10	0.14	0.21	0.12	0.10	0.07	0.08	0.14	0.20	0.16	0.08	0.07	0.05	0.09	0.10	0.07	0.05	0.05
Fondo	-	-	0.09	0.05	0.05	0.06	0.11	0.07	0.6	0.05	0.08	0.07	0.38	0.10	0.07	0.10	0.05	0.07	0.08	0.06	0.04	0.03

μm : micras, ϕ : phi

Anexo 4. Geoquímica

Anexo 4.1 Procedimiento de eliminación de carbonatos

En el caso de las muestras trabajadas en esta investigación, tras una inspección visual por parte del Dr. John Armstrong, se juzgó innecesario eliminar carbonatos previo a la pulverización de las muestras. En otros sitios de estudio donde sea necesario eliminar carbonatos, se realizaría como se describe a continuación.

Se procede a eliminar carbonatos por medio de una solución diluida de ácido clorhídrico HCl 1:10 (concentración inocua para otros minerales) para evitar la interferencia del carbonato en los resultados debido a la cementación de sedimentos muy finos (Armstrong-Altrin, 2013, Flores Ocampo, 2020). El procedimiento se realiza en vasos de precipitados de 200 mL, agregando ácido lentamente hasta sumergir el sedimento completamente, y agitando la mezcla con movimientos circulares hasta que dejase de reaccionar (burbujeo).

Una vez terminado el proceso anterior se lavan los sedimentos con agua destilada hasta observar que el agua de enjuague sea completamente traslúcida. Las muestras se decantarán con agua durante 24 horas para posteriormente filtrar el sedimento del agua y secar por completo las muestras en un horno.

Anexo 4.2 Registro de muestras enviadas a Actlabs

Tabla A4.1 Peso de las muestras molidas para análisis geoquímico.

Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)
PM1	6.36	PM11	6.36	PM1	11.92	PM11	11.29
PM2	6.30	PM12	6.33	PM2	12.54	PM12	11.99
PM3	6.17	PM13	7.18	PM3	11.57	PM13	12.43
PM4	6.05	PM14	6.07	PM4	11.43	PM14	11.21
5 g PM5	5.39	PM15	6.30	10 g PM5	11.64	PM15	11.20
PM6	6.10	PM16	7.33	PM6	11.11	PM16	11.44
PM7	6.51	PM17	6.08	PM7	11.45	PM17	11.48
PM8	6.52	PM18	6.56	PM8	12.53	PM18	11.24
PM9	6.02	PM19	6.80	PM9	11.17	PM19	12.76
PM10	7.12	PM20	7.33	PM10	11.72	PM20	11.97

Anexo 4.3 Listados completos de resultados del análisis de Geoquímica.

Tabla A4.2 Análisis Geoquímico de Sedimentos.

Elemento	Unidades	Límite de detección	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
B	ppm	20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Li	ppm	0.5	20.1	19.1	21.1	20.2	21.3	21.3	20.5	19.5	19.1	20.2	22.5	19.4	18.9	20	19.3	20.1	20.1	20.2	20.2	19.4
Na	%	0.01	2.15	2.13	2.29	2.27	2.18	2.4	2.11	1.96	2.06	2.11	2.39	2.15	2.1	2.29	2.32	2.11	2.13	2.11	2.15	2.21
Mg	%	0.01	1.31	1.15	1.25	1.19	1.23	1.34	1.33	1.2	1.24	1.37	1.35	1.32	1.15	1.2	1.08	1.12	1.27	1.22	1.22	1.22
Al	%	0.01	6.21	6.15	6.86	6.57	6.93	6.96	7.23	6.58	6.94	7.15	7.41	6.33	6.62	6.76	6.46	6.33	6.66	6.3	6.74	6.57
K	%	0.01	2.11	1.98	2.31	2.35	2.41	2.47	2.26	2.4	2.15	2.31	2.55	2	2.15	2.26	2.34	2.4	2.3	2.34	2.23	2.23
Ca	%	0.01	2.29	1.99	2.12	2.13	2.13	2.25	2.04	2.14	2.16	2.52	2.43	2.22	2.08	2.14	1.9	2.05	2.34	2.23	2.26	2.17
Cd	ppm	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
V	ppm	1	68	67	36	29	27	32	61	56	56	46	34	28	26	25	50	55	42	45	28	35
Cr	ppm	1	303	209	191	198	192	146	202	148	157	210	160	185	117	120	115	128	184	123	118	101
Mn	ppm	1	610	569	533	568	487	521	517	492	528	591	510	507	467	452	435	485	491	484	483	449
Fe	%	0.01	3.56	3.24	2.89	2.99	2.83	2.81	2.77	2.56	2.77	2.98	2.77	2.74	2.45	2.43	2.23	2.54	2.74	2.55	2.44	2.43
Hf	ppm	0.1	1.1	0.5	0.7	0.6	0.7	0.9	1.2	1	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	1.1	0.9	0.7	0.9	0.7	0.7
Ni	ppm	0.5	52.9	47.1	57	51.9	54.5	57.4	58.1	53.4	49.9	53.1	62.3	52.4	49.4	60.9	50.5	50.8	55.8	55.6	55.6	54.6
Er	ppm	0.1	1.9	1.7	1.5	1.5	1.4	1.6	1.5	1.4	1.6	1.8	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.4	1.4	1.4	1.5	1.3
Be	ppm	0.1	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3	1.4
Ho	ppm	0.1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ag	ppm	0.05	0.33	< 0.05	< 0.05	0.06	< 0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	< 0.05	0.05	0.05	< 0.05	< 0.05	0.05	0.06	0.05	< 0.05
Cs	ppm	0.05	1.57	1.51	1.79	1.74	1.71	1.82	1.87	1.7	1.68	1.71	2.02	1.73	1.71	1.86	1.68	1.69	1.73	1.78	1.8	1.8
Co	ppm	0.1	13.9	12.4	13.4	13.2	12.7	13.5	13.4	12.1	12.3	13.8	14.1	12.6	11.8	13.1	11.6	11.6	12.5	12	12.4	12.3
Eu	ppm	0.05	1.15	0.94	0.96	0.95	0.88	1.04	0.92	0.93	1.01	1.14	1	1.04	0.92	0.92	0.87	0.93	1.02	0.96	0.98	0.89
Bi	ppm	0.02	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07
Se	ppm	0.1	1	0.8	1.1	1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.2	1.4	1.2	1.3	1.3	0.9	1.1	1.2	1.2	1.2	1.5
Zn	ppm	0.2	143	58.1	55.9	65	65.4	60.7	59.1	52.5	55.9	62.9	60.8	53.8	48	51.8	46.9	50.3	73.7	86.4	61.4	51.6
Ga	ppm	0.1	12.6	12.9	13.6	14	14	14.7	14.3	13.5	14.6	14.8	15.5	13.6	13.1	13.8	12.7	13.6	14.3	13.8	14.1	13.6
As	ppm	0.1	5.9	7.4	8.9	5.7	5.2	6.3	9.4	7.4	7.7	6.9	5.7	5.3	5.1	9.4	7.7	6.7	5.6	6.5	5.5	5.3
Rb	ppm	0.2	60.3	59.7	68.8	66.6	73.4	75.2	75.9	75.8	70.8	72	87.4	67.5	68.7	78.6	69	69.1	71.5	73.9	75.2	77.4
Y	ppm	0.1	14.2	12.5	11.8	12.2	11.3	13.1	12.6	12.1	13.7	15.2	13.3	13.1	11.3	11.5	9.8	11.2	12.4	11.8	12.2	11.5

Tabla A4.2 (Continuación) Análisis Geoquímico de Sedimentos.

Elemento	Unidades	Límite de detección	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Zr	ppm	1	33	20	23	19	22	28	42	37	29	29	26	18	17	19	34	31	24	29	22	23
Nb	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mo	ppm	0.05	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	0.07	0.06	0.28	0.13	0.07	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	0.05	0.29	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
In	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	ppm	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sb	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Te	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	ppm	1	640	623	701	679	726	752	733	739	707	702	803	647	680	753	699	679	686	713	720	737
La	ppm	0.1	28.7	25.8	21.9	23.5	21.2	25.7	21.9	20.5	25	26.7	23.5	22.7	20.5	20.4	18.8	20.3	23.6	21.1	21.2	20.7
Ce	ppm	0.1	58.8	51	43.9	46.5	43.6	51.4	43.9	40.8	50	53.6	46.8	47.1	41.8	41.3	37.7	41.5	48.3	42.1	42.9	41.7
Pr	ppm	0.1	7	5.8	5.1	5.4	4.9	6	5	4.9	5.8	6.4	5.4	5.7	4.9	4.9	4.4	4.8	5.6	5	5.1	4.9
Nd	ppm	0.1	25.8	22.4	19.3	20.2	18.2	22.1	19.3	18.3	21.8	24	20.5	21.8	18.2	18.4	16.8	18.9	21.3	19.2	19.4	18.2
Sm	ppm	0.1	5	3.8	3.6	3.8	3.6	4.3	3.4	3	3.6	4.2	4.1	4.4	3.5	3.4	3.2	3.5	3.9	3.4	3.9	4.2
Gd	ppm	0.1	4.2	3.6	3.3	3.3	3.1	3.4	3.1	3.2	3.6	4.2	3.5	3.5	2.9	3	2.7	3.1	3.4	3.1	3.3	3.1
Tb	ppm	0.1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
Dy	ppm	0.1	3.3	2.7	2.4	2.6	2.4	2.6	2.6	2.5	2.6	3	2.7	2.7	2.3	2.2	2	2.4	2.5	2.4	2.5	2.3
Cu	ppm	0.2	485	7.9	22.9	49.7	43.7	39.4	13.6	28.1	21.5	14.1	20.5	21.4	18.3	10.9	3.3	14.3	78.5	169	53.3	17.8
Ge	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tm	ppm	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Yb	ppm	0.1	1.6	1.4	1.3	1.3	1.1	1.3	1.3	1.2	1.3	1.5	1.3	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2
Lu	ppm	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ta	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sr	ppm	0.2	308	297	307	312	298	318	314	331	332	350	350	326	324	342	278	301	308	316	318	326
W	ppm	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	5.3	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Re	ppm	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
Tl	ppm	0.05	0.35	0.33	0.38	0.35	0.37	0.4	0.36	0.36	0.35	0.35	0.42	0.33	0.33	0.38	0.39	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38
Pb	ppm	0.5	13.2	10.3	10.9	11.1	12.3	11.5	11	10.6	10.2	10.4	11.9	10.4	9.7	11.3	10.9	10.9	10.9	11	10.6	10.6
Th	ppm	0.1	6	5.1	5.5	5	4.9	5.4	4.8	4.2	5.4	4.9	5.1	7.3	4	4.4	4.3	4.7	5.4	4.7	5.3	4.5
U	ppm	0.1	1.3	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1

Tabla A4.4 Factor de Enriquecimiento.

Elemento	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Ag	0.01	-	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	0.00	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	-
As	5.09	6.44	6.94	4.64	4.02	4.84	6.96	6.02	5.94	5.17	4.12	4.48	4.12	7.44	6.38	5.67	4.50	5.52	4.37	4.32
Ba	1.50	1.48	1.49	1.51	1.53	1.58	1.48	1.64	1.49	1.43	1.58	1.49	1.50	1.63	1.58	1.57	1.50	1.65	1.56	1.64
Be	0.56	0.52	0.47	0.45	0.50	0.50	0.48	0.49	0.46	0.41	0.47	0.55	0.53	0.48	0.50	0.47	0.52	0.55	0.52	0.57
Bi	0.70	0.60	0.63	0.56	0.71	0.62	0.60	0.66	0.62	0.69	0.58	0.68	0.65	0.64	0.57	0.68	0.56	0.69	0.64	0.66
Co	1.06	0.95	0.92	0.95	0.87	0.92	0.88	0.87	0.84	0.91	0.90	0.94	0.84	0.92	0.85	0.87	0.89	0.90	0.87	0.88
Cr	4.61	3.21	2.63	2.85	2.62	1.98	2.64	2.12	2.14	2.77	2.04	2.76	1.67	1.68	1.68	1.91	2.61	1.84	1.65	1.45
Cs	0.44	0.43	0.46	0.46	0.43	0.46	0.45	0.45	0.42	0.42	0.48	0.48	0.45	0.48	0.45	0.47	0.45	0.49	0.47	0.48
Cu	25.08	0.41	1.07	2.43	2.03	1.82	0.60	1.37	0.99	0.63	0.89	1.09	0.89	0.52	0.16	0.73	3.79	8.61	2.54	0.87
Ga	0.96	0.99	0.94	1.01	0.95	1.00	0.93	0.97	0.99	0.98	0.99	1.01	0.93	0.96	0.93	1.01	1.01	1.03	0.99	0.98
Ge	-	-	-	0.08	0.07	0.14	-	-	0.07	0.14	0.07	0.08	0.15	0.15	-	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
Hf	0.25	0.11	0.14	0.13	0.14	0.18	0.23	0.21	0.16	0.15	0.13	0.13	0.13	0.12	0.24	0.20	0.15	0.20	0.14	0.15
Li	1.30	1.25	1.23	1.23	1.23	1.23	1.14	1.19	1.10	1.13	1.22	1.23	1.15	1.19	1.20	1.27	1.21	1.29	1.20	1.19
Mn	1.45	1.37	1.15	1.28	1.04	1.11	1.06	1.11	1.13	1.22	1.02	1.19	1.04	0.99	1.00	1.13	1.09	1.14	1.06	1.01

Mo	0.05	-	-	-	0.05	0.05	0.21	0.11	0.05	-	-	0.05	-	0.04	0.24	0.07	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-
Ni	1.55	1.40	1.52	1.44	1.44	1.50	1.47	1.48	1.31	1.36	1.53	1.51	1.36	1.64	1.43	1.46	1.53	1.61	1.51	1.52
Pb	1.00	0.79	0.75	0.80	0.84	0.78	0.72	0.76	0.69	0.69	0.76	0.78	0.69	0.79	0.80	0.81	0.77	0.82	0.74	0.76
Rb	0.70	0.70	0.72	0.73	0.76	0.77	0.75	0.83	0.73	0.72	0.85	0.76	0.74	0.83	0.77	0.78	0.77	0.84	0.80	0.84
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	-	-	-	-	-	0.00
Se	25.86	20.89	25.75	24.44	25.49	27.69	28.87	31.72	32.39	26.95	30.34	30.44	31.53	30.88	22.37	27.90	28.93	30.59	28.59	36.66
Sr	1.14	1.11	1.03	1.09	0.99	1.05	1.00	1.15	1.10	1.12	1.08	1.18	1.12	1.16	0.99	1.09	1.06	1.15	1.08	1.14
Th	0.72	0.62	0.60	0.57	0.53	0.58	0.50	0.48	0.58	0.51	0.52	0.87	0.45	0.49	0.50	0.56	0.61	0.56	0.59	0.51
Tl	0.60	0.57	0.59	0.57	0.57	0.62	0.53	0.59	0.54	0.52	0.61	0.56	0.53	0.60	0.65	0.63	0.59	0.63	0.59	0.62
U	0.60	0.51	0.50	0.52	0.46	0.49	0.44	0.48	0.45	0.48	0.50	0.59	0.43	0.47	0.49	0.50	0.47	0.50	0.51	0.48
V	0.82	0.82	0.39	0.33	0.29	0.34	0.63	0.64	0.61	0.48	0.34	0.33	0.29	0.28	0.58	0.65	0.47	0.54	0.31	0.40
W	-	-	-	3.24	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	0.83	0.74	0.63	0.68	0.60	0.69	0.64	0.67	0.72	0.78	0.66	0.76	0.62	0.62	0.55	0.65	0.68	0.68	0.66	0.64
Zn	2.60	1.07	0.92	1.12	1.07	0.99	0.92	0.90	0.91	0.99	0.93	0.96	0.82	0.87	0.82	0.90	1.25	1.55	1.03	0.89
Zr	0.22	0.14	0.14	0.12	0.13	0.17	0.25	0.24	0.18	0.17	0.15	0.12	0.11	0.12	0.22	0.21	0.15	0.19	0.14	0.15

-: por debajo del nivel de detección.

Tabla A4.5 Índice de Geoacumulación.

Elemento	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9	PM 10	PM 11	PM 12	PM 13	PM 14	PM 15	PM 16	PM 17	PM 18	PM 19	PM 20
Ag	0.0	-	-	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	-	-	0.0	0.0	0.0	-
As	1.8	2.1	2.2	1.6	1.4	1.7	2.2	2.0	2.0	1.8	1.5	1.6	1.5	2.3	2.1	1.9	1.6	1.9	1.5	1.5
Ba	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
Be	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr	1.6	1.1	0.8	0.9	0.8	0.4	0.8	0.5	0.5	0.9	0.4	0.9	0.2	0.2	0.2	0.3	0.8	0.3	0.1	0.0
Cs	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu	4.1	0.0	0.0	0.7	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	2.5	0.8	0.0
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ge	-	-	-	0.0	0.0	0.0	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hf	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mo	0.0	-	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	0.0	-	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	0.0	-	-	-	-	-	-	-	0.0	-	-	-	-	-
Ni	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Rb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Re	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	-	-	-	-	-	0.0
Se	4.1	3.8	4.1	4.0	4.1	4.2	4.3	4.4	4.4	4.2	4.3	4.3	4.4	4.4	3.9	4.2	4.3	4.3	4.3	4.6
Sr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Th	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
W	-	-	-	1.1	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

-: por debajo del nivel de detección.

Anexo 5. Microplásticos

Protocolo de prevención de contaminación con microplásticos en el laboratorio (Crawford & Quinn, 2017)

1. Preparación

- Usar bata de algodón y guantes de nitrilo en todo momento.
- Usar vestimenta de fibras naturales. Evitar fibras sintéticas aún debajo de la bata de algodón.
- Minimizar el flujo de aire cerrando puertas y ventanas.

2. Limpieza

- Asegurarse que el laboratorio este libre de polvo y limpio. Evitar trabajar debajo de cualquier objeto fijo o móvil que pueda acumular polvo.
- Limpiar todo el equipo con etanol al 70% y enjuagar 3 veces con agua destilada.
- Una vez limpio, cubrir el material y/o equipo con papel aluminio.
- Limpiar todas las superficies de trabajo con etanol a 70% tres veces antes de comenzar a trabajar.
- Examinar todas las cajas Petri, papel filtro y pinzas con un microscopio de disección antes de usar.

3. Monitoreo superficial de partículas sólidas

- Este proceso es llevado a cabo antes y después de todo análisis de muestras.
- Usando guantes en todo momento, el lado adhesivo de cinta adhesiva (5cm²) se presiona y levanta en la superficie de trabajo tres veces. Cualquier partícula sólida presente debe quedar adherida al pegamento de la cinta.
- Cada sección de 5cm² de cinta adhesiva es adherida a una pieza limpia de film acetato de celulosa.
- Fecha y hora de uso de la cinta se registran al lado de la cinta sobre el acetato con plumón permanente.
- Las secciones de 5cm² de cinta adhesiva pegadas al film de acetato se examinan con un microscopio para detectar la presencia de mini-microplásticos, como microfibras y microfragmentos.
- Análisis posteriores, y la identificación de mini-microplásticos encontrados en el papel filtro pueden ser llevados a cabo con espectroscopia infrarroja y excluidos de la muestra de interés.

4. Monitoreo de partículas aéreas solidas

- Antes de comenzar a trabajar, papel filtro humedecido (tamaño y forma a conveniencia) se colocan en cajas Petri estándar de 9 cm, asegurándose que el papel filtro cubra toda la parte interna de la caja Petri.
- La caja Petri se colocan alrededor del área de trabajo, donde permanecen durante el trabajo de laboratorio.
- Una vez completado el trabajo, el papel filtro se examina para identificar la presencia de mini-microplásticos usando un microscopio, o se coloca un vidrio de reloj en la caja Petri a modo de tapa, se etiqueta incluyendo la fecha y se guarda para ser analizada más tarde en busca de microplásticos.
- Análisis posteriores, y la identificación de mini-microplásticos encontrados en el papel filtro pueden ser llevados a cabo con espectroscopia infrarroja y excluidos de la muestra de interés.

Tabla A5.1 Densidad de plásticos (Crawford & Quinn, 2017)

Plástico	Abreviación	Densidad (g/cm ³)
Poliestireno (espuma expandida)	EPS	0.01-0.05
Poliestireno (espuma extruida)	XPS	0.03-0.05
Policloropreno (neopreno) (forma de espuma?)	CR	0.11-0.56
Polipropileno (modificado para impactos?)	PP	0.88-0.91
Polipropileno (homopolímero)	PP	0.90-0.91
Polipropileno (copolímero)	PP	0.90-0.91
Polietileno linear de baja densidad	LDPE	0.92-0.94
Polietileno de alta densidad	LLDPE	0.92-0.95
Polipropileno (10-20% de fibra de vidrio)	HDPE	0.94-0.97
Poliestireno (cristal)	PP	0.97-1.05
Poliestireno (altas temperaturas?)	PS	1.04-1.05
Acrilonitrilo butadieno estireno (alto impacto)	PS	1.04-1.05
Acrilonitrilo butadieno estireno (altas temperaturas)	ABS	1.00-1.10
Nylon 6,6 (modificado para impactos?)	ABS	1.00-1.15
Polipropileno (10-40 % de minerales)	PA	1.05-1.10
Polipropileno (10-40% de talco)	PP	0.97-1.25
Acrilonitrilo butadieno estireno	PP	0.97-1.25
Nylon 6	ABS	1.03-1.21
Nylon 6,6	PA	1.12-1.14
Poli(metilo metacrilato) (modificado para impactos)	PA	1.13-1.15
Polipropileno (30-40% fibra de vidrio)	PMA	1.10-1.20
Policarbonato (altas temperaturas)	PP	1.10-1.23
Policarbonato (altas temperaturas)	PC	1.15-1.20
Acrilonitrilo butadieno estireno (ignífugo)	ABS	1.15-1.20
Poli(metilo metacrilato)	PMA	1.17-1.20
Poli(metilo metacrilato) (altas temperaturas)	PMA	1.15-1.25
Policloropreno (neopreno) (sólido)	CR	1.20-1.24
Cloruro de polivinilo (plastificado y relleno?)	PVC	1.15-1.35
Nylon 6,6 (modificado para impactos y de 15-30% de fibra de vidrio)	PA	1.25-1.35
Polietileno tereftalato	PET	1.30-1.40
Nylon 6,6 (30% de minerales)	PA	1.35-1.38
Nylon 6,6 (30% de fibra de vidrio)	PA	1.37-1.38
Cloruro de Polivinilo (rígido)	PVC	1.35-1.50
Policarbonato (20-40% fibra de vidrio y ignifugo)	PC	1.35-1.52
Polietileno tereftalato (30% fibra de vidrio y modificado para impactos)	PET	1.40-1.50
Poliestireno (30% de fibra de vidrio)	PS	1.40-1.50
Policarbonato (20-40% de fibra de vidrio y ignifugo)	PC	1.40-1.50
Cloruro de Polivinilo (20% de fibra de vidrio)	PVC	1.45-1.50
Cloruro de Polivinilo (plastificado)	PVC	1.30-1.70
Polietileno tereftalato (30% de fibra de vidrio)	PET	1.50-1.60
Politetrafluoroetileno	PTFE	2.10-2.20
Politetrafluoroetileno (25% de fibra de vidrio)	PTFE	2.20-2.30

Tabla A5.2 Peso inicial de las muestras para el análisis de microplásticos.

Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)
PM1	100.00	PM11	100.07
PM2	100.09	PM12	100.06
PM3	100.02	PM13	100.00
PM4	100.03	PM14	100.01
PM5	100.04	PM15	100.10
PM6	100.03	PM16	100.06
PM7	100.09	PM17	100.01
PM8	100.09	PM18	100.01
PM9	100.04	PM19	100.01
PM10	100.08	PM20	100.09

Tabla A5.3 Peso inicial de las muestras para el análisis de microplásticos.

Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)
PM1	20.04	PM11	20.02
PM2	20.03	PM12	20.05
PM3	20.02	PM13	20.18
PM4	20.02	PM14	20.15
PM5	20.00	PM15	20.00
PM6	20.03	PM16	20.02
PM7	20.03	PM17	20.03
PM8	20.00	PM18	20.06
PM9	20.04	PM19	20.03
PM10	20.00	PM20	20.02

Exploración preliminar

Previo a la separación por densidad se hizo una observación exploratoria de las muestras, observándolas a detalle con un microscopio estereoscópico (Nikon SMZ745T). De cada una de las muestras se tomó 0.1 g y se observó durante 30 minutos. Si bien este paso no es parte de la metodología formal, me parece importante familiarizarnos con el sedimento, y las características visuales que tiene. Además, podemos darnos una idea de los microplásticos que podríamos estar encontrando.

En todas las muestras se observaron fibras, pero no se identificó visualmente ningún otro tipo de microplásticos. En la figura 5.6 se muestran ejemplos de las fibras identificadas. En la muestra de Playa Miramar 20 se encontró un cúmulo de fibras, mientras que en todos los otros casos (PM1-PM19) las fibras observadas se hallaban aisladamente.

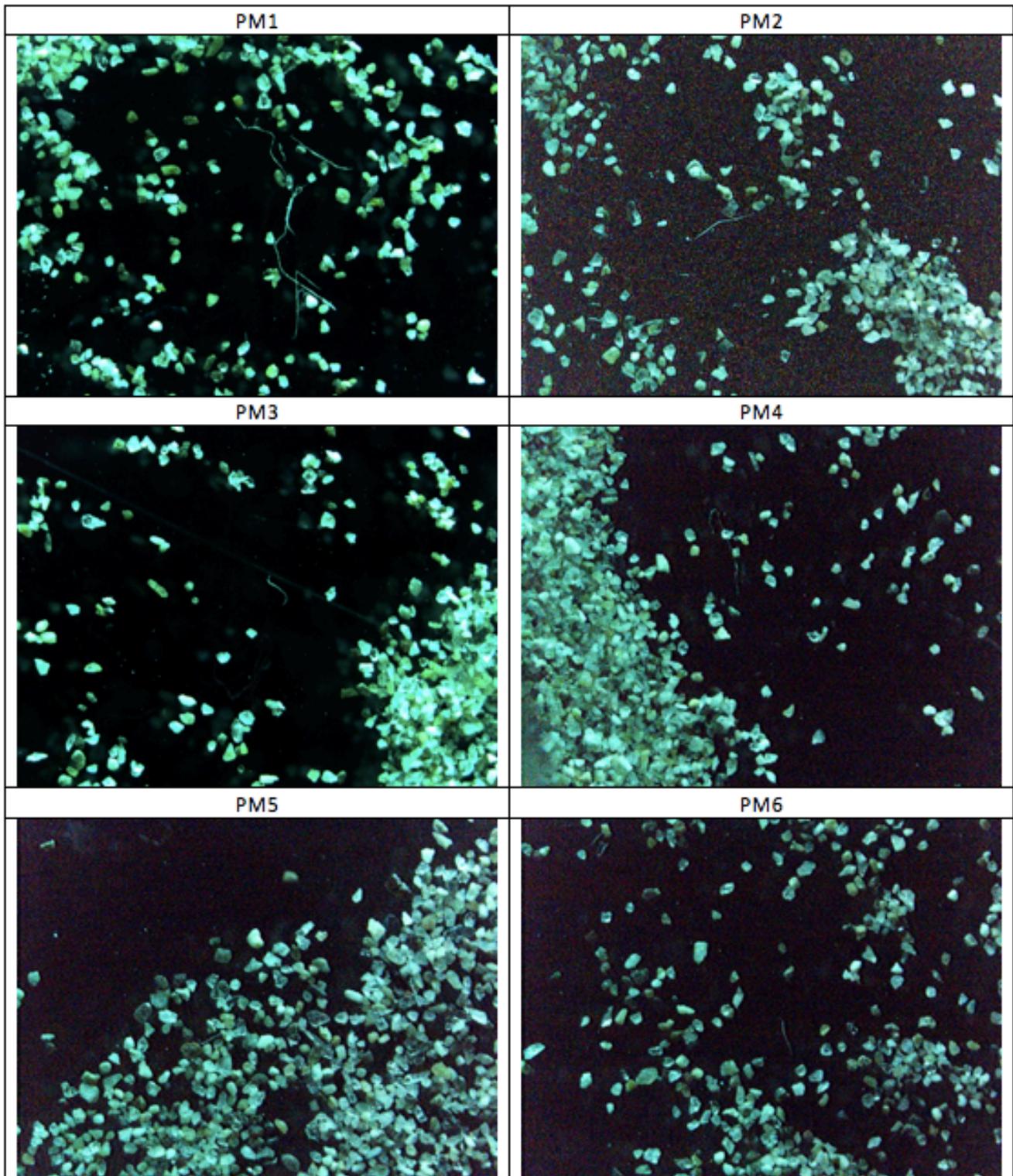


Figura A5.1 Exploración preliminar de las muestras. Se muestra un ejemplo por punto de muestreo (PM1-PM6). Se pueden observar fibras en todas las muestras.

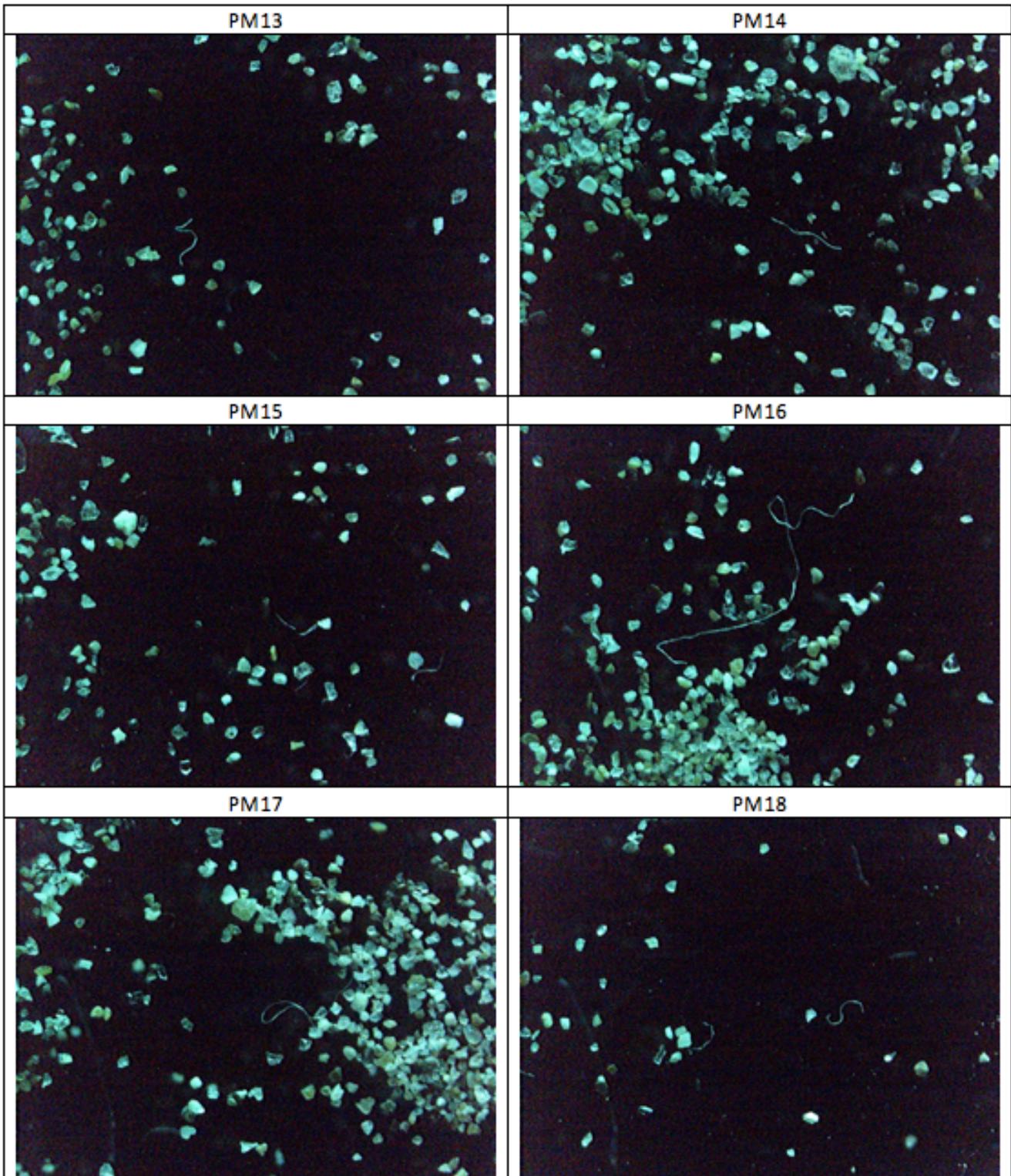


Figura A5.1 (Continuación) Exploración preliminar de las muestras. Se muestra un ejemplo por punto de muestreo (PM13-PM18). Se pueden observar fibras en todas las muestras.