



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Estudio de procesos de generación y
eliminación de microplásticos
y nanoplásticos**

por

Irene García Fernández

Tutoras:

Susana Luque Rodríguez
Gemma Gutiérrez Cervelló

Oviedo, 10 de junio de 2024

A mi familia y amigos por su apoyo incondicional

A mis tutoras por su paciencia y entusiasmo

*Al Instituto Superior de Engenharia do Porto
por darme la oportunidad de trabajar y aprender con ellos*

RESUMEN

La contaminación debida a los residuos plásticos ha generado una enorme preocupación por sus efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud humana. Este problema se ha incrementado notablemente desde la pandemia del COVID-19, durante la cual la demanda de productos desechables y de un solo uso ha aumentado exponencialmente. Además, los residuos plásticos suponen un riesgo aún mayor cuando se degradan en partículas más pequeñas: los microplásticos y nanoplásticos.

Los micro y nanoplásticos no solo afectan al medio ambiente, sino que su tamaño les permite entrar a formar parte de la cadena trófica con mayor facilidad, lo que representa un grave problema para la salud. Estas pequeñas partículas se clasifican como contaminantes emergentes y, actualmente, no se ha establecido un protocolo eficaz para su determinación y eliminación. El estudio de su comportamiento en muestras reales supone un reto para la comunidad científica debido a sus peculiares propiedades.

El presente trabajo estudia nuevos métodos de obtención de micro y nanoplásticos con el objetivo de simular aguas modelo y así poder analizar el comportamiento de estas partículas en medio acuoso y establecer un protocolo de determinación y cuantificación. Además, se proponen dos nuevas técnicas para eliminar estas partículas del agua, abordando el desafío que supone su pequeño tamaño.

Por un lado, se emplean los principios de la mecanoquímica para generar micro y nanoplásticos a partir de macropolásticos de diferentes naturalezas. El objetivo es obtener partículas con una distribución de tamaños homogénea y controlada que permita simular aguas modelo. Además, se lleva a cabo una degradación fisicoquímica para generar micro y nanoplásticos, poniendo en contacto plásticos de mayor tamaño con un disolvente a temperatura media/alta. Las partículas generadas por ambos métodos se caracterizan mediante técnicas calorimétricas, microscópicas y de difracción láser.

Mediante la mecanoquímica se obtienen partículas del orden de hasta 10 nm en el caso de los plásticos PET, PP, HDPE y LDPE. En el caso del PVC se generan partículas de hasta 270 nm. Esto se ha conseguido utilizando un molino de bolas mezclador y optimizando el tiempo de agitación para cada tipo de plástico. Con la degradación fisicoquímica, los

tamaños alcanzados son mayores (entre 150 y 350 nm), a excepción del plástico LDPE, con el que se obtienen tamaños del orden de 10 nm.

Por otro lado, se estudia la eliminación de los micro y nanoplásticos mediante la adición de compuestos químicos hidrofóbicos y de nanopartículas magnéticas al agua. El objetivo es adsorber y/o encapsular las partículas plásticas y facilitar así su eliminación del medio. En cuanto a la adición de agentes hidrofóbicos, se estudian tres tipos de compuestos distintos: aceites de origen natural, tensioactivos de tipo Span y quitosano. Mediante técnicas calorimétricas se determina la concentración de micro y nanoplásticos en las aguas antes y después de la adición de estos compuestos. Se observa que las eficacias de eliminación de estos compuestos no afines al agua varían enormemente dependiendo del tipo de plástico (entre el 2 y el 80%). El aceite de canela presenta los mejores resultados con una eliminación superior al 50% en todos los casos. Por su parte, la adición de nanopartículas magnéticas permite magnetizar los micro y nanoplásticos, consiguiendo hasta un 90% de eficacia de eliminación. Esto se alcanza con nanopartículas de hierro modificadas con silicato de etilo y oxona, añadidas al agua en la misma concentración que las partículas de plástico.

Una de las principales conclusiones que se puede extraer del presente trabajo es que la degradación física mediante molinos de bolas permite generar partículas en la escala nanométrica. Esto supone un gran avance para la síntesis de aguas modelo en las que se pueda estudiar el comportamiento de los nanoplásticos, ya que debido a sus características es difícil detectarlos y aislarlos en la naturaleza. Por otro lado, la degradación fisicoquímica confirma la generación de micro y nanoplásticos de forma espontánea al poner el plástico en contacto con diferentes medios acuosos. En cuanto a la eliminación de los micro y nanoplásticos, las técnicas actuales no consiguen retirar las partículas de tamaño nanométrico, mientras que la aglomeración mediante compuestos hidrofóbicos o nanopartículas magnéticas se presentan como alternativas prometedoras.

Esto evidencia la necesidad de profundizar en el estudio de nuevos materiales que permitan prevenir la formación de estas pequeñas partículas y el desarrollo de nuevas tecnologías de detección y eliminación, ya que se trata de una problemática que afecta tanto al medio ambiente como a la salud humana.

EXECUTIVE SUMMARY

Plastic waste pollution has generated enormous concern due to its harmful effects on the environment and human health. This problem has notably increased since the COVID-19 pandemic, during which the demand for disposable and single-use products has grown exponentially. Additionally, plastic waste poses an even greater risk when it degrades into smaller particles: microplastics and nanoplastics.

Micro and nanoplastics not only affect the environment, but their size allows them to enter the food chain more easily, posing a serious health problem. These small particles are classified as emerging contaminants, and currently, no protocol has been established for their effective determination and elimination. Studying their behavior in real samples presents a challenge for the scientific community due to their peculiar properties.

This work studies new methods for obtaining micro and nanoplastics with the aim of simulating model waters, thereby analyze the behavior of these particles in an aqueous medium and establishing a protocol for their determination and quantification. Additionally, two new techniques are proposed for removing these particles from water, addressing the challenge posed by their small size.

On one hand, the principles of mechanochemistry are employed to generate micro and nanoplastics from macroplastics of different types. The goal is to obtain particles with a homogeneous and controlled size distribution to simulate model waters. Additionally, a physicochemical degradation is carried out to generate micro and nanoplastics by contacting larger plastics with a solvent at medium/high temperature. The particles generated by both methods are characterized using calorimetric, microscopic, and laser diffraction techniques.

Through mechanochemistry, particles as small as 10 nm are obtained in the case of PET, PP, HDPE, and LDPE plastics. In the case of PVC, particles up to 270 nm are generated. This has been achieved using a ball mill mixer and optimizing the agitation time for each type of plastic. With physicochemical degradation, the sizes achieved are larger (between 150 and 350 nm), except for LDPE plastic, with which sizes around 10 nm are obtained.

On the other hand, the removal of micro and nanoplastics is studied through the addition of hydrophobic chemical compounds and magnetic nanoparticles to the water. The objective is to adsorb and/or encapsulate the plastic particles to facilitate their removal from

the environment. Regarding the addition of hydrophobic agents, three different types of compounds are studied: natural oils, Span-type surfactants, and chitosan. Calorimetric techniques determine the concentration of micro and nanoplastics in the waters before and after the addition of these compounds. It is observed that the removal efficiencies of these water-insoluble compounds vary greatly depending on the type of plastic (between 2% and 80%). Cinnamon oil shows the best results with a removal efficiency above 50% in all cases. The addition of magnetic nanoparticles allows the magnetization of micro and nanoplastics, achieving up to 90% removal efficiency. This is achieved with iron nanoparticles modified with ethyl silicate and oxone, added to the water in the same concentration as the plastic particles.

One of the main conclusions of this work is that physical degradation using ball mills allows the generation of particles on a nanometric scale. This represents a significant advancement for the synthesis of model waters in which the behavior of nanoplastics can be studied, as their characteristics make them difficult to detect and isolate in nature. Additionally, physicochemical degradation confirms the spontaneous generation of micro and nanoplastics when plastic is exposed to different aqueous media. Regarding the removal of micro and nanoplastics, current techniques fail to remove nanometric-sized particles, whereas aggregation using hydrophobic compounds or magnetic nanoparticles present promising alternatives.

This highlights the need to delve deeper into the study of new materials that can prevent the formation of these small particles and the development of new detection and elimination technologies, as this is an issue that affects both the environment and human health.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETO	5
3. CONSIDERACIONES BÁSICAS	7
3.1. Contexto general	8
3.2. Microplásticos	10
3.3. Nanoplásticos	12
3.4. Estudios recientes	13
3.5. Métodos de obtención de MP y NP	14
3.5.1. Métodos de obtención basados en la mecanoquímica	15
3.5.2. Degradación fisicoquímica	16
3.6. Métodos de eliminación de MP y NP	17
3.6.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos	19
3.6.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas	19
4. MATERIALES Y MÉTODOS	21
4.1. Macroplásticos comerciales	22
4.2. Degradación física	22
4.2.1. Pretratamiento	22
4.2.2. Optimización del proceso de molienda en el molino de bolas	23
4.2.3. Optimización del número de intervalos en el molino de bolas	24
4.3. Degradación fisicoquímica	24
4.4. Eliminación de MP y NP	24
4.4.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos	24
4.4.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas	26

4.5. Caracterización de las muestras	28
4.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	28
4.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	28
4.5.3. Estereomicroscopio	29
4.5.4. Dispersión de luz dinámica (DLS).....	29
4.5.5. Turbidímetro	29
4.5.6. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	30
4.5.7. Termogravimetría (TGA)	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1. Forma y tamaño de los macropolásticos comerciales	32
5.2. Degradación física	32
5.2.1. Pretratamiento	32
5.2.2. Optimización del proceso de molienda para el PET.....	34
5.2.3. Optimización del número de intervalos para el PET.....	35
5.2.4. Optimización del número de intervalos para PP, HDPE, LDPE y PVC.....	36
5.2.5. Distribución de tamaño con DLS.....	42
5.3. Degradación fisicoquímica	44
5.4. Eliminación de MP y NP	47
5.4.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos.....	47
5.4.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas	50
6. CONCLUSIONES	55
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
APÉNDICES	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Forma y tamaño medio de los macroplásticos comerciales	32
Tabla II. Número de intervalos de moliendo en el molino de cuchillas	32
Tabla III. Distribución de tamaño para cada plástico en una disolución del 1% de Tween80 y después de 24 h de agitación magnética.	43
Tabla IV. Distribución de tamaños para las disoluciones de plástico	47
Tabla V. Eficacias de eliminación (%) de cada compuesto hidrofóbico	49
Tabla VI. Porcentaje de plástico retenido y no retenido en las condiciones óptimas	52
Tabla S I. Disoluciones de aceite de soja, aceite de canela y eugenol con los 5 tipos de plástico después de agitar.....	69
Tabla S II. Disoluciones de Span20 y Span60 con los 5 tipos de plástico después de agitar	70
Tabla S III. Disoluciones de CH1 y CH2 con los 5 tipos de plástico después de agitar	71
Tabla S IV. Disoluciones de CH3, CH4 y CH5 con los 5 tipos de plástico después de agitar	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mercado de plástico por sectores en el año 2022 a nivel global (A) y europeo (B). Elaborada a partir de Aslam et al. (2023).	2
Figura 2. Evolución y predicción de la producción anual global de plástico en millón de toneladas. Elaborada a partir de Plastic Soup Foundation (2021).	8
Figura 3. Producción global de plástico. Elaborada a partir de Aslam et al. (2023).	9
Figura 4. Evolución del número de publicaciones sobre la contaminación del plástico, los macroplásticos, MP y NP. Elaborada a partir de Allen <i>et al.</i> (2022).....	13
Figura 5. Esquema movimiento del molino mezclador (A) y planetario (B). Elaborada a partir de Fernández Reynes et al. (2023)	16
Figura 6. Esquema de un sistema de filtrado para la eliminación de MP. Elaborada a partir de Zhang et al. (2021)	18
Figura 7. Molino de cuchillas eléctrico.....	22
Figura 8. Molino mezclador (A) y Molino planetario (B).	23
Figura 9. Esquema del protocolo de eliminación de MP y NP mediante la adición de compuestos hidrofóbicos.....	26
Figura 10. Esquema del protocolo de eliminación de MP y NP mediante la adición de nanopartículas magnéticas.....	27
Figura 11. Imágenes SEM para los 5 plásticos tras el pretratamiento.	33
Figura 12. Imágenes SEM para la optimización del proceso en el molino de bolas.....	35
Figura 13. Imágenes TEM para la optimización del proceso en el molino mezclador	35
Figura 14. Imágenes TEM del PET en el molino mezclador	37
Figura 15. Imágenes TEM del PP en el molino mezclador	38
Figura 16. Imágenes TEM del HDPE en el molino mezclador	39
Figura 17. Imágenes TEM del LDPE en el molino mezclador.....	40
Figura 18. Imágenes TEM del PVC en el molino mezclador.....	41
Figura 19. Disolución de MP y NP de PP en agua pura (A) y agua con 1% de Tween80 (B)	42
Figura 20. NTU para cada plástico en disolución de agua y agua-acetona (50/50).	44
Figura 21. Señal DSC y temperatura de fusión para cada plástico en disolución de agua y agua-acetona (50/50)	45

Figura 22. Concentración de plástico en las disoluciones de agua y agua-acetona (50/50) medida mediante la TGA.....	45
Figura 23. Disolución al 1% de Eugenol (A), aceite de soja (B) y aceite de canela (C) en agua en ausencia de MP.....	47
Figura 24. Disolución al 1% de Span20 (A) y Span60 (B) en agua en ausencia de MP.....	48
Figura 25. Disolución al 1% de CH1 (A), CH2 (B), CH3(C), CH4 (D) y CH5 (E) en agua en ausencia de MP.....	48
Figura 26. Imagen SEM para las nanopartículas magnéticas PM1 (A) y PM3 (B).....	50
Figura 27. Porcentaje de retención para las PM1 y PM3 con concentración 1g/L.....	51
Figura 28. Porcentaje de retención de plástico con PM3 a concentración 0.5 y 1g/L.....	51
Figura 29. Porcentaje de retención de plástico variando su tamaño (PM3, 1g/L).....	52
Figura 30. Imágenes de SEM para las condiciones óptimas (PM3, 1 g/L).....	53
Figura 31. Imágenes del estereomicroscopio para los filtros con los MP y NP no magnetizados en las condiciones óptimas (PM3, 1 g/L).....	54
Figura S 1. Muestras de los 5 plásticos proporcionados por la empresa ONLYPLAST.....	73
Figura S 2. Resultado de la molienda en el molino de cuchillas.....	73
Figura S 3. Disoluciones de plásticos después del baño.....	74
Figura S 4. Imágenes SEM de los experimentos con PM1.....	74
Figura S 5. Imágenes del estereomicroscopio para los filtros con los MP y NP no magnetizados para PM1 con concentración 1g/L.....	75

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad y el ritmo de vida actual han generado la necesidad de una producción masiva de plástico. Esta dependencia surge debido a sus propiedades y características únicas que lo destacan sobre otros materiales. El plástico es versátil en cuanto a forma, tamaño, rigidez y resistencia, lo que le permite adaptarse perfectamente a todo tipo de necesidades. Además, su producción es mucho más económica que la de otros materiales como el vidrio, el metal o la cerámica. La Figura 1 muestra el porcentaje de plástico producido destinado a cada sector y, como se puede observar, el plástico está presente en una amplia variedad de aplicaciones.

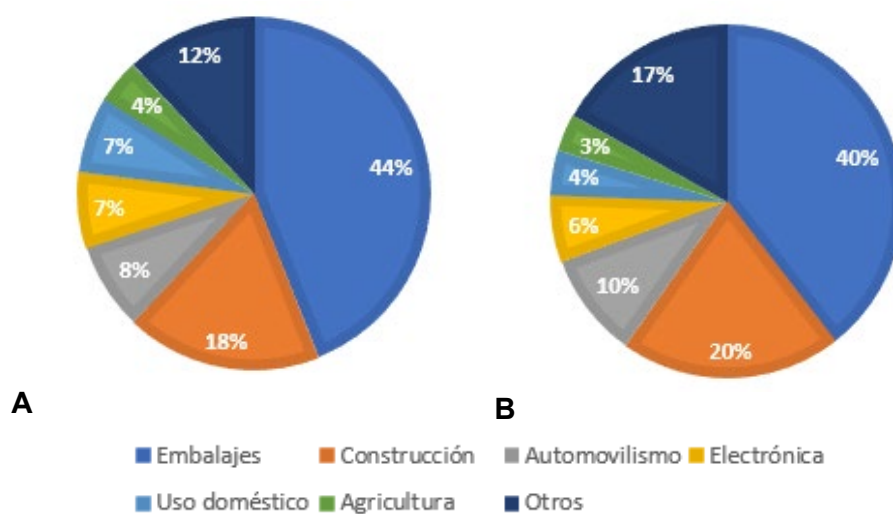


Figura 1. Mercado de plástico por sectores en el año 2022 a nivel global (A) y europeo (B). Elaborada a partir de Aslam *et al.* (2023).

La enorme cantidad de plástico que se maneja diariamente en todo el mundo provoca que los vertederos, incineradoras y plantas de reciclaje superen su capacidad de recepción y procesamiento. Además, los malos hábitos adquiridos por la sociedad reducen la separación del plástico de otros compuestos desechados, dificultando así su posterior reciclaje.

Como se ha visto en la Figura 1, casi la mitad del plástico producido se destina a embalajes y productos de un solo uso, como botellas para bebidas o bolsas. Estos tardan entre 10 y 100 años, y entre 70 y 450 años respectivamente, en descomponerse por completo (Parker, 2023). Este hecho agrava el problema medioambiental del plástico, ya que se acumula en el entorno durante largos períodos de tiempo.

Cada año, mares y océanos reciben toneladas de plástico, creando un grave problema medioambiental. Algunos tipos de plástico que flotan en el agua han llegado a formar grandes 'islas de plástico' que se mueven por todo el mundo impulsadas por las corrientes marinas. Estas son conocidas como el 'séptimo continente' debido a su enorme tamaño, que alcanza

los 1.6 millones de km². Estudiar su composición exacta supone un reto para la comunidad científica, pero se estima que el 94% de la isla está formada por plásticos de tamaño muy pequeño (Briggs, 2018).

Por otro lado, los plásticos más pesados se hunden y pasan a formar parte del ecosistema marino, donde se acumulan. Por ejemplo, en el Mar Mediterráneo se estima una acumulación de hasta 1.5 mg/kg de sedimento. Además, la degradación del plástico en el fondo marino es aún más lenta que en la superficie (RETEMA, 2023).

Como consecuencia de esta acumulación de plástico en las diferentes capas de los mares y océanos, este puede integrarse en la cadena trófica. Esto se describe perfectamente con el concepto de 'Una Sola Salud' (o One Health), que surgió tras la pandemia del COVID-19. Organizaciones como la OMS y la FAO lo definen como un “enfoque unificador integrado que procura equilibrar y optimizar de manera sostenible la salud de las personas, los animales y los ecosistemas”. Esto hace referencia a que la gran acumulación de plástico en el mar provoca que muchos animales terminen por ingerirlo, e incluso puede ser asimilado por la flora marina (especialmente los plásticos de tamaños más reducidos). Una vez que los plásticos entran en la cadena trófica, pueden llegar a los seres humanos y causar desequilibrios en la salud o generar nuevas enfermedades. De ahí que se estén promoviendo campañas para reducir la contaminación de los mares, ya que, aunque no se vea directamente, está influyendo en la salud de las personas (World Health Organization, 2021).

El medio ambiente no solo se ve afectado por las grandes cantidades de plástico que recibe cada año, sino también por las pequeñas partículas de este material que se forman con el paso del tiempo, es decir, por la degradación del plástico. Como se ha mencionado anteriormente, el plástico se degrada de forma extremadamente lenta, generando pequeñas partículas a partir de él durante mucho tiempo, las cuales también pasan a formar parte del entorno. Estas partículas se denominan microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP) y suponen un problema medioambiental aún mayor, ya que no son fácilmente detectables y aislables, y por lo tanto, su eliminación no es sencilla (Chamas *et al.*, 2020).

El plástico no solo se degrada con el paso del tiempo, sino que simples acciones cotidianas, como lavar recipientes de plástico en el lavavajillas, provocan la generación de partículas de pequeño tamaño que pasan a formar parte del sistema de saneamiento de las aguas. Esto incrementa aún más la gravedad del problema.

Debido a su tamaño, propiedades y características, el estudio de los MP y NP supone un reto para la comunidad científica. Hoy en día, son pocas las líneas de investigación que han tenido éxito en este campo debido a la complejidad de las matrices de estas pequeñas partículas.

La contaminación ambiental por plástico, especialmente por MP y NP, es una problemática vigente. Muchas noticias e investigaciones concluyen que la cantidad de partículas de plástico (de cualquier tamaño) en el entorno es insostenible. A modo de ejemplo, se cita la reciente llegada masiva de pellets de plástico a las costas del norte de España (RTVE, 2024; Santos, 2024). Millones de pequeñas bolas de plástico procedentes de contenedores que cayeron al mar en aguas portuguesas han llegado a las costas españolas, creando un manto blanco sobre la arena. Organizaciones como Greenpeace advierten del peligro que esto supone, ya que los animales podrían confundirlos con alimento. Además, como se ha mencionado anteriormente, si el plástico no se retira del entorno, termina degradándose en MP y NP, cuyo peligro es aún mayor.

El estudio de los MP y NP a nivel básico es un problema difícil de abordar, ya que su compleja detección y las matrices en las que se encuentran requieren realizar trabajos iniciales con aguas simuladas que contengan estos plásticos de tamaño micrométrico y nanométrico.

En el presente **Trabajo de Fin de Máster** se abordará la preparación de aguas sintéticas conteniendo MP y NP mediante dos mecanismos diferentes. Por un lado, una degradación física centrada en la obtención de plásticos de tamaño muy reducido y distribución de tamaños homogénea. Por otro lado, una técnica fisicoquímica centrada en la degradación del plástico mediante su contacto con aguas y disolventes a temperaturas medias/altas. Finalmente, se propone la búsqueda de nuevos métodos de eliminación de estas partículas del agua, basados en su aglomeración mediante la adición de compuestos químicos de naturaleza hidrofóbica o en su interacción con nanopartículas magnéticas.

2. OBJETO

En los últimos años, la preocupación por los efectos nocivos del plástico sobre el medio ambiente y la salud humana ha aumentado considerablemente. Existen muchas líneas de investigación abiertas que buscan dar solución a una problemática nada sencilla de abordar. No solo el plástico supone un riesgo para el medio ambiente, sino que su degradación en microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP) es aún más peligrosa. Estas pequeñas partículas tienen formas, tamaños y características que dificultan su detección y análisis.

Es por ello que el presente **Trabajo de Fin de Máster** plantea como objetivo general el estudio de la problemática de los MP y NP en medios acuosos, su caracterización y su eliminación. Se pretende simular aguas modelo que permitan analizar el comportamiento de los MP y NP para establecer un protocolo de caracterización y eliminación.

Dicho objetivo general se pretende alcanzar cumpliendo las siguientes tareas específicas:

- Realización de una revisión de la problemática actual debida a la contaminación por MP y NP en aguas.
- Desarrollo de técnicas físicas y fisicoquímicas para la obtención de aguas residuales modelo conteniendo MP y NP.
- Estudio de un protocolo de eliminación de MP y NP basado en su aglomeración empleando diferentes agentes hidrofóbicos o bien en su interacción con nanopartículas magnéticas.
- Caracterización de las aguas simuladas y tratadas mediante técnicas calorimétricas, microscópicas y de difracción láser.

3. CONSIDERACIONES BÁSICAS

3.1. CONTEXTO GENERAL

El avance en la tecnología de los materiales plásticos ha llevado a un aumento significativo en su utilización para producir diversos productos comerciales e industriales. Estos materiales se emplean tanto en tareas cotidianas como en medicina o en la producción de automóviles y vehículos espaciales, revolucionando así la vida y la sociedad moderna (Parker, 2023). Su uso se incrementó rápidamente a partir de la Segunda Guerra Mundial y, en los últimos años, su producción ha aumentado exponencialmente, pasando de 2.3 millones de toneladas en 1950 a más de 400 millones de toneladas en 2020. Se estima que para 2050 la producción global anual de plástico triplicará la actual (Plastic Soup Foundation, 2021). Además, como se puede ver en la Figura 2, más de la mitad de los plásticos se han producido solo en los últimos 20 años.

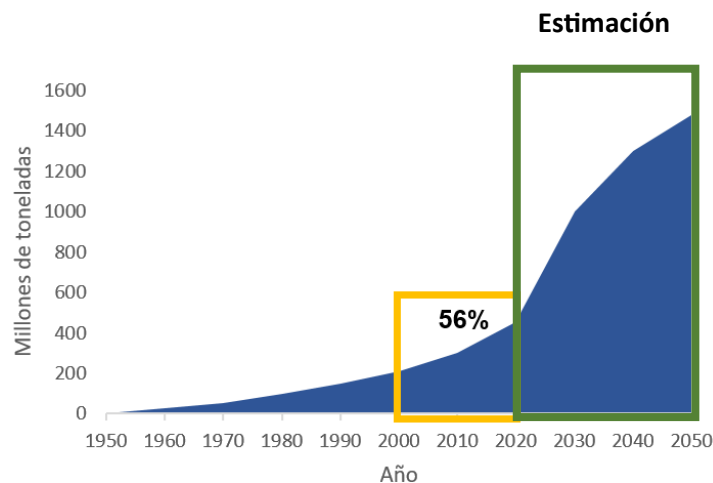


Figura 2. Evolución y predicción de la producción anual global de plástico en millón de toneladas. Elaborada a partir de Plastic Soup Foundation (2021).

Actualmente, se fabrican numerosos tipos de plástico con propiedades diferentes y destinados a aplicaciones muy diversas. En la Figura 3 se muestra el porcentaje de producción destinado a cada tipo de plástico, siendo el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno (PE) y sus derivados, como el polietileno de tereftalato (PET), el polietileno de baja densidad (LDPE) y el de alta densidad (HDPE), los más fabricados a nivel mundial.

El polipropileno (PP) forma parte de muchos juguetes para niños y se emplea también como material de construcción. Por su parte, el polietileno de tereftalato (PET) se utiliza para todo tipo de envases y recipientes, especialmente para las botellas de agua. El polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno de baja densidad (LDPE) son derivados del polietileno, al igual que el PET, pero tienen aplicaciones muy distintas. El HDPE se usa en envases de cosmética y alimentación, mientras que el LDPE se emplea en bolsas, sacos y *films*. Por

último, el policloruro de vinilo (PVC) se utiliza mucho en aislamientos, ventanas y tuberías (Aslam *et al.*, 2023).

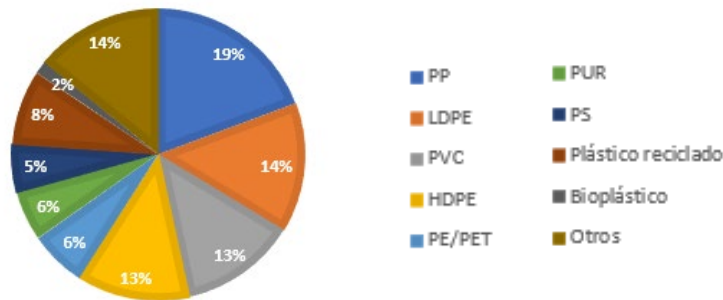


Figura 3. Producción global de plástico. Elaborada a partir de Aslam *et al.* (2023).

El PP forma parte de muchos juguetes para niños y se emplea también como material de construcción. Por su parte, el PET se emplea para todo tipo de envases y recipientes, especialmente para las botellas de agua. El HDPE y LDPE son derivados del polietileno al igual que el PET, sin embargo tienen aplicaciones muy distintas. El primero se usa en envases de cosmética y alimentación y el segundo en bolsas, sacos y *films*. Por último, el PVC es muy empleado en aislamientos, ventanas o tuberías (Aslam *et al.*, 2023).

En consecuencia, la generación de residuos plásticos también ha aumentado a un ritmo similar. Actualmente, los métodos predominantes para la eliminación de dichos residuos son los vertederos y la incineración para la recuperación de energía. Sin embargo, estos enfoques se consideran insostenibles, ya que no facilitan la recuperación de materiales y pueden contribuir a fuentes secundarias de contaminación, como lixiviados o humos (Lee *et al.*, 2014; Morin *et al.*, 2015). En 2015, se estimaba que el 79% de los plásticos se habían acumulado en vertederos o en el medio natural, el 12% se había incinerado y solo el 9% había sido reciclado (Geyer *et al.*, 2017).

Vale la pena señalar que el 4% de la producción mundial de petróleo se destina a la manufactura de plástico (Gourmelon *et al.*, 2015), lo que subraya la importancia de recuperar las materias primas para mitigar el agotamiento de este recurso finito. Actualmente, se están desarrollando alternativas más respetuosas con el medio ambiente que incluyen la reutilización de artículos de plástico, el reciclaje mecánico (transformando los plásticos de composición homogénea en otros productos) y el reciclaje químico (mediante tratamientos térmicos como pirólisis y gasificación, que generan aceite pirolítico y gas de síntesis, respectivamente). Un enfoque potencialmente más ecológico para gestionar estos residuos implica el tratamiento biológico utilizando bacterias recientemente descubiertas (Yoshida *et al.*, 2016).

Muchos productos plásticos tienen una vida útil extremadamente corta, siendo en muchos casos materiales de un solo uso, como los embalajes o las bolsas de la compra. Estos representan aproximadamente el 40% del total de plástico producido cada año, como ya se ha señalado en la Figura 1 (Aslam *et al.*, 2023; Parker, 2023).

Debido a esto, muchos de estos plásticos llegan a los océanos como consecuencia de la difícil gestión de tal cantidad de residuos. Se estima que más de 14 millones de toneladas de plástico llegan a los océanos cada año (IUCN, 2021). El PE, PP, PVC y PET son los tipos de plástico que más se encuentran en el medio ambiente debido a que son de los más empleados a nivel mundial (Hoseini y Bond, 2022).

La pandemia del COVID-19 ha aumentado exponencialmente la producción, y por lo tanto los residuos, de plástico a nivel global. Especialmente se ha incrementado el uso de material plástico desechable en hospitales y centros de salud, donde el volumen de residuos ha sido hasta cuatro veces superior al de años anteriores. Otro ámbito donde se ha incrementado notablemente el consumo de plástico es en los envoltorios para compras en línea. La pandemia ha generado un aumento en el número de compras por internet, tanto de bienes materiales como de comida y bebida, por lo que el uso de plásticos de un solo uso para transportar y recubrir los pedidos ha crecido exponencialmente (National Geographic España, 2020).

3.2. MICROPLÁSTICOS

Tal y como se ha comentado previamente, además del peligro inherente que suponen para la vida de la flora y fauna marina, los desechos plásticos que llegan a los océanos pueden dar lugar a partículas mucho más pequeñas, denominadas microplásticos (MP). Estos se forman por la degradación química, física y biológica de los macroplásticos. La fotodegradación es el proceso de formación de MP más importante (Coyle *et al.*, 2020). Dependiendo de la naturaleza del plástico y de sus propiedades, la forma y el tamaño de los MP formados son muy variables. Además, su diferente flotabilidad provoca que se distribuyan de forma distinta a lo largo de la columna vertical de agua. Debido a esto, algunos plásticos más ligeros, como el PP, aparecen con mayor frecuencia en las muestras de agua superficiales, mientras que los más densos, como el PVC, tienden a hundirse y formar parte de los sedimentos marinos (Cincinelli *et al.*, 2019). Las propiedades de los MP facilitan su dispersión a través del agua o el aire, por lo que se han encontrado muestras de estas partículas desde el Monte Everest hasta la Fosa de las Marianas (Parker, 2023).

Se define un MP como partícula de plástico con un tamaño medio inferior a 5 mm que puede incorporarse a la cadena alimentaria, llegando hasta los seres humanos y afectando a los organismos (Rede *et al.*, 2023). Se diferencian dos tipos de MP: primarios y secundarios. Los primeros son los que se fabrican intencionadamente con ese tamaño, como la purpurina o las microperlas empleadas en cosméticos como exfoliantes. Los segundos son aquellos que se generan a partir de la degradación de plásticos de mayor tamaño. Aunque ambos tipos suponen un peligro para el medioambiente, los MP secundarios implican un mayor riesgo, ya que no se puede controlar dónde, cómo y cuántos se forman.

Recientemente, diversos autores han definido una nueva categoría: los MP terciarios. Estos provienen de las emisiones generadas durante el proceso de tratamiento de los plásticos. Como se ha indicado anteriormente, la incineración es el principal método de eliminación de los residuos plásticos y se ha demostrado que la escoria y las cenizas generadas durante el proceso pueden contener MP. Por lo tanto, la incineración no solo se considera insostenible porque no permite el reaprovechamiento del plástico existente, sino que también incrementa el problema medioambiental de los MP (Bhat *et al.*, 2022).

Para comprender la magnitud del problema, es necesario citar que se estima que 3.2 ± 1.8 Mt de PE, 1.3 ± 0.8 Mt de PP, 0.3 ± 0.15 Mt de PVC y 1.6 ± 0.9 Mt de PET llegan al medio cada año en forma de pequeñas partículas (Hoseini y Bond, 2022).

La preocupación sobre los MP y sus efectos nocivos en el medio ambiente se refleja en las nuevas normativas sobre la regulación de su fabricación y uso. A modo de ejemplo, se cita el nuevo reglamento de la Unión Europea cuyo objetivo es reducir la contaminación por MP primarios en un 30% para 2030. Para ello, se ha prohibido el uso de estos MP en purpurina, productos cosméticos y detergentes. También se obliga a la retirada del material granulado que recubre las superficies deportivas, ya que se trata de una fuente importante de generación de MP primarios (National Geographic España, 2023).

El principal problema derivado de los MP es su difícil estudio, ya que estos tienen formas, tamaños y composición química muy variados. Evaluar los efectos que estas partículas tienen sobre los organismos vivos supone un reto para la comunidad científica. Actualmente, no se ha creado aún un protocolo estandarizado para el muestreo, detección, separación y extracción de los MP en las aguas. Esto complica el trabajo de comparación entre los diferentes estudios realizados en este ámbito. Adicionalmente, el estudio de las rutas de distribución de estas partículas en el medio presenta un desafío debido a la heterogeneidad que muestran en todos los ámbitos. Lo más extendido para su análisis es el empleo de microscopía óptica, en concreto el estereomicroscopio y los microscopios electrónicos de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), acompañados de un análisis de la composición

mediante la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) (Rede *et al.*, 2023; Cincinelli *et al.*, 2019).

Las investigaciones llevadas a cabo sobre el tema determinan que los MP más grandes pueden tener efectos negativos en los organismos por medio de la toxicidad química. Por su parte, las partículas más pequeñas podrían llegar hasta las células y tejidos, provocando alteraciones graves en el organismo (Lim, 2021). Para evaluar los efectos de los MP en los seres humanos, solo se han llevado a cabo experimentos en laboratorio. Debido a las dificultades para simular la gran variedad y características de los MP en la naturaleza, es complicado concluir si los resultados se asemejan a la realidad. No obstante, se puede observar claramente que la ingesta continuada de MP provoca inflamaciones en los órganos y problemas en la reproducción. Se estima que, a este ritmo, un ser humano podría ingerir y acumular en su organismo varios miles de MP a lo largo de su vida (Lim, 2021).

3.3. NANOPLÁSTICOS

Sumado a lo anterior, los MP en el medio ambiente suponen un peligro aún mayor si su degradación continúa, dando lugar a nanoplasticos (NP). Aunque aún no existe una definición oficial de NP, existe un consenso creciente para caracterizarlos como subproductos no deseados de la degradación del plástico, con tamaños que van desde 1 nm a 1 µm y que muestran un comportamiento coloidal según la definición browniana (Koelmans, 2019).

El impacto potencial de los NP supera al de los MP debido a sus dimensiones y propiedades coloidales específicas, lo que les permite atravesar barreras biológicas con mayor facilidad (Mattson *et al.*, 2017) y plantear peligros potenciales para los organismos vivos (Lehner *et al.*, 2019). Además, su elevada área superficial mejora las interacciones con otros compuestos, como contaminantes orgánicos y oligoelementos, así como con coloides inorgánicos, materia orgánica y biopolímeros (Cai *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2018). Por otro lado, los NP son lo suficientemente pequeños como para permanecer dispersos en el agua y ser asimilados por los organismos (Lim, 2021). Debido a esto, los NP son mucho más difíciles de detectar y aislar del medio ambiente para poder estudiarlos y desarrollar estrategias de eliminación. Por lo tanto, los conocimientos sobre sus características y toxicidad provienen principalmente de estudios en laboratorios con matrices conocidas (Tian *et al.*, 2023).

3.4. ESTUDIOS RECIENTES

En los últimos quince años, los esfuerzos de investigación se han centrado en los nanoplasticos (NP) debido a su mayor complejidad. Del total de estudios sobre contaminación ambiental derivada de plásticos, actualmente menos del 12% está dedicado a los NP, mientras que los microplásticos (MP) ocupan el 85% (Allen *et al.*, 2022). La Figura 4 muestra cómo los estudios relacionados con los macroplásticos se han estancado en los últimos años, mientras que para los MP y NP el crecimiento es exponencial (sobre todo para los segundos debido a su mayor peligrosidad y desconocimiento sobre ellos).

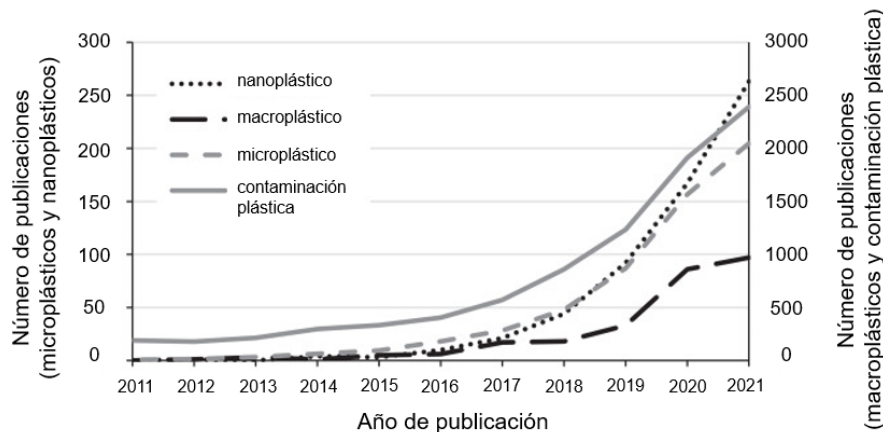


Figura 4. Evolución del número de publicaciones sobre la contaminación del plástico, los macroplásticos, MP y NP. Elaborada a partir de Allen *et al.* (2022).

Además, la pandemia del COVID-19 ha marcado un punto de inflexión en el estudio de los microplásticos (MP) y nanoplasticos (NP) como contaminantes emergentes. Como se ha expuesto previamente, durante la pandemia se incrementó el uso de material plástico desechable, como mascarillas, guantes y gafas. A modo de ejemplo, se puede citar que la OMS estima que se empleaban 89 millones de mascarillas al mes en todo el mundo durante la pandemia, y que solo ellas generaron 1.370 trillones de MP y NP durante el año 2020 (Picó y Barceló, 2023).

Al igual que con los MP, el estudio de los NP supone un reto mayúsculo para la comunidad científica debido a la falta de información y conocimiento sobre sus propiedades y comportamiento. Por lo tanto, son necesarios estudios previos en laboratorio con NP generados sintéticamente para poder resolver todas las cuestiones relacionadas con su estudio y análisis.

3.5. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MP Y NP

Para el estudio del comportamiento y caracterización de los microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP), es necesario emplear muestras que representen de manera significativa lo que ocurre en el medio ambiente. En el caso de los MP, la mayoría de los estudios publicados se centran en buscar un protocolo que permita obtener muestras reales a partir de aguas residuales y océanos. El objetivo es estudiar los MP que se encuentran en la naturaleza, ya que, como se ha comentado previamente, se trata de un contaminante emergente del que se tiene escasa información.

Actualmente, no existe un protocolo estandarizado de muestreo de MP, ya que este depende en gran medida de la naturaleza del plástico y del medio en el que se encuentre. Para la toma de muestras en mares y océanos, se debe tener en cuenta que las distintas densidades de los polímeros provocan que estos se acumulen en diferentes zonas de la columna vertical de agua. En la bibliografía, se recoge como método principal de muestreo el uso de redes de arrastre, destacando especialmente las redes Neuston y las redes de Plancton, cuyos límites de detección alcanzan los 333 y 100 μm respectivamente. Otros autores proponen el bombeo de las aguas y la posterior filtración como método de muestreo. Sin embargo, con estas metodologías es difícil extrapolar los resultados, ya que la forma, el tipo y, sobre todo, el tamaño de cada MP varía en función de las condiciones. Si el objetivo es obtener una muestra representativa que se pueda estudiar, es necesario buscar una alternativa de obtención y/o generación de muestras de MP representativas (Correia Prata *et al.*, 2019; Razeghi *et al.*, 2021).

En cuanto a los NP, sus características y tamaños particulares hacen que su detección en muestras reales sea aún más complicada que en el caso de los MP. Por ello, las líneas de investigación se centran desde un primer momento en obtener NP en laboratorio. Los estudios que investigan el impacto y comportamiento de los NP han utilizado predominantemente partículas de látex de poliestireno (PSL, por sus siglas en inglés) debido a su disponibilidad comercial en el rango de tamaño nanométrico. Sin embargo, la representatividad de su forma es motivo de debate, dado que la morfología de las partículas puede desempeñar un papel crucial en los fenómenos de heteroagregación y en el impacto ambiental final de los NP (Cai *et al.*, 2018; Oriekhova y Stoll, 2018). Las PSL se suelen sintetizar mediante procesos de dispersión en agua y se formulan con aditivos como tensioactivos y conservantes, lo que plantea cuestiones sobre su relevancia en estudios de toxicidad. Se ha enfatizado la necesidad de realizar experimentos de control y lavar cuidadosamente las suspensiones de NP para mitigar posibles sesgos introducidos por estos aditivos (Pikuda *et al.*, 2018).

El mayor reto en este ámbito es obtener muestras representativas, por lo que recientes estudios han buscado mejorar la representatividad de las muestras de MP y NP para comprender mejor su destino, comportamiento en medios ambientales y toxicidad hacia los organismos vivos. Se han explorado varios métodos, como la nanoprecipitación a partir de disoluciones de tolueno de PE (Balakrishman *et al.*, 2019) y la ablación láser para obtener NP de PET (Magri *et al.*, 2018). También se han sintetizado NP dopados con metales como trazadores para una detección precisa en sistemas complejos (Mitrano *et al.*, 2019).

La principal desventaja de los métodos actuales es su baja representatividad, su difícil reproducibilidad (en el caso del muestreo de aguas reales), el empleo de reactivos y los altos costes de operación (en el caso de MP y NP obtenidos en laboratorio). Además, cada método se centra solo en un tipo de plástico. Para estudiar cómo se comportan los MP y NP en el medio ambiente real y cómo se pueden eliminar de forma efectiva, es necesario que los métodos de obtención de estas partículas puedan aplicarse a polímeros de diferente naturaleza y que no agreguen nuevas sustancias a la matriz para evitar interferencias.

3.5.1. Métodos de obtención basados en la mecanoquímica

Con el objetivo de solventar los problemas de los métodos anteriores, recientemente se han desarrollado técnicas *top-down*. Estas se basan en la degradación mecánica para producir microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP) a partir de plásticos de mayor tamaño (Astner *et al.*, 2019; El Hadri *et al.*, 2020).

Una alternativa prometedora es el empleo de molinos de bolas para degradar físicamente los plásticos más grandes en partículas nanométricas. Este método se basa en los principios de la mecanoquímica, conocida como un método respetuoso con el medio ambiente, altamente eficiente y ampliamente aplicado en la ciencia de materiales (Amrute *et al.*, 2021; González *et al.*, 2020; Szczeńniak *et al.*, 2020), la química de polímeros (Davis *et al.*, 2009; Krusenbaum *et al.* 2022; Salehipour *et al.*, 2021) y en la síntesis tanto inorgánica (Kubota y Hajime, 2020; Kumar *et al.*, 2020; Leon *et al.*, 2023) como orgánica (Crawford *et al.*, 2017; Fernández Reynes y García, 2023; Frišćić *et al.*, 2010).

Dos tipos de molinos de bolas utilizados con frecuencia para la síntesis mecanoquímica son el molino mezclador y el molino planetario. En un molino mezclador, las jarras de reacción se disponen horizontalmente y se agitan vigorosamente de un lado a otro (Figura 5A) con la frecuencia programada. Este movimiento induce la excitación de reactivos químicos o la trituración de sólidos. Por otro lado, en un molino planetario, las jarras de reacción giran a altas velocidades en dirección opuesta a la rueda central principal, denominada rueda solar (Figura 5B). Estos movimientos provocan que las bolas activen los

reactivos dentro de las jarras y, por extrapolación, podrían degradar los plásticos en partículas de menor tamaño. En ambos tipos de molinos, los factores críticos que influyen en el rendimiento abarcan el ajuste de la frecuencia de molienda, la determinación del tiempo de molienda y la selección de los materiales de la jarra y de las bolas, entre otros.

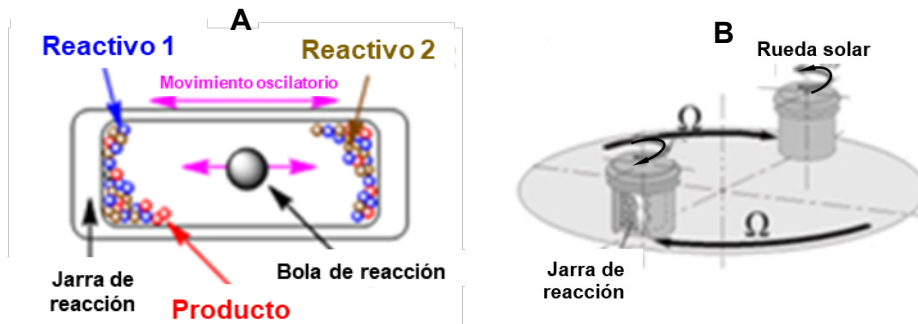


Figura 5. Esquema movimiento del molino mezclador (A) y planetario (B). Elaborada a partir de Fernández Reynes *et al.* (2023)

3.5.2. Degradación fisicoquímica

Es importante destacar que, como se ha mencionado previamente, los microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP) se originan por el desgaste y la degradación de plásticos de mayor tamaño. Esto ocurre de manera natural con todos los productos poliméricos en su uso diario.

Muchos de estos productos son envases para alimentos y bebidas que se utilizan para calentar o bien para contener productos calientes. El contacto con un medio caliente provoca un mayor agrietamiento en la superficie del plástico, lo que facilita la escisión de la cadena y da lugar a la fragmentación del polímero (Liu *et al.*, 2022). A modo de ejemplo, la bibliografía recoge que una sola bolsa de plástico (generalmente hecha de PET) sumergida en agua hirviendo puede liberar aproximadamente 11.6 billones de MP y 3.1 billones de NP (Hernández *et al.*, 2019). También se ha determinado que los vasos desechables generan 10.2 billones de MP por cada mililitro de lixiviado (Ranjan *et al.*, 2021).

Ante esta situación, surge la necesidad de detectar y analizar la cantidad y el tamaño de los MP y NP formados cuando se utilizan productos plásticos en contacto con fluidos calientes. El Reglamento de la Comisión de la Unión Europea No 10/2011 establece los tiempos experimentales para recipientes en contacto con alimentos o bebidas. Según el Reglamento, los recipientes deben someterse a fluidos con temperaturas entre 70 y 100°C durante media hora (Zhang *et al.*, 2023). Otros autores restringen este intervalo, empleando temperaturas entre 85 y 90°C durante 15 min (Joseph *et al.*, 2023).

No obstante, estos tiempos están determinados para el uso estándar de los recipientes plásticos y no tienen en cuenta el hecho de someterlos a altas temperaturas al calentarlos o

lavarlos en lavavajillas. Sumado a esto, los plásticos empleados en procesos industriales están en contacto con fluidos calientes por tiempos mucho más prolongados. Además, el fluido en contacto con el plástico no siempre es solo agua; en muchas ocasiones es necesario emplear otros tipos de fluidos o incluso agua contaminada.

Por lo tanto, debido a que se trata de una línea de investigación reciente, las publicaciones que se centran en analizar y estudiar los MP y NP generados por degradación fisicoquímica son escasas. Además, como se ha podido comprobar, el número de variables que interfieren en el proceso es muy alto.

3.6. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE MP Y NP

Al igual que en el caso de la obtención de microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP), no existe aún una metodología estandarizada para la eliminación de estas partículas en las plantas de tratamiento de aguas. Revisando la bibliografía, se concluye que la cantidad de técnicas estudiadas es variada y que sus eficacias de eliminación dependen siempre de la naturaleza del plástico y de las condiciones de operación. Por lo tanto, es difícil establecer un protocolo estandarizado, aunque se pueden destacar la filtración y la coagulación como los métodos más empleados actualmente.

La filtración consiste en hacer pasar la corriente de agua residual por una serie de membranas con tamaños de poro cada vez más pequeños, reteniendo en ellas los MP de diferentes tamaños (Figura 6) (Zhang *et al.*, 2021). La eficacia de eliminación depende de las propiedades de las membranas, de las condiciones de operación y, sobre todo, de las características y naturaleza de los MP y NP. Es una técnica sencilla, con altas eficacias y que puede tratar grandes volúmenes de agua. Sin embargo, se necesita un pretratamiento adecuado de la corriente de entrada para evitar el apelmazamiento de las membranas con otros compuestos presentes en el agua, y en muchos casos, también es necesario un postratamiento del efluente. Varios autores indican que el uso de un biorreactor de membranas incrementaría la eficacia de eliminación respecto a una filtración convencional, aumentando del 85 al 96% la eficacia de eliminación de MP de PE en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) (Mishra *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2021). Si se habla de eficacias de eliminación de NP, estas son mucho menores.

Por su parte, la coagulación es una técnica que consiste en agregar determinados productos químicos al agua residual cuya función es aglomerar los MP y NP para formar partículas de mayor tamaño y facilitar su eliminación. Suele emplearse como método previo a otras técnicas como la filtración, mejorando su rendimiento (Zhang *et al.*, 2021). Existen diversos tipos de coagulantes, pero en el caso de los MP y NP se emplean sobre todo derivados del aluminio, del hierro y poliaminas. Sus eficacias de eliminación varían entre el 30 y el 90% dependiendo del tipo de plástico y de su tamaño (Gao y Liu, 2022).

Estas técnicas tienen en común amplios rangos de eficacias de eliminación, pero también la necesidad de un tratamiento previo o posterior de la muestra, lo que encarece el método. Además, estas técnicas no consiguen retener MP con tamaños inferiores a los 20 μm (Poerio *et al.*, 2019). De hecho, algunos estudios confirman que los pretratamientos o incluso el propio sistema de membranas o las tuberías podrían llegar a generar MP y NP durante el proceso (Tang *et al.*, 2022).

Centrando la atención en los NP, se buscan modificaciones de las técnicas ya citadas para conseguir una mayor retención a pesar del tamaño de estas partículas. No obstante, sigue siendo evidente que no solo el tamaño juega un papel fundamental, sino que la naturaleza del plástico determina su capacidad de eliminación del agua.

Se pueden destacar técnicas como la ultrafiltración y la filtración con arena y carbón activo, con eficacias de eliminación iniciales del 90 y 88%, respectivamente. Sin embargo, estas técnicas reducen rápidamente su eficacia debido a la carga electrostática de los NP, que termina bloqueando los poros de las membranas (Keerthana *et al.*, 2022).

La centrifugación es otra alternativa estudiada, pero se necesitan velocidades muy elevadas para conseguir eliminar el 90% de los NP, lo que incrementa su coste energético. Por otro lado, la coagulación-floculación podría ser también una forma de retirar NP del medio, pero requiere la adición de químicos al agua, como el sulfato de aluminio, y su eficacia no supera el 70% (Keerthana *et al.*, 2022).

Actualmente, se están desarrollando nuevas técnicas con el fin de mejorar la eficacia de eliminación y, sobre todo, que sean aplicables a todo tipo de MP y NP independientemente de su naturaleza. Por un lado, se plantean técnicas basadas en la aglomeración de los MP y

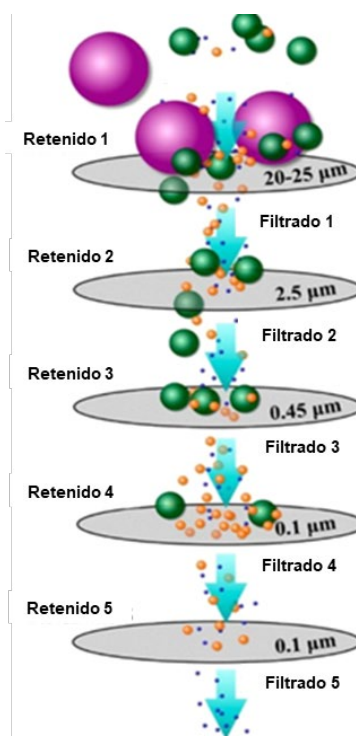


Figura 6. Esquema de un sistema de filtrado para la eliminación de MP. Elaborada a partir de Zhang *et al.* (2021)

NP mediante compuestos hidrofóbicos y su posterior separación del medio acuoso. Por otro lado, la extracción magnética surge como una alternativa prometedora. La principal ventaja de estos nuevos métodos es que permiten retirar del agua partículas de plásticos de tamaño muy reducido, que es el principal obstáculo con el que se encuentran las técnicas actuales.

3.6.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos

Este método consiste en la adición de un agente hidrofóbico al medio, la formación de micelas/vesículas o películas, y el atrapamiento de los MP y NP en ellas. Se trata de una técnica prometedora que puede suponer un gran avance en el tratamiento de aguas residuales. Estudios recientes buscan encontrar tensioactivos u otros compuestos que cumplan su función sin generar más contaminación en el medio a tratar (Keerthana *et al.*, 2022).

Dentro de los posibles agentes hidrofóbicos, se están estudiando distintos tipos de tensioactivos que presenten afinidad con el plástico y la mayor hidrofobicidad posible (Keerthana *et al.*, 2022). Otra alternativa es la adición de aceites afines al plástico, que formen una fase distinta a la acuosa y que se pueda retirar mediante técnicas de separación sencillas. Esta técnica necesita una digestión previa de las muestras con elevada carga biológica y una separación exhaustiva del aceite de la muestra de agua, ya que el objetivo es no añadir mayor contaminación a las aguas a tratar (Zhang *et al.*, 2021). Mediante la adición de estos compuestos hidrofóbicos se han conseguido eficacias de eliminación de entre el 90 y el 96%, pero el reto está en encontrar compuestos que no supongan una contaminación añadida al medio.

3.6.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas

Más recientemente, algunos autores han desarrollado técnicas diferentes para la eliminación de estas partículas, como la separación magnética. Esta técnica consiste en emplear un campo magnético para hacer interactuar partículas de hierro con los microplásticos (MP). Debido a su carácter hidrofóbico, las partículas de hierro consiguen arrastrar los MP, logrando eficacias de eliminación entre el 78 y el 93%. Sin embargo, esta técnica depende enormemente de la naturaleza del plástico para conseguir una mejor interacción con las partículas de hierro (Zhang *et al.*, 2021).

Se trata de una técnica prometedora para la eliminación de MP y, sobre todo, de NP del medio, ya que su principal característica es que su efectividad depende en gran medida de la relación superficie/volumen. Por lo tanto, cuanto menor sea el tamaño de los MP y NP, más favorecida será su interacción con partículas magnéticas de un tamaño similar. Se ha

demostrado que esta técnica es eficaz para partículas plásticas con tamaños inferiores a 20 μm , solventando así una de las grandes desventajas de las técnicas actuales (Grbic *et al.*, 2019).

Por otro lado, la eficacia de eliminación de las nanopartículas magnéticas también se ve afectada por su propia naturaleza. Generalmente, se trabaja con nanopartículas de hierro que presentan un bajo coste y buenas propiedades ferromagnéticas. Sin embargo, estudios recientes buscan modificar estas nanopartículas añadiendo capas externas de otros materiales que permitan aumentar su interacción con los MP y NP (Fernandes *et al.*, 2018).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MACROPLÁSTICOS COMERCIALES

Los plásticos empleados para generar los microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP) por ambos métodos propuestos se adquieren en la empresa ONLYPLAST (España). Esta es una empresa nacional cuyo principal objetivo es reducir los residuos y la contaminación originados por los plásticos que llegan al final de su vida útil. Por lo tanto, se dedican a adquirir materiales plásticos del sector industrial, agrícola y de consumo y les proporcionan una segunda vida, favoreciendo la economía circular.

Para este proyecto, se ha decidido trabajar con PET, PP, PVC, HDPE y LDPE. Según la bibliografía, estos son cinco de los plásticos más empleados a nivel mundial y, por lo tanto, los que más se encuentran en aguas residuales y océanos. En la Figura S1 del Apéndice B se muestran los plásticos enviados por ONLYPLAST.

Debido a que las muestras están formadas por fragmentos de plástico heterogéneos, para determinar su tamaño medio se emplea el software Confocal J-Image. Éste permite medir el tamaño de cada una de las piezas y elaborar una distribución de tamaños.

4.2. DEGRADACIÓN FÍSICA

4.2.1. Pretratamiento

Para una reducción de tamaño inicial, se muele cada uno de los plásticos en un molino de cuchillas eléctrico de la marca Moongiantgo (China) (Figura 7). Este molino tiene una capacidad para 400 g de material seco, una velocidad de giro de 28,000 rpm y una potencia de 1,800 W. Todas las piezas están fabricadas de acero inoxidable que cumple con los requisitos de las Normativas de Seguridad Alimentaria para evitar la contaminación de los productos, por lo que resulta adecuado para esta investigación, garantizando que el material molido sea únicamente el plástico en cuestión.



Figura 7. Molino de cuchillas eléctrico

Siguiendo las indicaciones del fabricante, se llena el recipiente hasta 2/3 de su capacidad y se realizan intervalos de 1 minuto de molienda y 5 minutos de pausa. El objetivo es no sobrecalentar el equipo para evitar que el plástico se funda. Se muele cada plástico el número de intervalos necesario hasta que todos los macroplásticos iniciales desaparezcan.

4.2.2. Optimización del proceso de molienda en el molino de bolas

Tal y como se cita previamente, la mecanoquímica es un campo relativamente poco estudiado, por lo que se deben optimizar desde cero los diferentes parámetros que intervienen en el experimento. Para ello, se emplean dos tipos de molinos de bolas: mezclador (Figura 8A) y planetario (Figura 8B). Ambos pertenecen a la casa RETSCH (Alemania) y son los modelos MM500 y PM100, respectivamente.

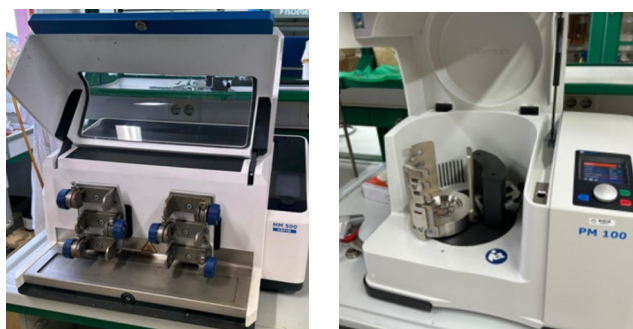


Figura 8. Molino mezclador (A) y Molino planetario (B).

Se introducen los MP pretriturados en jarras de reacción hasta la mitad de su volumen total, junto con las bolas. Se dispone de numerosos materiales tanto para las jarras como para las bolas, como acero inoxidable, carburo de tungsteno, ágata u óxido de circonio. En este estudio se decide trabajar con óxido de circonio debido a su resistencia a la degradación física y química, garantizando que las muestras no se contaminen durante el proceso. Basándose en la bibliografía y en las recomendaciones del fabricante, se seleccionan bolas de 10 mm de diámetro, utilizando 2 unidades en el molino mezclador y 10 en el molino planetario

La frecuencia de agitación se fija en 30 Hz, que es el máximo alcanzado por los molinos. El objetivo es obtener la máxima fricción entre bolas y plástico para que la rotura sea mayor y se reduzca más eficazmente el tamaño de las partículas.

El tiempo de molienda es uno de los parámetros clave a optimizar. Tomando como referencia otros estudios, como el de El Hadri *et al.* (2020), se establecen de base 40 intervalos de 3 minutos de molienda y 6 minutos de pausa para evitar el apelmazamiento de la muestra. Esto implica un tiempo de molienda de 1.5 horas y un tiempo total de experimento de 6 horas.

En este estudio, se ensayan diferentes escenarios con el objetivo de optimizar el proceso de obtención de MP y NP. Por lo tanto, se comparan los resultados obtenidos combinando las siguientes variables para el plástico PET:

- Molino mezclador/Molino planetario

- Presencia/ausencia de etanol. Se ensaya si la adición de un disolvente orgánico promueve una mayor degradación de las partículas plásticas.
- Molienda con intervalos/continua. Se compara la eficacia de trituración con y sin introducir los intervalos de pausa de 6 min comentados previamente.

4.2.3. Optimización del número de intervalos en el molino de bolas

Una vez fijadas las variables anteriores, se determina si variar el tiempo de molienda afecta al tamaño medio final de las partículas. El objetivo es conseguir partículas de plástico del tamaño más pequeño posible. Para ello, se toman muestras cada 10 intervalos de 3 minutos de duración de molienda y 6 minutos de pausa, siendo el intervalo 40 el punto de referencia basado en la bibliografía.

El número de intervalos se estudia para cada uno de los cinco plásticos por separado debido a su diferente naturaleza y comportamiento.

4.3. DEGRADACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Se introducen 5 g de plástico en un recipiente de vidrio con 40 mL de disolvente y se mantiene en un baño caliente a 80°C durante 6 horas con movimiento oscilatorio. A continuación, se reduce la temperatura del baño a 50°C y se dejan las muestras durante 16 horas. Este ciclo se repite 4 veces. Se ensaya con cada uno de los plásticos por separado y se estudian dos tipos de disolventes diferentes: agua y una disolución con una proporción 50/50 de agua y acetona. Una vez transcurrido el tiempo mencionado, se retira el plástico de mayor tamaño y se guarda el medio acuoso con las micro y nanopartículas liberadas.

El objetivo de estudiar la degradación del plástico en presencia de un disolvente orgánico es determinar si la presencia de este tipo de compuestos acelera el proceso de degradación y en qué medida.

4.4. ELIMINACIÓN DE MP Y NP

4.4.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos

Atendiendo a las nuevas técnicas de eliminación de MP y NP basadas en la generación de micelas y capas, se proponen una serie de compuestos hidrofóbicos para emplear en estos métodos. El objetivo es encontrar sustancias hidrofóbicas que atrapen las partículas de plásticos y faciliten su separación del agua sin añadir contaminación al medio acuoso. En este contexto, se decide trabajar con tres familias de sustancias afines al plástico que precipitan o

flotan con facilidad para mejorar la retirada de la fase acuosa y estudiar la eficacia de eliminación.

Por un lado, se emplean tres tipos de aceites de origen natural proporcionados por la empresa Sigma Aldrich (Alemania):

- **Aceite de soja.** Rico en ácidos grasos insaturados, como el linoleico y el oleico, no es dañino para la salud y se emplea en numerosas aplicaciones industriales. Tiene una densidad de $915.7 \pm 0.7 \text{ kg/m}^3$ (Subroto, 2020).
- **Aceite de canela.** Utilizado como antioxidante y antimicrobiano natural, su densidad a temperatura ambiente es de 1030 kg/m^3 (Perdones *et al.*, 2014).
- **Eugenol.** Principal componente del aceite de canela (más del 70%), se trabaja con este compuesto puro. Es un fenol volátil de origen natural empleado en la industria alimentaria y biomédica, con una densidad de 1060 kg/m^3 (Kowalewska *et al.*, 2023).

Por otro lado, se estudia el empleo de tensioactivos con un HLB (Equilibrio Hidrofilico-Lipofílico) bajo, lo que favorece la formación de vesículas. Las vesículas tienen un tamaño mayor que las micelas, por lo que su separación posterior del medio acuoso resulta más sencilla. Los tensioactivos seleccionados son el Span20 (HLB=8.6) y el Span60 (HLB=4.7), ambos de Sigma Aldrich (Alemania). Cabe mencionar que el Span60 se comercializa en polvo, mientras que el Span20 está gelificado a temperatura ambiente, por lo que se introduce en un baño caliente antes de usarlo.

Finalmente, se estudia el quitosano como una alternativa más natural. Derivado de la quitina, el quitosano llama la atención de la comunidad científica por sus propiedades y posibles aplicaciones. Su origen natural (se encuentra en el exoesqueleto de crustáceos e insectos y en la pared celular de hongos) lo convierte en un compuesto interesante, pero limitado. En cuanto a sus propiedades, destaca su baja solubilidad en medios neutros o básicos, especialmente las variedades de mayor peso molecular (Aranaz *et al.*, 2021). Recientemente, se ha desarrollado una aplicación potencial para este compuesto como agente limpiador ambiental, ya que puede eliminar colorantes, aceites, pesticidas, antibióticos, metales y otros compuestos del suelo y el agua (Madduma-Bandarage *et al.*, 2022). Gracias a esto, el quitosano se presenta como un compuesto prometedor para atrapar MP y NP y retirarlos de los medios acuosos.

En este caso, se trabaja con cinco tipos de quitosano para determinar si existe una diferencia significativa entre ellos. Dos de los quitosanos, proporcionados por Thermo Scientific (Estados Unidos), se distribuyen en formato polvo y se diferencian por su peso molecular: 100-300 y 600-800 Da, denominados CH1 y CH2 respectivamente. Los otros tres

tipos, proporcionados por TCI (Japón), se caracterizan por su viscosidad: 5-20, 20-100 y 200-600 mPa·s, denominados CH3, CH4 y CH5 hasta el final del texto.

El primer paso es estudiar el comportamiento de cada uno de los compuestos anteriores cuando se ponen en contacto con el agua (en ausencia de MP y NP). A continuación, se preparan disoluciones al 1% con cada uno de los compuestos hidrofóbicos mencionados. El agua contaminada con MP y NP a tratar proviene de la degradación fisicoquímica. Por lo tanto, se obtienen disoluciones donde cada uno de los cinco plásticos se pone en contacto con cada uno de los compuestos hidrofóbicos por separado. La disolución final se mantiene 1 hora en agitación magnética para fomentar la interacción entre los compuestos. Si la solución resultante se presenta turbia, se deja en reposo 1 hora adicional.

La Figura 9 muestra un esquema sencillo del concepto que se trata de desarrollar con este método.

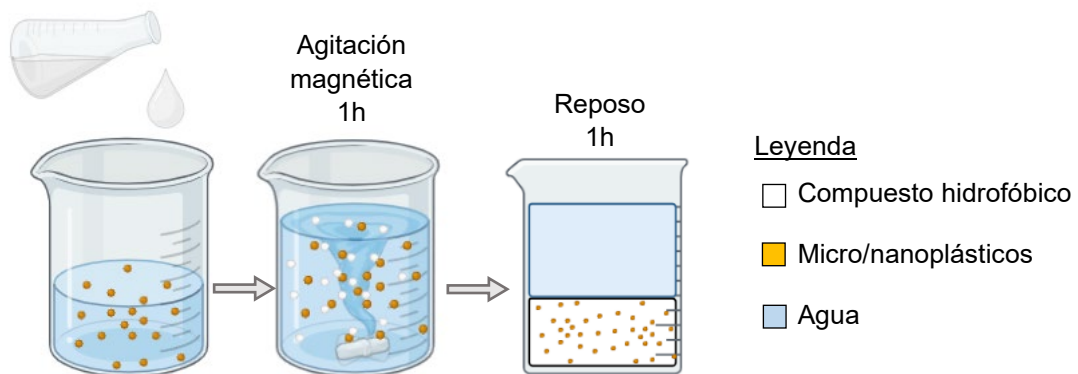


Figura 9. Esquema del protocolo de eliminación de MP y NP mediante la adición de compuestos hidrofóbicos.

Finalmente se determina la concentración de MP y NP en cada muestra y se calcula la eficacia de eliminación (EE) de cada uno de los compuestos mediante la Ec. 1, donde C_0 es la concentración inicial de plástico en la muestra y C es la concentración final después de la agitación con el compuesto hidrofóbico.

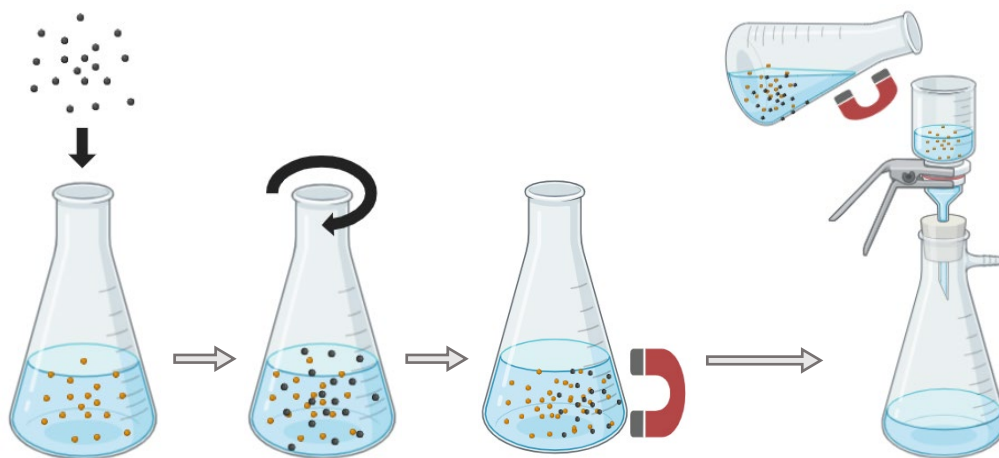
$$EE (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad [1]$$

4.4.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas

A raíz de la colaboración con el Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), se tratan los cinco tipos de plásticos con nanopartículas magnéticas, utilizando una técnica desarrollada bajo el amparo del proyecto europeo BIORESET.

El ISEP ha sintetizado las nanopartículas magnéticas y se estudia la diferencia en la capacidad de adhesión de los MP y NP dependiendo del número de capas sintetizadas. Se emplean dos tipos de nanopartículas magnéticas: las nanopartículas con una sola capa de Fe_3O_4 (denominadas PM1) y las nanopartículas PM1 con dos capas adicionales (denominadas PM3). Dichas capas adicionales son de silicato de etilo y de oxona respectivamente. El tamaño medio de las PM1 es de 17.6 ± 2.7 nm y el de las PM3 es de 232.6 ± 37.7 nm.

Para llevar a cabo los experimentos, se preparan disoluciones de 1 g/L de cada tipo de MP y NP en agua destilada y se añaden las nanopartículas magnéticas en dos concentraciones distintas: 0.5 y 1 g/L. Cada disolución se agita en un orbital durante 1 hora y se deja reposar en presencia de un imán durante 1 hora. Finalmente, se filtra la fase acuosa mediante un sistema de vacío, reteniendo las nanopartículas magnéticas y los MP y NP magnetizados con una serie de imanes. Los filtros se lavan previamente con 100 mL de agua destilada y se secan en estufa a 55°C durante 1 hora. Después del filtrado, los filtros se secan a 55°C durante 3 horas y los recipientes conteniendo las nanopartículas magnéticas y los MP/NP magnetizados se secan durante 24 horas. La Figura 10 muestra un esquema de los pasos a seguir.



Leyenda

■ Nanopartículas magnéticas ■ Micro/nanoplásticos ■ Agua

Figura 10. Esquema del protocolo de eliminación de MP y NP mediante la adición de nanopartículas magnéticas

Para determinar la eficacia de retención de las nanopartículas magnéticas se emplea la Ec. 2, con la cual se calcula la cantidad de MP y NP que se han magnetizado. Adicionalmente, se utiliza la Ec. 3 para determinar el porcentaje de MP y NP no magnetizados

que se han quedado retenidos en el filtro. Con estos cálculos se puede determinar también las pérdidas producidas.

$$\text{MP/NP adherido (\%)} = \frac{mPM_{\text{final}} - mPM_{\text{inicial}}}{mPM_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad [2]$$

$$\text{MP/NP no adherido (\%)} = \frac{m_{\text{filtro}}_{\text{final}} - m_{\text{filtro}}_{\text{inicial}}}{mMP_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad [3]$$

donde

- mPM_{final} es la masa de las nanopartículas magnéticas y el MP/NP adherido a ellas después del proceso.
- mPM_{inicial} es la masa de las nanopartículas magnéticas añadida a la disolución dependiendo de la concentración de trabajo.
- $m_{\text{filtro}}_{\text{final}}$ es la masa del filtro después del proceso de filtrado.
- $m_{\text{filtro}}_{\text{inicial}}$ es la masa inicial del filtro después del lavado y secado.
- mMP_{inicial} es la masa inicial de los MP/NP añadidos.

Para estos ensayos se trabaja con los MP y NP obtenidos mediante degradación física, seleccionando los procedentes del número de intervalos optimizado. Adicionalmente, para estudiar si el tamaño de los MP y NP afecta a la eficacia de interacción, en el caso del PVC y del HDPE se trabaja también con otros intervalos diferentes.

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Con el objetivo de determinar presencia y tamaño de los MP y NP obtenidos por ambos métodos, se emplean diferentes técnicas de caracterización.

4.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se emplea un equipo MEB JEOL-6610LV con microanálisis y cañón de electrones de filamento de wolframio, con un rango de trabajo de 0,5 a 30 kV y una resolución máxima de 3 nm. Este equipo permite trabajar con aumentos desde x5 hasta x50000, lo que posibilita obtener imágenes detalladas de la muestra desde un plano general hasta los detalles más precisos. La preparación de la muestra incluye un recubrimiento con oro y un proceso de sputtering durante 180 s.

4.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se utiliza un equipo JEOL 1011 con kilovoltaje de 100 kV, que incorpora una cámara digital de 11 megapíxeles y un dispositivo de placas. Permite alcanzar hasta 600 000

aumentos con un poder de resolución de 0.4 nm. Las muestras sólidas se mezclan con etanol y se machacan en un mortero de ágata antes de depositarlas sobre una malla de cobre con cubierta de carbono. Las muestras líquidas se depositan directamente sobre la malla.

4.5.3. Estereomicroscopio

Se emplea un estereomicroscopio semiautomático Leica M205FA para realizar estudios de transmisión, reflexión y fluorescencia, utilizando la reflexión para estudiar la morfología de la muestra con un anillo de LED de iluminación completa. El equipo cuenta con una cámara digital de color (Leica DFC310FX) y se adquieren imágenes con el objetivo 1x aplicando zoom de 10x, 50x y 100x mediante el programa LAS V4.0 (Leica *Application Suite, Version 4.0.0*).

4.5.4. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La dispersión de luz dinámica (*Dynamic Light Scattering*, DLS) es una técnica de medición rápida y precisa para materiales en suspensión, como proteínas o polímeros. Proporciona una distribución de tamaño, permitiendo determinar si las muestras son heterogéneas (Kermani *et al.*, 2023). Para mejorar la precisión de las medidas de partículas en suspensión, se suspenden los MP y NP en una disolución de agua y Tween80. Basándose en experimentos previos, se optimiza la concentración de tensioactivo a un valor del 1%, agitando la disolución durante 24 h.

La concentración de plástico debe ser baja para aproximar los resultados a condiciones reales, pero suficientemente alta para obtener una distribución de tamaños adecuada. Se emplea una concentración de plásticos del 0.05% w/v, reduciendo a 0.025% w/v para el PET. En el caso de partículas generadas mediante degradación fisicoquímica, se realizan medidas a diferentes ratios agua con partículas-disolución Tween80 (100-0, 75-25, 50-50 y 25-75) y se agita durante 1 y 24 horas. El tamaño de partícula obtenido viene acompañado de la intensidad de señal de su pico correspondiente.

4.5.5. Turbidímetro

Para determinar la presencia de MP y NP en el medio acuoso resultante del baño, se emplea un turbidímetro. Se llena un tubo de cristal hasta la marca, se agita manualmente durante 2 segundos, y se introduce en el equipo previamente estabilizado. Se toma el valor de NTU a los 5 segundos, realizando 2 repeticiones por muestra y calculando la media aritmética como resultado final.

4.5.6. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La DSC permite detectar la presencia de plástico en las muestras en función de la entalpía y las temperaturas de fusión de los componentes presentes. Se emplea un intervalo de temperaturas desde 25°C hasta 20°C por encima de la temperatura de fusión de cada plástico, con una velocidad de calentamiento de 1 a 5°C/min dependiendo de la zona del termograma. Las muestras se depositan en crisoles de alúmina de 70 µL con tapa perforada, utilizando un equipo Mettler DSC-822e 700.

4.5.7. Termogravimetría (TGA)

El análisis termogravimétrico permite conocer la masa de plástico presente en la disolución, determinando la pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento. Las muestras se depositan en crisoles de aluminio de 40 µL con tapa perforada. Las velocidades de calentamiento y las temperaturas de trabajo son las mismas que para la DSC. El equipo utilizado es un Mettler TGA-SDTA 851e.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. FORMA Y TAMAÑO DE LOS MACROPLÁSTICOS COMERCIALES

Una vez analizados los cinco tipos de plásticos con el software *Confocal J-Image*, se determina su forma un tamaño medio (Tabla I).

Tabla I. Forma y tamaño medio de los macroplásticos comerciales

Tipo de plástico	Forma	Tamaño medio (mm)
PET	Láminas irregulares	8.2 ± 4.3
PP	Polígonos irregulares	6.8 ± 3.6
HDPE	Esferas achatadas amarillas	3.6 ± 0.4
LDPE	Partículas aglomeradas irregulares	4.4 ± 2.2
PVC	Poliedros irregulares	6.3 ± 2.1

5.2. DEGRADACIÓN FÍSICA

5.2.1. Pretratamiento

Tal y como se indica previamente, para una correcta molienda de los materiales plásticos, se introducen intervalos de pausa de 5 minutos para evitar el sobrecalentamiento de la muestra y la fusión del material plástico. El número total de intervalos de molienda para cada plástico varía en función de su naturaleza, forma y tamaño. En la Tabla II se recoge este número y en la Figura S2 del Apéndice B se puede observar cómo todos los plásticos comerciales se reducen a polvo.

Tabla II. Número de intervalos de moliendo en el molino de cuchillas

Tipo de plástico	Número de intervalos de molienda
PET	60
PP	40
HDPE	35
LDPE	30
PVC	35

Cabe destacar que la temperatura alcanzada a los 10 intervalos de molienda-pausa es de aproximadamente 90°C. Para evitar el sobrecalentamiento y que la temperatura del molino se acerque a la de fusión del plástico, cada 10 intervalos se esperan 10 minutos en lugar de 5 minutos.

El tamaño, la forma y la interacción entre las partículas formadas se evalúan con imágenes obtenidas mediante SEM (Figura 11).

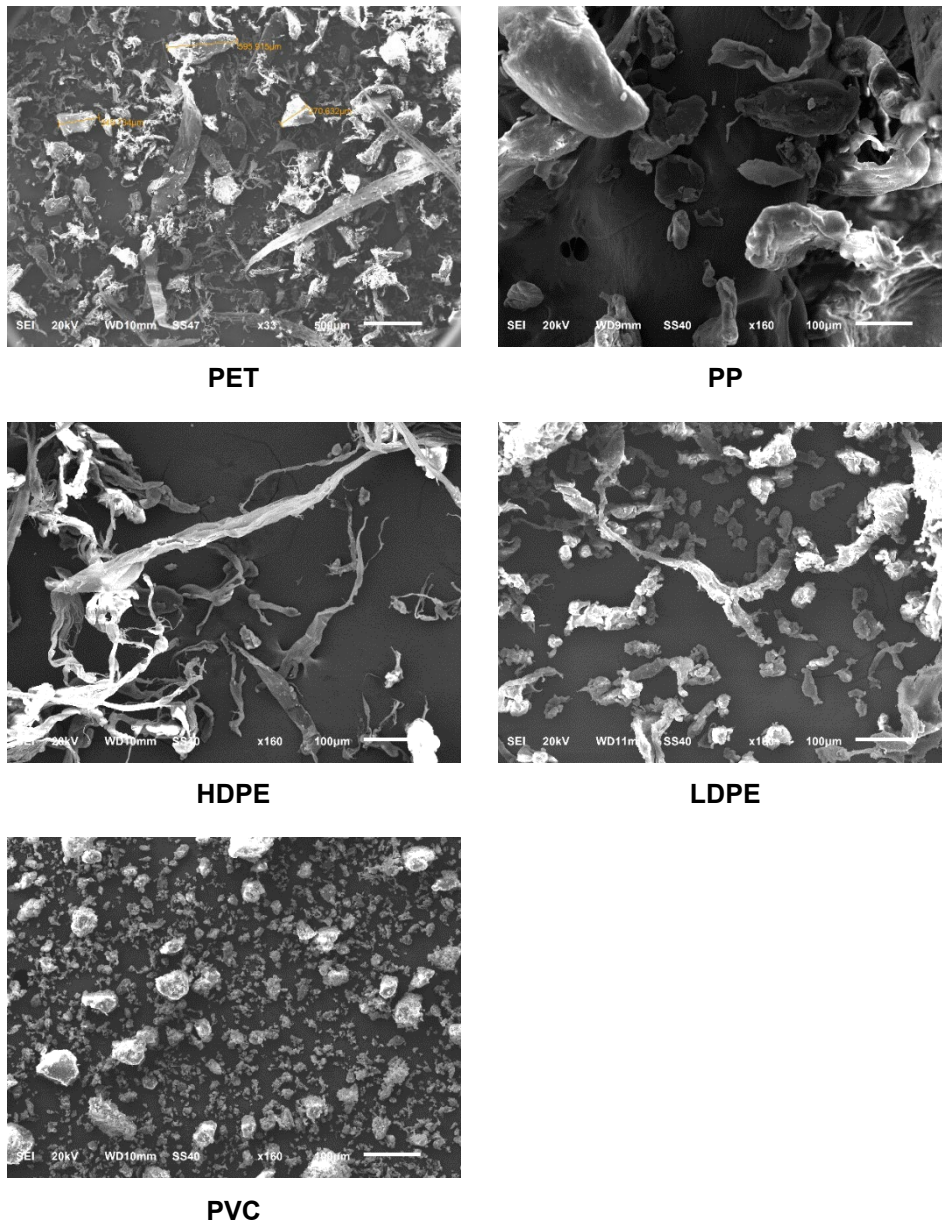


Figura 11. Imágenes SEM para los 5 plásticos tras el pretratamiento.

Como se puede observar, se alcanzan tamaños medios del orden de 100-500 µm. Sin embargo, tal y como se ha comentado previamente, el uso continuado del molino de cuchillas

provoca un aumento exponencial de la temperatura que podría llegar a fundir las partículas de plástico. El objetivo es alcanzar la nanoescala, por lo que las muestras obtenidas se van a degradar en los molinos de bolas.

5.2.2. Optimización del proceso de molienda para el PET

Como se ha explicado en la *Sección 4.2.2. Optimización del proceso de molienda en el molino de bolas*, la frecuencia de agitación se fija en 30 Hz y se emplean bolas y jarras de reacción de óxido de circonio. Se toman como punto de partida las condiciones establecidas por estudios previos como El Hadri *et al.* (2020). Éstas son 40 intervalos de 3 minutos de molienda y 6 minutos de pausa, y una humectación previa de la muestra con etanol. Estas condiciones se ensayan tanto en el molino mezclador como en el planetario.

Las partículas resultantes se observan en el SEM y, tal y como se aprecia en la Figura 12A, el molino mezclador da lugar a MP más independientes entre sí, es decir, las partículas de MP resultan menos aglomeradas. Por ello, se descarta el uso del molino planetario para los siguientes experimentos. Para evitar un paso posterior de lavado de los MP para retirar el etanol, se decide llevar a cabo el proceso de molienda en el molino mezclador sin humedecer previamente la muestra. Además, se ensaya sin incluir intervalos de pausa, moliendo la muestra durante 1.5 horas seguidas. Los resultados se muestran en la Figura 12B. Como se puede observar, el hecho de no incluir etanol genera partículas menos aglomeradas. Por ello, se decide descartar el uso de etanol durante el proceso de molienda para evitar costes adicionales y la posible contaminación asociados al uso de disolventes y los lavados posteriores.

Sin embargo, la diferencia entre emplear intervalos de pausa o realizar una molienda continua no se aprecia con claridad en las imágenes del SEM. Por ello, se estudian las muestras en el TEM (Figura 13), cuya resolución es mayor, para establecer una comparación.

Observando dichas imágenes se ve que el hecho de introducir intervalos de pausa entre cada tiempo de molienda evita que las partículas se apelmacen, logrando una mejor separación entre ellas.

Por lo tanto, se selecciona como proceso de molienda óptimo el llevado a cabo con el molino mezclador, a 30 Hz, utilizando jarras y bolas de óxido de circonio, sin etanol y con intervalos de 3 minutos de molienda y 6 minutos de pausa.

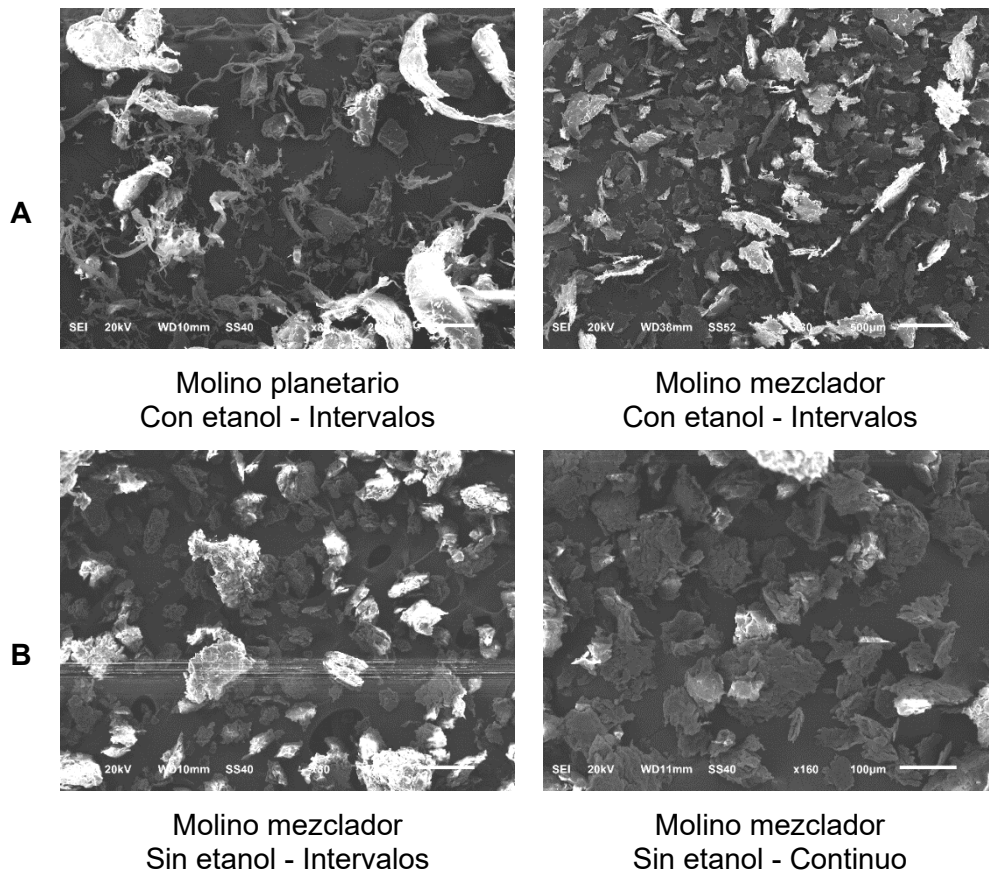


Figura 12. Imágenes SEM para la optimización del proceso en el molino de bolas

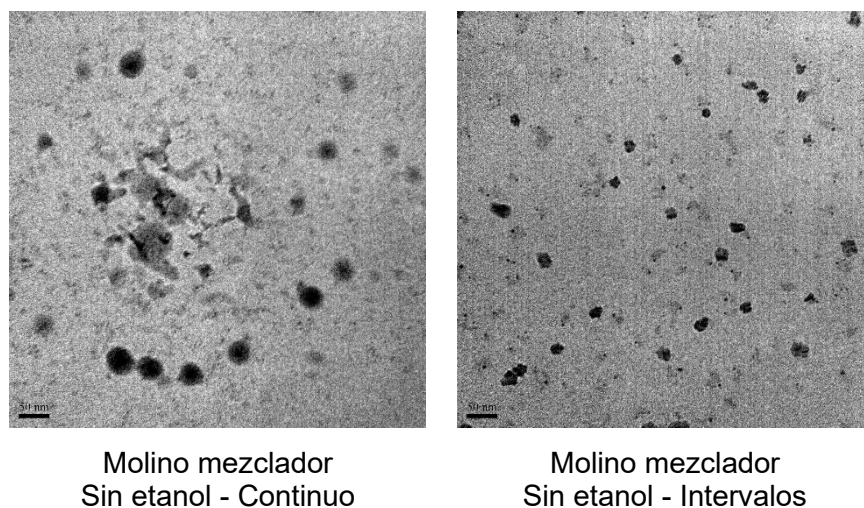


Figura 13. Imágenes TEM para la optimización del proceso en el molino mezclador

5.2.3. Optimización del número de intervalos para el PET

Con el objetivo de conseguir partículas de plástico del tamaño más pequeño posible, se modifica el tiempo de experimento y se analiza el tamaño en función del número de

intervalos. La Figura 14 muestra las imágenes del TEM para muestras tomadas cada 10 intervalos.

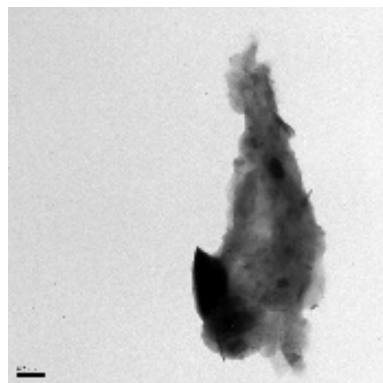
Como se puede observar, los primeros 30 intervalos dan como resultado partículas de mayor tamaño. En el intervalo 40, se obtienen NP dispersos, tal y como se pretende. Aumentar el número de intervalos no proporciona una disminución de tamaño significativa. Por lo tanto, para el PET, el número de intervalos óptimo es de 40.

5.2.4. Optimización del número de intervalos para PP, HDPE, LDPE y PVC.

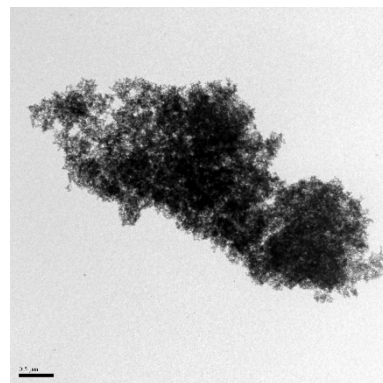
Siguiendo el mismo protocolo que en el caso del PET, se estudia el comportamiento del PP, HDPE, LDPE y PVC. Se mantienen las variables optimizadas previamente (el tipo de molino, el material de las bolas y jarras, y la frecuencia de agitación) y se determina el número de intervalos óptimo en cada caso, ya que se trata de plásticos con características diferentes.

En las Figuras 15, 16, 17 y 18 se muestran las imágenes de TEM para cada uno de los intervalos estudiados. De ellas se concluye lo siguiente:

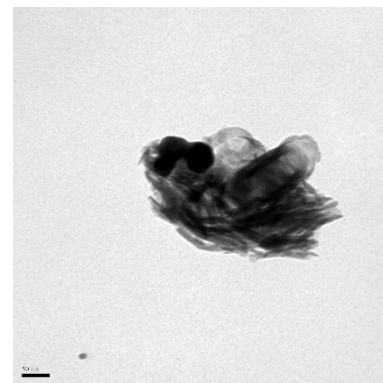
- Para el PP, 20 intervalos son suficientes, ya que aumentar el número de intervalos no reduce significativamente el tamaño, e incluso aparecen aglomerados con tamaños mayores a 1 μm .
- Para el HDPE, el número óptimo es de 50 intervalos, aunque presenta partículas con tamaño mayor a 1 μm . Los siguientes intervalos no eliminan estas partículas más grandes.
- Para el LDPE, el óptimo es 80 intervalos, ya que en este punto se consigue una distribución de tamaños dentro de la definición de NP (todas las partículas inferiores a 1 μm).
- Para el PVC, el número óptimo es de 80 intervalos. En este caso, todos los intervalos estudiados presentan distribuciones de tamaños similares, pero a partir del intervalo 80, los tamaños no varían significativamente.



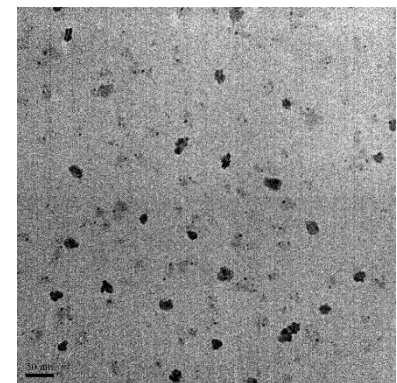
10 intervalos



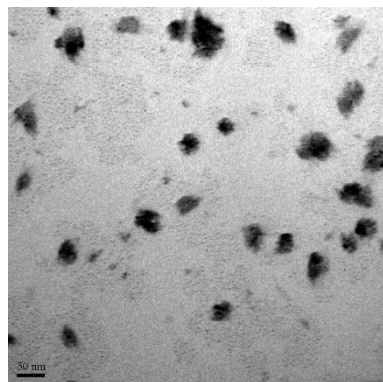
20 intervalos



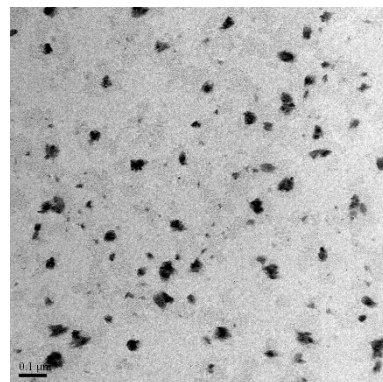
30 intervalos



40 intervalos



50 intervalos



60 intervalos

Figura 14. Imágenes TEM del PET en el molino mezclador

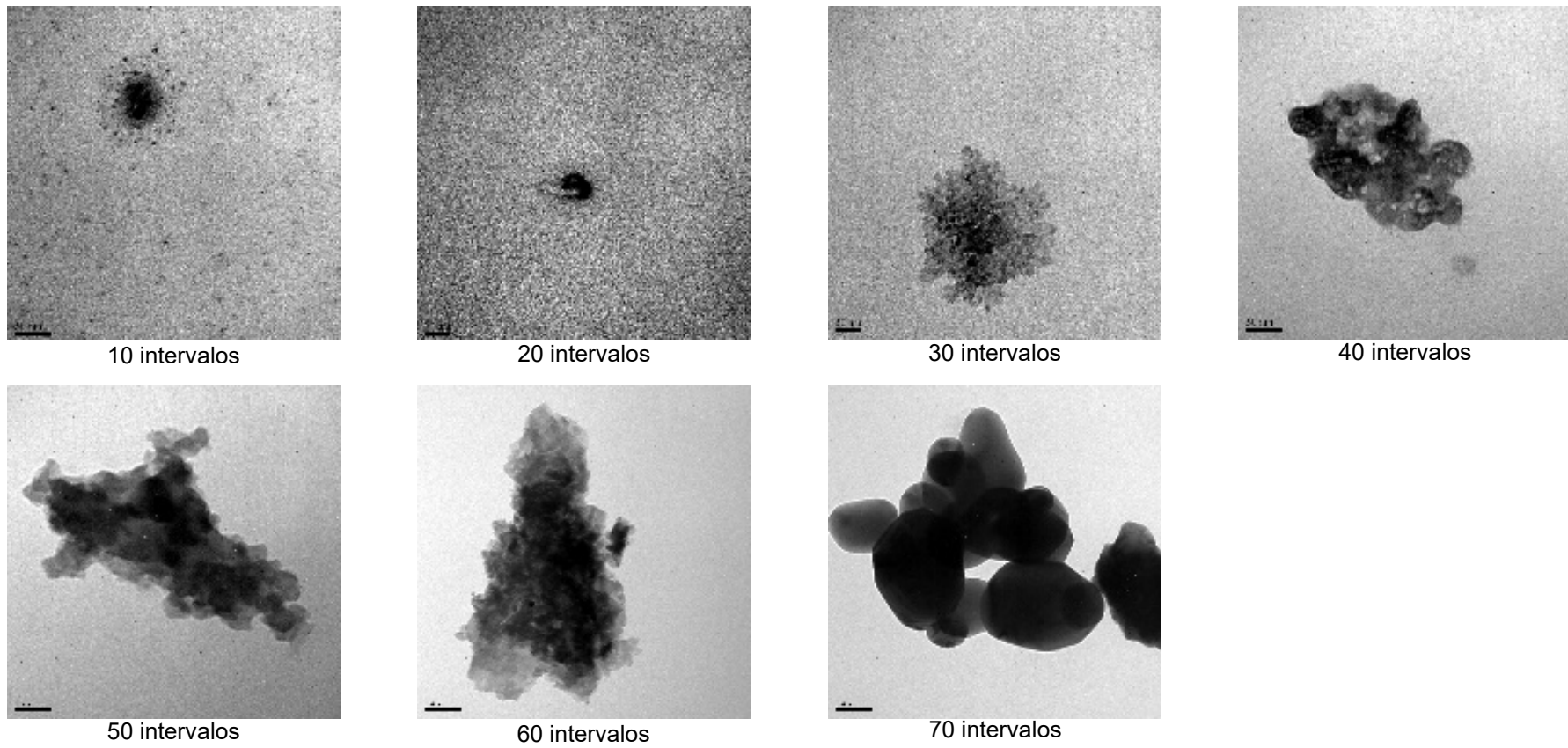
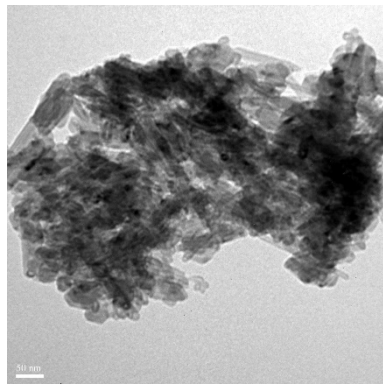
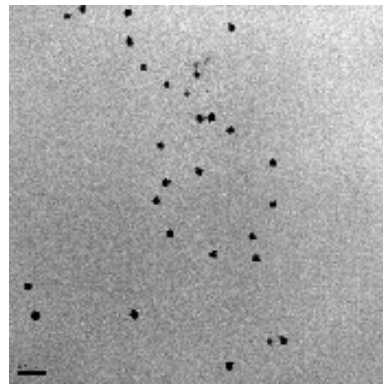


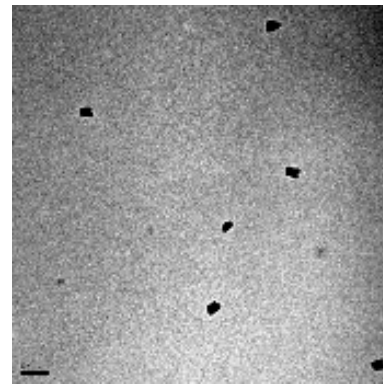
Figura 15. Imágenes TEM del PP en el molino mezclador



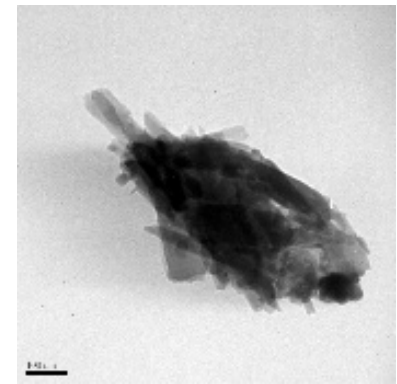
40 intervalos



50 intervalos



60 intervalos



70 intervalos

Figura 16. Imágenes TEM del HDPE en el molino mezclador

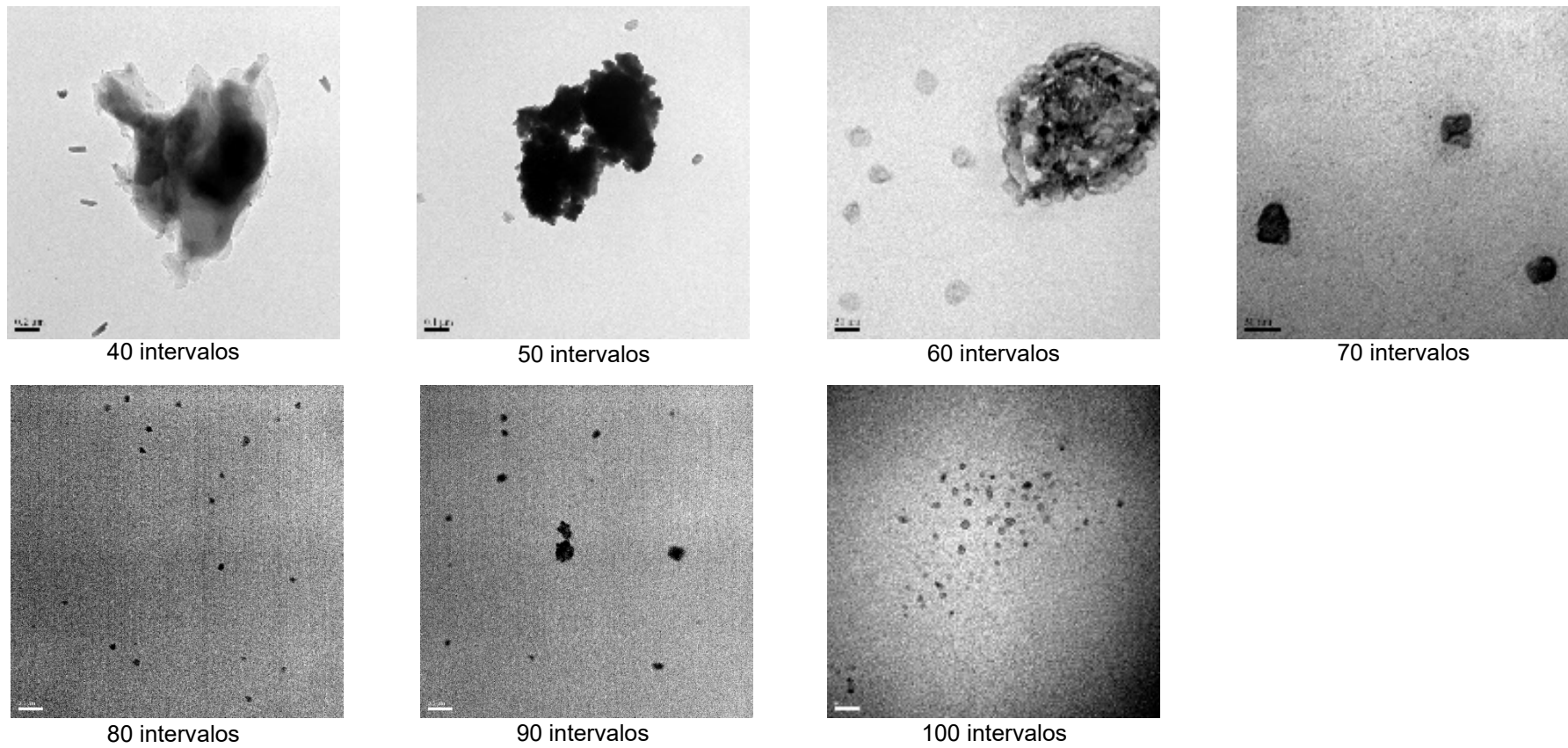
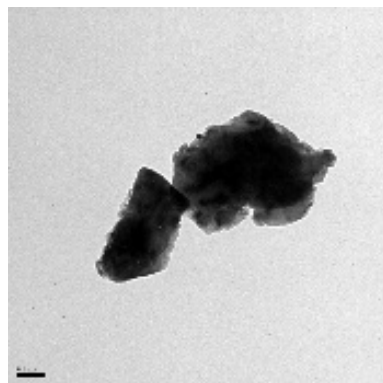
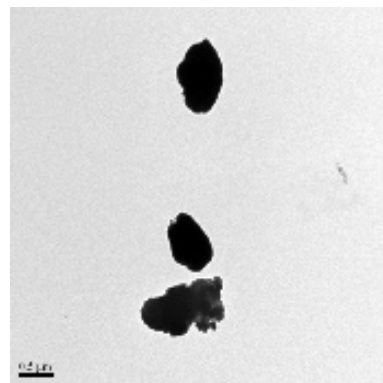


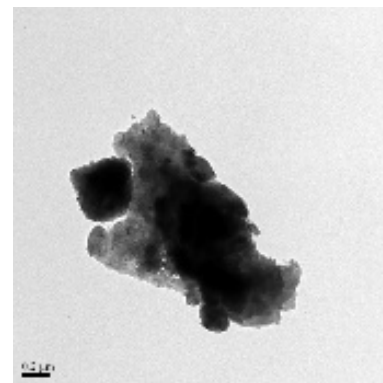
Figura 17. Imágenes TEM del LDPE en el molino mezclador



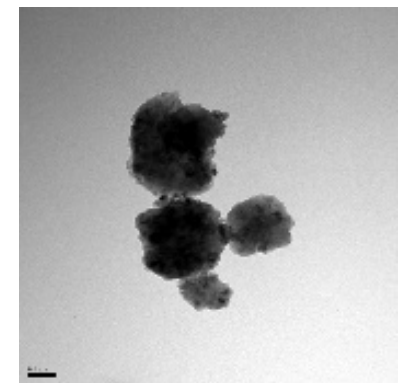
40 intervalos



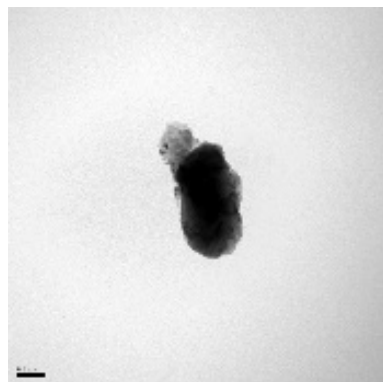
50 intervalos



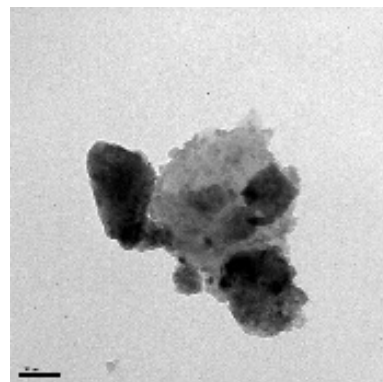
60 intervalos



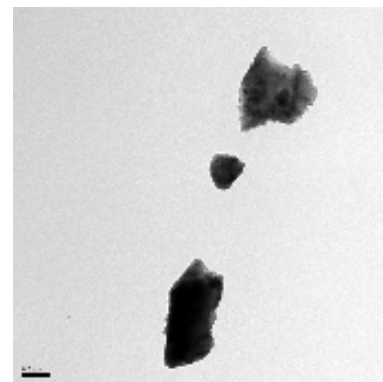
70 intervalos



80 intervalos



90 intervalos



100 intervalos

Figura 18. Imágenes TEM del PVC en el molino mezclador

5.2.5. Distribución de tamaño con DLS

Finalmente, se estudia el tamaño de las partículas generadas en el molino mezclador mediante la técnica DLS.

Tal y como se cita en la *Sección 4.5.3. Dispersión de luz dinámica (DLS)*, las medidas del DLS se llevan a cabo en una disolución del 1% w/v de Tween80 en agua, con el fin de asegurar la correcta dispersión de la muestra y evitar que el equipo mida aglomerados en vez de partículas individuales. En la Figura 19 se aprecia la necesidad de emplear tensioactivos que mantengan los MP y NP en suspensión.

En la Figura 19A, se observa la presencia de aglomerados de PP en la parte superior, mientras que en la Figura 19B, se observan las partículas de plástico dispersas en el tubo de forma más homogénea gracias a la presencia del tensioactivo. Este fenómeno se presenta en todas las muestras, independientemente del tipo de plástico.

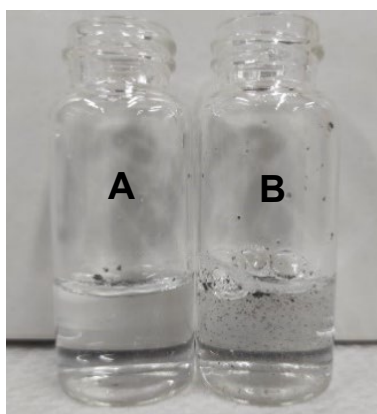


Figura 19. Disolución de MP y NP de PP en agua pura (A) y agua con 1% de Tween80 (B)

Dispersando las concentraciones optimizadas para cada uno de los plásticos y agitando la disolución durante 24 horas, se obtienen los resultados indicados en la Tabla III. En ella se destaca el intervalo óptimo para cada uno de los plásticos.

Como el objetivo es alcanzar la nanoescala, se selecciona como óptimo el número de intervalos que ofrezca mayor cantidad de partículas en este rango de tamaños. La presencia de una distribución de tamaños es positiva, ya que se busca simular las condiciones que se podrían dar en la naturaleza, donde el tamaño de los NP es heterogéneo. Finalmente, se observa que los resultados son coherentes con lo obtenido en las imágenes del TEM.

Tabla III. Distribución de tamaño para cada plástico en una disolución del 1% de Tween80 y después de 24 h de agitación magnética.

<i>Intervalo</i>	PET (0.025% w/v)		PP (0.05% w/v)		HDPE (0.05% w/v)		LDPE (0.05% w/v)		PVC (0.05% w/v)	
	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)
10	10	91.7	10	92,1						
	3810	7.9	223	5,7	-	-	-	-	-	-
	174	0.4	1040	2,2						
20	9	89.7	10	81.1						
	609	8.4	100	17.9	-	-	-	-	-	-
	3522	1.8								
30	10	92.0	11	91.5						
	1796	6.1	120	8.5	-	-	-	-	-	-
	3523	1.9								
40	11	99.3	11	90.0	11	90.3	12	68.8		
	1794	0.7	628	6.8	3293	8.4	630	30.8	578	100
			5004	3.2	1427	1.3	1774	0.4		
50	9	99.4	11	84.6	11	82.4	10	57.4	708	98.3
	1794	0.6	199	15.4	684	16.3	489	40.9	2	1.7
					1726	1.3	1743	1.6		
60	11	99.5	14	90.0	11	90.3	11	69.2	360	92.4
	1814	0.5	645	7.3	2055	5.2	383	30.8	8	7.6
			3354	2.7	3487	4.5				
70			11	84.0	12	85.9	10	79.7	345	84.1
			419	15.3	1286	12.3	271	19.8	6	15.9
			1793	0.7	2888	1.8	1808	0.5		
80	-	-	-	-	-	-	10	63.6	275	90.8
							226	36.4	3	9.2
90	-	-	-	-	-	-	192	59.8	255	85.4
							7	40.2	4	14.6
100	-	-	-	-	-	-	8	59.3	263	85.7
							172	40.7	4	14.3

5.3. DEGRADACIÓN FISICOQUÍMICA

Después del baño y el tiempo de reposo, se observan a simple vista partículas pequeñas disueltas en el medio. En la Figura S3 del Apéndice B se muestran los cinco plásticos en las disoluciones de agua y agua-acetona, donde se pueden apreciar claramente las partículas dispersas. Esto es especialmente notorio en las muestras de PP y PVC, lo cual puede deberse a dos factores. Por un lado, puede ser que tanto el PP como el PVC sean los únicos plásticos que se degraden en estas condiciones. Por otro lado, puede ser debido a que los fragmentos degradados de PET, HDPE y LDPE sean tan pequeños que no se aprecien a simple vista, mientras que el PP y el PVC se degradan en MP de mayor tamaño.

Estas observaciones coinciden con los datos del turbidímetro. Las muestras que ofrecen valores más elevados de NTU son aquellas que contienen PP y PVC, tal y como se muestra en la Figura 20. Sin embargo, no se debe considerar el valor numérico en sí, ya que se trata de plásticos con naturalezas diferentes y el simple hecho de que el PP sea de color negro ya puede aportar un mayor grado de turbidez. Lo destacable en este caso es que con acetona la turbidez es mayor para cada plástico en particular. Esto podría indicar que la presencia de acetona favorece la degradación del plástico o bien que las partículas degradadas se encuentren mayormente dispersas en el medio.

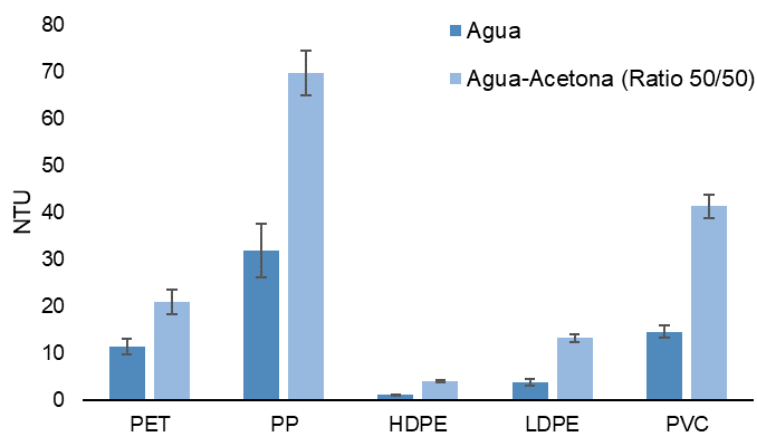


Figura 20. NTU para cada plástico en disolución de agua y agua-acetona (50/50).

Para precisar con mayor profundidad en los resultados, se analizan todas las disoluciones mediante DSC. En la Figura 21 se muestra la temperatura teórica de fusión de cada uno de los plásticos, así como la temperatura de fusión detectada de forma experimental en cada muestra.

Como se puede apreciar, en todos los casos las temperaturas experimentales y teóricas son muy similares. Únicamente en el caso de las muestras con PVC, se observa que las temperaturas experimentales son ligeramente diferentes a la teórica, lo cual puede deberse a la impureza del material de partida. Entre las muestras con y sin acetona, las diferencias no son prácticamente apreciables, lo que indica que la degradación del material es similar usando uno u otro disolvente.

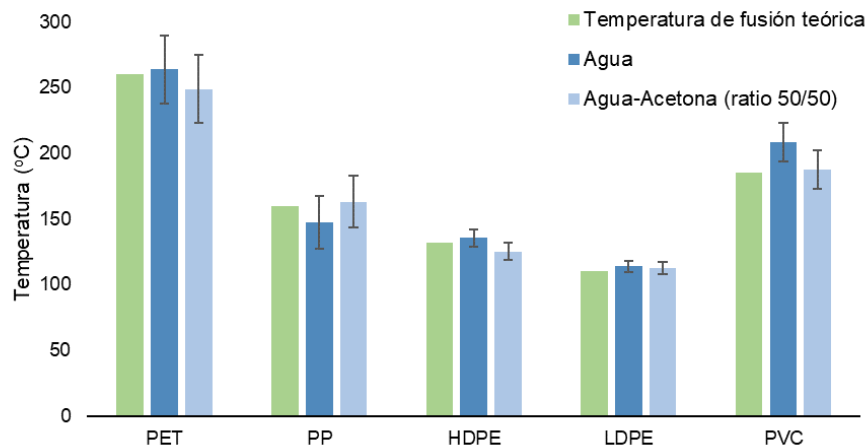


Figura 21. Señal DSC y temperatura de fusión para cada plástico en disolución de agua y agua-acetona (50/50)

Una vez determinada la presencia de plástico en las muestras, se obtiene su concentración mediante el uso de la TGA. Tal y como se ve en la Figura 22, la concentración de MP y NP en la disolución es prácticamente igual tanto con agua como con la disolución de agua-acetona. Destaca el plástico LDPE, donde la concentración es mayor con acetona, y el HDPE, donde la mayor cantidad de plásticos se obtiene solo con agua.

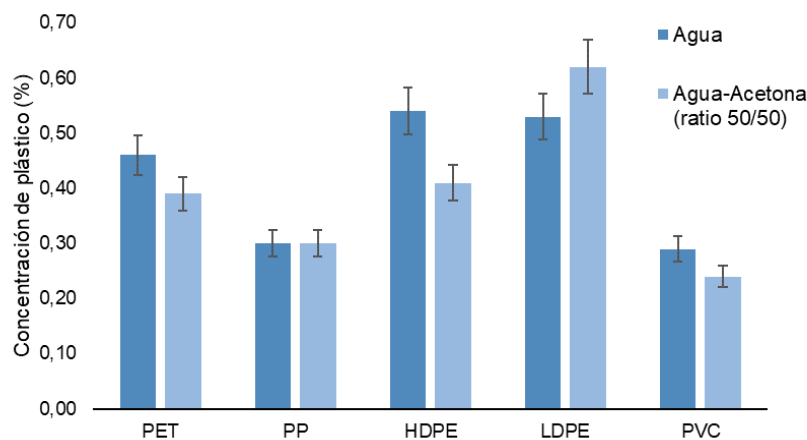


Figura 22. Concentración de plástico en las disoluciones de agua y agua-acetona (50/50) medida mediante la TGA

Esto contradice en cierta medida lo observado mediante el turbidímetro, pero se puede concluir que la TGA aporta resultados más precisos. Esto se debe a que, como se señaló anteriormente, la diferente densidad de los plásticos respecto al agua provoca que precipiten o floten con facilidad. La medición en el turbidímetro se lleva a cabo según el protocolo indicado; sin embargo, el error de medición es elevado. Por lo tanto, se toma el resultado del turbidímetro como una medida preliminar y el de la TGA como resultado final.

Con todo esto, se puede concluir que la adición de acetona no aumenta significativamente la concentración de plástico en el medio. Además, en muestras reales, el ratio agua-disolvente orgánico no es tan elevado como el ensayado, por lo que se descarta el uso de las mezclas agua/acetona para futuros ensayos.

Se determina que solo con agua es posible degradar macropolímeros a MP y NP, obteniendo una concentración media del 0.50% para PET, HDPE y LDPE, y del 0.30% para PP y PVC. Estos valores demuestran que la naturaleza del plástico afecta su degradación. Los resultados obtenidos concuerdan con las propiedades de cada tipo de plástico. El PP presenta mayor resistencia a altas temperaturas y a disolventes químicos, al igual que el PVC. Por su parte, el polietileno y sus derivados (PET, HDPE y LDPE) son plásticos más flexibles y menos duraderos en el tiempo (por eso se emplean en productos de un solo uso).

Es importante mencionar que el plástico no se disuelve en el agua, sino que forma suspensiones, por lo que es vital tomar muestras representativas para los experimentos analíticos debido a su heterogeneidad. Este paso es uno de los mayores retos del estudio de los MP y NP.

Para determinar el tamaño medio de partícula, se sigue el protocolo descrito en la Sección 4.5.3, Dispersión de Luz Dinámica (DLS). Analizando los tamaños obtenidos, se observa que son muy similares en cualquiera de los experimentos realizados para cada plástico. Sin embargo, con una relación 50/50 y 24 horas de agitación, el correlograma obtenido muestra una mayor estabilidad de las partículas en suspensión, aumentando la precisión de las medidas. Por lo tanto, se seleccionan estas condiciones como óptimas. En la Tabla IV se muestra el tamaño de partícula obtenido para uno de los plásticos y la intensidad de señal de cada pico.

Tabla IV. Distribución de tamaños para las disoluciones de plástico con una relación 50/50 de Tween80 y 24h de agitación

Tipo de plástico	Pico 1		Pico 2	
	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)	Tamaño de partícula (nm)	Intensidad de señal (%)
PET	265	85.1	6	14.9
PP	337	100.0	0	0.0
PVC	361	87.9	7	12.1
LDPE	10	78.4	184	21.6
HDPE	173	79.9	10	17.2

Como se puede observar, los tamaños obtenidos son mayores que en el caso de la degradación física con molinos. Aun así, todas las partículas tienen un tamaño dentro de la definición de NP, que es lo que se pretende obtener.

5.4. ELIMINACIÓN DE MP Y NP

5.4.1. Extracción mediante agentes químicos hidrofóbicos

- **Aceites**

En primer lugar, se estudia el comportamiento de los tres aceites seleccionados. En la Figura 23 se muestra que al añadirlos al agua en ausencia de microplásticos (MP) y nanoplasticos (NP), se generan dos fases perfectamente diferenciadas. El aceite de soja tiene una densidad menor que el agua, por lo que flota, mientras que el eugenol y el aceite de canela precipitan. En el caso de estos últimos, se aprecia un pequeño anillo de aceite en la parte superior, y la disolución de eugenol presenta un ligero tono amarillento.

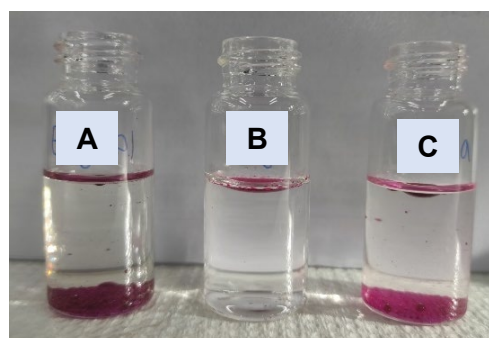


Figura 23. Disolución al 1% de Eugenol (A), aceite de soja (B) y aceite de canela (C) en agua en ausencia de MP

Una vez transcurrido el tiempo de agitación de las muestras, se pueden extraer una serie de observaciones. En el caso del aceite de soja, las disoluciones que presentan mayor turbidez son las que contienen PP y PVC. Los plásticos de la familia del PE se pueden apreciar adheridos a la capa de aceite. El aceite de canela da lugar a unas disoluciones poco turbias a simple vista en todos los casos. Además, las gotas de aceite se precipitan en mayor medida que en el caso anterior, lo que facilita la posterior separación del agua. Por último, el eugenol también se aprecia prácticamente precipitado, a excepción del caso del PVC, donde se

pueden ver las gotas de aceite y las partículas de plástico en el medio acuoso. La Tabla S.I del Apéndice B muestra el aspecto de cada una de las disoluciones en este punto.

- **Tensioactivos**

Las disoluciones en blanco para ambos tensioactivos se muestran en la Figura 24. Como se puede apreciar, el Span20 forma una capa densa en el fondo, mientras que el Span60 precipita en forma de pequeñas bolas. Transcurrido el tiempo de agitación, las disoluciones se encuentran turbias, por lo que es necesario dejarlas reposar durante 1 hora. El aspecto final se muestra en la Tabla S.II del Apéndice B. En el caso del Span20, todas las disoluciones siguen turbias después de 1 hora de reposo, mientras que con el Span60 se aprecia una mejor separación de las fases. Por lo tanto, se puede concluir que el Span60 favorece el arrastre de los MP y NP hacia una fase distinta a la del agua.

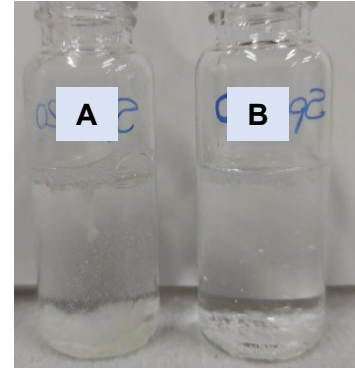


Figura 24. Disolución al 1% de Span20 (A) y Span60 (B) en agua en ausencia de MP

- **Quitosano**

Los quitosanos CH1 y CH2 precipitan inmediatamente al contacto con el agua, dejando una pequeña capa en la parte superior y una tonalidad amarillenta en la disolución. Los quitosanos CH3, CH4 y CH5 también precipitan y forman una pequeña capa en la superficie que incrementa su espesor cuanto mayor es la viscosidad del quitosano (en el caso del CH3, casi no se aprecia dicha capa). Las disoluciones de los cinco blancos se muestran en la Figura 25.

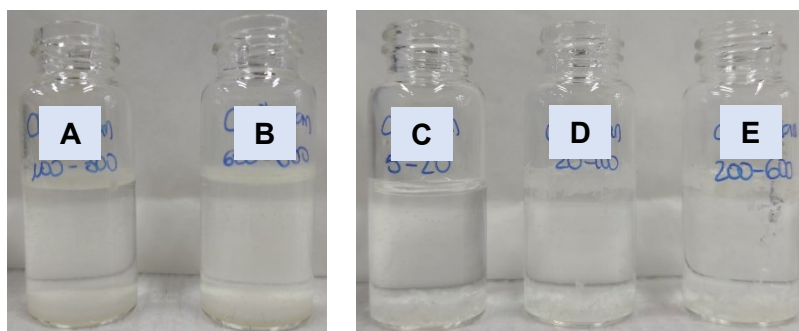


Figura 25. Disolución al 1% de CH1 (A), CH2 (B), CH3(C), CH4 (D) y CH5 (E) en agua en ausencia de MP

Al igual que en el caso de los tensioactivos, una vez transcurrido el tiempo de agitación, las disoluciones resultan turbias, por lo que se dejan reposar. En las Tablas S.III y S.IV del

Apéndice B se muestra el aspecto final de cada una de las disoluciones después del tiempo de reposo.

En el caso del CH1, se aprecia una separación de fases muy clara. Sin embargo, para los plásticos PP y HDPE, el medio acuoso presenta partículas en suspensión, lo que significa que estos MP no se han adherido correctamente al quitosano. El quitosano CH2 presenta la formación de dos capas al igual que el CH1, pero en este caso, el medio acuoso presenta una menor concentración de partículas en suspensión. Se observan aglomeraciones de quitosano en las paredes, lo que podría complicar su posterior retirada del medio.

En cuanto al CH3, consigue precipitar todos los plásticos, y las disoluciones se aprecian claras y limpias en todos los casos. El CH4 también precipita en su mayoría, pero deja una pequeña capa en la parte superior que puede arrastrar algunas partículas de plástico con ella. Por último, el CH5 presenta un comportamiento muy similar al CH4. Para todos los plásticos, se forma una capa superficial (de mayor espesor que en el caso del CH4) y una capa en el fondo.

- **Eficacia de eliminación**

En la Tabla V se recogen las eficacias de eliminación determinadas para cada uno de los casos estudiados. Estos cálculos se realizan empleando la Ec. 1.

Tabla V. Eficacias de eliminación (%) de cada compuesto hidrofóbico

	Eficacia de eliminación de MP y NP (%)				
	PET	PP	PVC	HDPE	LDPE
<i>Aceite de soja</i>	30.4	20.0	10.3	57.4	43.4
<i>Aceite de canela</i>	69.6	56.7	58.6	79.6	73.6
<i>Eugenol</i>	52.2	63.3	17.2	81.5	67.9
<i>Span20</i>	10.9	3.3	0.0	26.4	0.0
<i>Span60</i>	69.6	23.3	58.6	75.9	71.7
<i>CH1</i>	71.7	0.0	65.5	0.0	39.6
<i>CH2</i>	69.6	26.7	31.0	7.4	26.4
<i>CH3</i>	69.6	36.7	34.5	14.8	24.5
<i>CH4</i>	65.2	10.0	6.9	38.9	35.8
<i>CH5</i>	58.7	20.0	17.2	1.9	54.7

Ante estos valores, se puede concluir que los compuestos hidrofóbicos de naturaleza oleosa permiten una mejor eliminación de los MP y NP del medio, con eficacias de eliminación

superiores al 50%, especialmente en el caso del aceite de canela. Los tensioactivos de la familia del Span presentan diferencias muy notables: el Span20 prácticamente no retiene MP y NP, mientras que el Span60 ofrece eficacias de retención medias/altas. Esto puede deberse a la diferencia en el Equilibrio Hidrofílico-Lipofílico (HLB) que presentan los dos compuestos. El HLB del Span20 es mayor, lo que le confiere propiedades de humectación, mientras que el menor HLB del Span60 favorece la formación de emulsiones que ayudan a retener los MP y NP.

En el caso de los distintos tipos de quitosano, el porcentaje de eliminación varía, pero se puede determinar que un mayor peso molecular y una menor viscosidad resultan más efectivos. De todas formas, es importante destacar que cada tipo de MP y NP tiene una composición química y unas propiedades diferentes, lo que provoca que sea más afín a un compuesto hidrofóbico u otro

5.4.2. Extracción mediante nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas sintetizadas en el ISEP se analizan en el SEM (Figura 26) para comprobar que efectivamente su forma y tamaño coinciden con lo publicado por Fernandes *et al.* (2018).

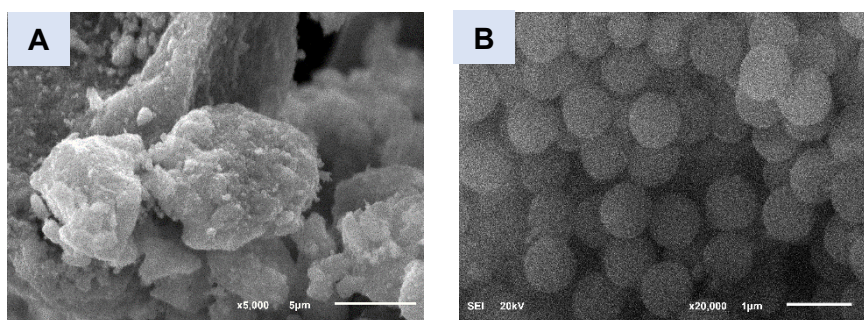


Figura 26. Imagen SEM para las nanopartículas magnéticas PM1 (A) y PM3 (B)

Con el objetivo de determinar si el número de capas de las nanopartículas magnéticas afecta al rendimiento final, se lleva a cabo el experimento con 1 g/L de PM1 y PM3 en presencia de PET, PVC y HDPE. Se seleccionan estos plásticos debido a sus diferentes naturalezas, propiedades y tamaños, lo que permite establecer una comparación entre los dos tipos de nanopartículas. Los tamaños de los MP y NP para los intervalos óptimos se muestran previamente en la Tabla III.

En la Figura 27, se puede apreciar claramente que las PM1 ofrecen una eficacia de eliminación muy baja (determinada con la Ec. 2). Por lo tanto, se puede concluir que no es el tamaño de las nanopartículas lo relevante, sino la naturaleza de las capas. El hecho de

agregar capas de silicato de etilo y oxona facilita la interacción con el plástico, mientras que el hierro de la capa interior permite la magnetización.

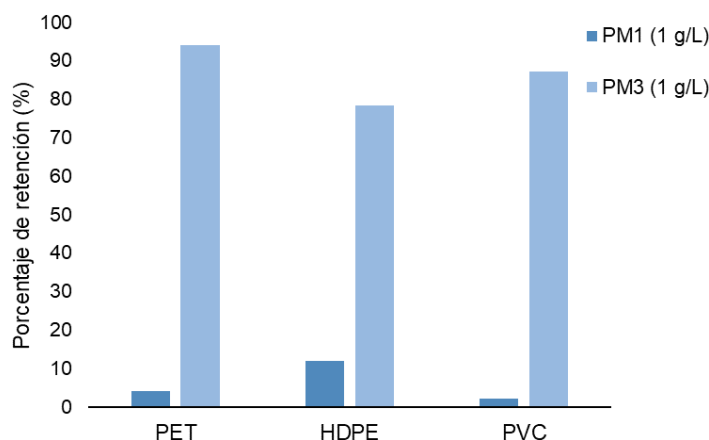


Figura 27. Porcentaje de retención para las PM1 y PM3 con concentración 1 g/L

Además, el porcentaje de MP/NP en el filtro (Ecuación 3) supera el 85% al emplear PM1, lo que indica pérdidas notables. Sin embargo, en el caso de PM3, el porcentaje de MP/NP en el filtro es inferior al 6% en todos los casos.

A continuación, se estudia la influencia de la concentración de nanopartículas magnéticas en el medio, variando entre 0.5 y 1 g/L con la PM3. La Figura 28 muestra el porcentaje de MP/NP adherido a las nanopartículas para los tres plásticos ya estudiados previamente. Como se puede apreciar, el cambio no es notorio, pero sí se observa una mejoría en la retención de MP y NP cuando la concentración de nanopartículas es igual a la de plástico (1 g/L). En cuanto al porcentaje de MP/NP en el filtro, este es aproximadamente del 10% para la concentración de 0.5 g/L, mientras que para 1 g/L era inferior al 6%.

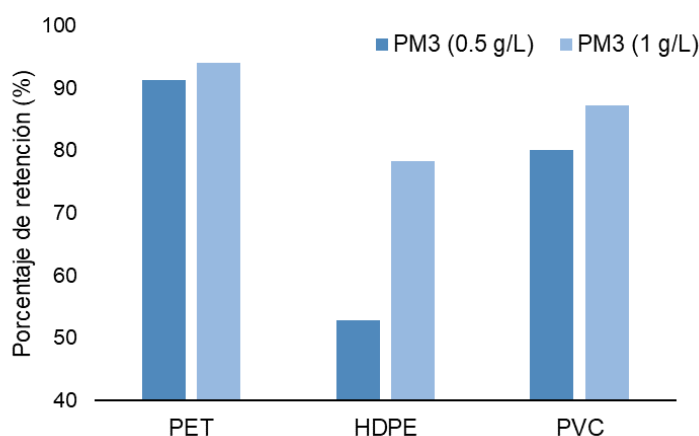


Figura 28. Porcentaje de retención de plástico con PM3 a concentración 0.5 y 1 g/L

Finalmente, se estudia si el tamaño del plástico influye en la interacción con las nanopartículas. Para ello, se emplea PVC de 40 intervalos, con un tamaño medio de 578 nm

(siendo el óptimo 80 intervalos, correspondiente a un tamaño general de 275 nm). También se estudia HDPE de 70 intervalos, con un tamaño entre 10 y 278 nm, siendo 50 el número óptimo (entre 10 y 489 nm). En la Figura 29 se muestran los resultados obtenidos empleando PM3 con una concentración de 1 g/L.

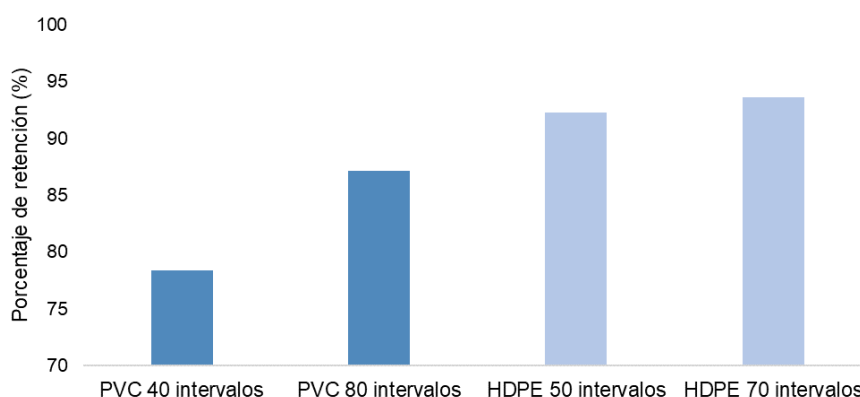


Figura 29. Porcentaje de retención de plástico variando su tamaño (PM3, 1 g/L)

Como se puede apreciar, en ambos tipos de plástico, cuanto menor es el tamaño de los MP/NP (mayor número de intervalos), mayor es el porcentaje de partículas magnetizadas. En el caso del HDPE, no se aprecia prácticamente diferencia porque el tamaño entre el número de intervalos óptimo y los siguientes es muy similar.

En la Tabla VI se recoge el porcentaje de retención para cada uno de los plásticos en su tamaño óptimo y en las mejores condiciones estudiadas: PM3 en una concentración de 1 g/L. Además, se muestra el porcentaje de MP/NP no magnetizados, y se puede apreciar que es muy inferior al de los que sí se han magnetizado.

Tabla VI. Porcentaje de plástico retenido y no retenido en las condiciones óptimas

	Porcentaje retenido (%)	Porcentaje no retenido (%)
PET	94.1	5.8
PP	92.4	2.4
HDPE	92.3	1.0
LDPE	96.0	3.0
PVC	87.2	4.9

Estos porcentajes son similares o incluso superiores a los encontrados en la bibliografía (Grbic *et al.*, 2019; Surette *et al.*, 2023). Aunque no se realizaron duplicados debido a la limitación de tiempo, las eficacias de eliminación alcanzadas permiten concluir que se trata de una técnica prometedora.

En la Figura 30 se muestran las imágenes de SEM para los experimentos de la Tabla VI. Comparándolas con la Figura 26, se puede apreciar cómo los MP y NP se encuentran adheridos a las nanopartículas magnéticas, lo que permitió que fueran retenidos y retirados del agua. En la Figura S4 del Apéndice B se muestran las imágenes de SEM correspondientes a los experimentos con PM1, y se puede ver que no hay diferencia con la Figura 26, lo que evidencia la no efectividad de este tipo de nanopartícula magnética.

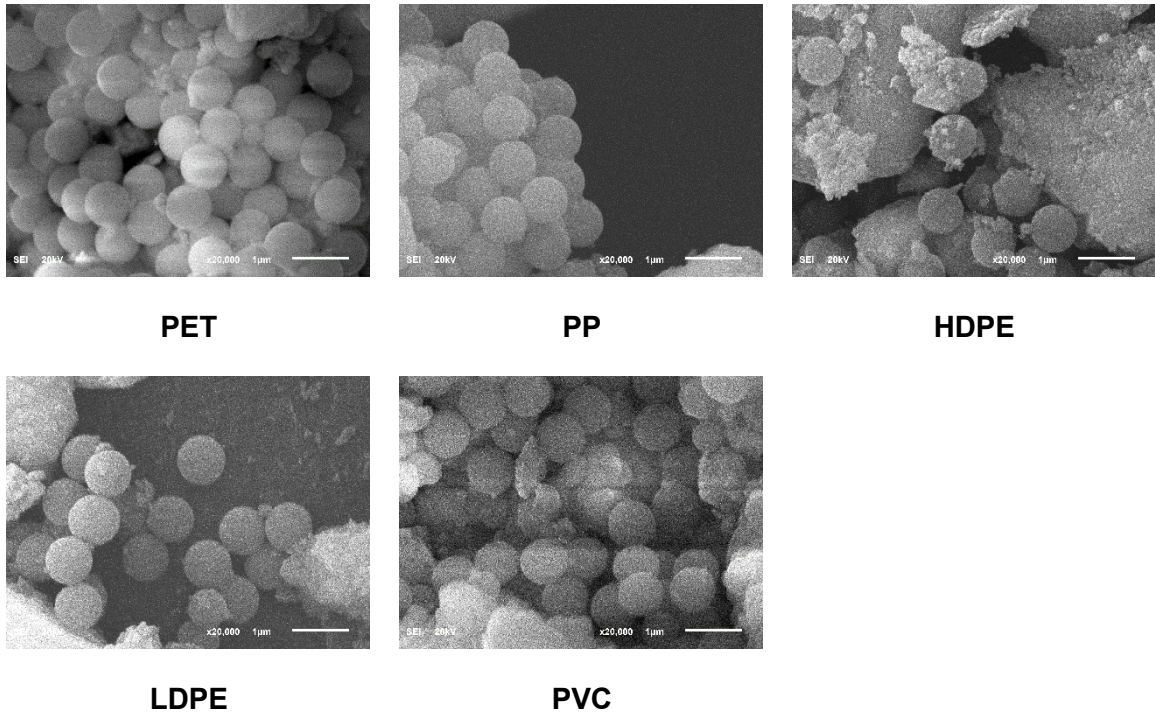


Figura 30. Imágenes de SEM para las condiciones óptimas (PM3, 1 g/L)

A la hora de retener las nanopartículas magnéticas con los MP y NP magnetizados, se producen pérdidas y parte de ellos termina en el filtro. En la Figura 31 se muestran las imágenes de los filtros correspondientes a los cinco plásticos tratados en las condiciones óptimas (PM3 y 1 g/L). Se puede apreciar que hay algunas partículas de plástico no magnetizadas y también nanopartículas magnéticas que fueron arrastradas y no retenidas. Sin embargo, estas pérdidas son asumibles, especialmente comparándolas con el uso de la PM1, donde la mayoría de los MP y NP no fueron magnetizados y terminaron en el filtro.

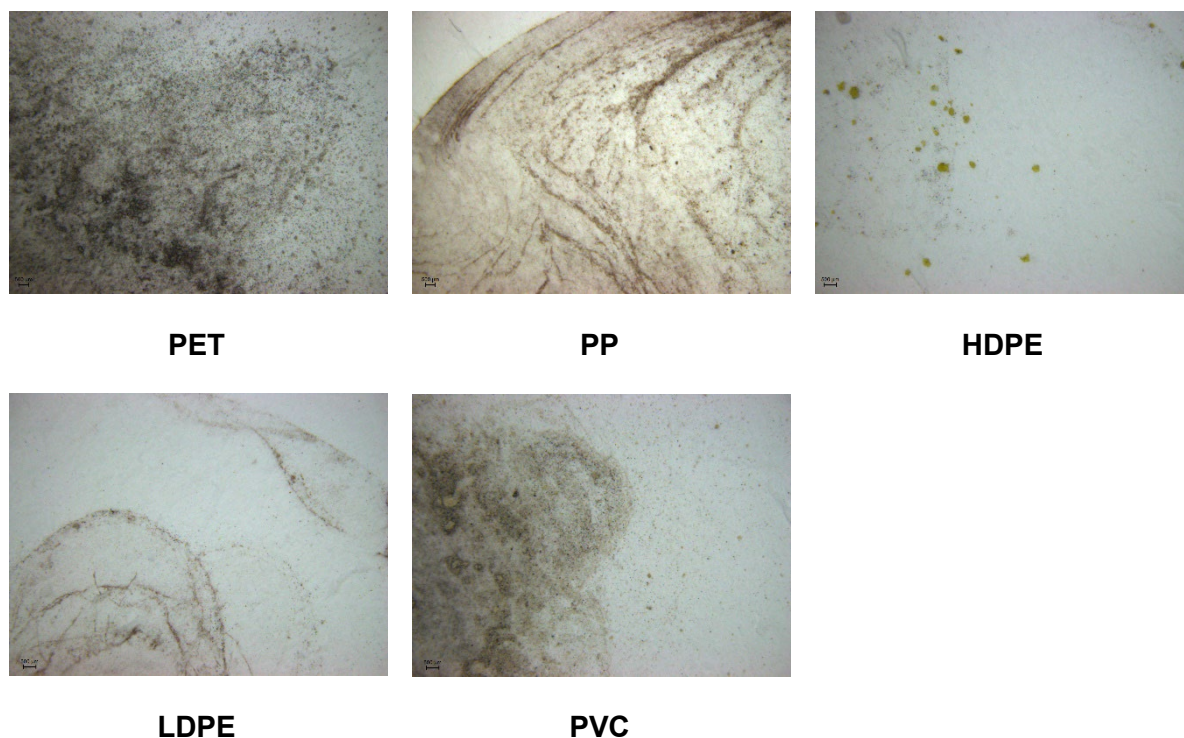


Figura 31. Imágenes del estereomicroscopio para los filtros con los MP y NP no magnetizados en las condiciones óptimas (PM3, 1 g/L)

En la Figura S5 del Apéndice B se muestran las imágenes de los filtros para los tres plásticos tratados con las PM1, y se puede ver cómo los MP y NP no fueron retenidos por las PM1. De hecho, una parte de las PM1 también es arrastrada al filtro junto con los MP y NP. Esto refuerza lo concluido previamente con los cálculos y demuestra que las PM1 no tienen capacidad suficiente de interacción con el plástico y no consiguen retener los MP y NP cuando se hacen pasar por el sistema de imanes.

Por su parte, queda comprobado que las PM3 tienen la capacidad de magnetizar los distintos tipos de MP y NP, consiguiendo retirarlos del agua en un elevado porcentaje. Por lo tanto, se trata de una técnica que presenta resultados muy prometedores, pero que necesita un estudio exhaustivo en muestras reales para comprobar si la presencia de otros contaminantes interfiere en el resultado final.

6. CONCLUSIONES

Tras la revisión bibliográfica acerca de la problemática de los MP y NP y el estudio de nuevos métodos de obtención y eliminación de estas partículas de los medios acuosos, se puede concluir lo siguiente:

Impacto ambiental de los plásticos: La presencia de grandes cantidades de plástico en el medio supone un problema ambiental significativo, ya que estos se degradan en pequeñas partículas que pueden entrar en la cadena trófica, representando un riesgo para la salud. Actualmente, no se han desarrollado metodologías estándar para la detección, caracterización y eliminación de los MP y NP, pero es urgente hacerlo debido a la creciente acumulación de plástico en el medio ambiente.

Degradación física mediante mecanoquímica: La degradación física basada en la mecanoquímica permite obtener partículas del orden de hasta 10 nm para los plásticos PET, PP, HDPE y LDPE. En el caso del PVC, el tamaño medio alcanzado es de 270 nm. Esto se ha conseguido utilizando un molino mezclador de bolas de óxido de circonio con agitación a 30 Hz y optimizando el tiempo de molienda para cada tipo de plástico. Este método es apropiado para la generación de NP a partir de macropásticos, independientemente de su naturaleza, sin necesidad de reactivos adicionales, reduciendo los costes de postratamiento de las muestras y su contaminación. Este avance facilita el estudio del comportamiento de los NP en el agua mediante la simulación de aguas sintéticas para su estudio en laboratorio.

Degradación fisicoquímica: La degradación fisicoquímica confirma la generación de MP y NP de forma espontánea al poner plásticos de mayor tamaño en contacto con agua a temperatura media/alta. Los tamaños de partícula alcanzados (entre 150 y 350 nm) son mayores que en el caso de una degradación física, excepto para el LDPE, que alcanza partículas de 10 nm. Se ha demostrado que no es necesario un medio con disolventes orgánicos para degradar el plástico; es suficiente solo con agua a temperatura media/alta. Esto evidencia la necesidad de buscar nuevos materiales que reduzcan la formación de micro y nanopartículas durante su vida útil para así reducir la contaminación de alimentos y aguas.

Métodos de eliminación mediante agentes hidrofóbicos: Entre los nuevos métodos para la eliminación de MP y NP destaca el uso de agentes hidrofóbicos para aglomerar y/o encapsular MP y NP. Se estudian diferentes compuestos hidrofóbicos, pero destaca el comportamiento de los aceites de origen natural, con eficacias de eliminación superiores al 50% en casi todos los casos, al igual que el Span60. Los distintos tipos de quitosano presentan eficacias de eliminación variables dependiendo de sus características, siendo los de mayor peso molecular y menor viscosidad los más efectivos. La naturaleza del plástico afecta enormemente la capacidad de los agentes hidrofóbicos para adherirlo y retirarlo del agua. Por lo tanto, es necesario profundizar en el estudio de esta técnica para encontrar un agente

químico hidrofóbico que sea afín a todo tipo de plásticos, además de optimizar más exhaustivamente el protocolo.

Extracción mediante nanopartículas magnéticas: La extracción de MP y NP mediante la adición de nanopartículas magnéticas se presenta como una alternativa prometedora debido a las altas eficacias de eliminación obtenidas. Se logra un porcentaje de retención superior al 85% cuando se emplean nanopartículas magnéticas de hierro recubiertas con silicato de etilo y oxona en una concentración igual a la de MP y NP. Esta técnica es sencilla y necesita un estudio más profundo para determinar si la presencia de otros contaminantes afecta a los resultados, pero representa un buen punto de partida.

Una vez terminado el trabajo de investigación, se proponen una serie de pasos a seguir, como la búsqueda de diferentes técnicas analíticas que permitan la detección y cuantificación de los MP y NP en medios acuosos (destaca en este ámbito la Py-GC/MS). Además, se continuará en la búsqueda de agentes químicos hidrofóbicos más naturales y con mayor afinidad a los distintos tipos de plásticos. Finalmente, se profundizará en la optimización de los métodos de eliminación desarrollados.

Para finalizar, se hace hincapié en que la contaminación debida a los MP y NP es un problema medioambiental y de salud humana que se encuentra a la orden del día y que no es sencillo de abordar debido a la gran variedad y cantidad de plásticos que se emplean diariamente. La búsqueda de un tratamiento eficaz para retirar estas partículas del agua es un reto para la investigación, ya que cada tipo de plástico se comporta de manera particular, dificultando enormemente el proceso. Por lo tanto, las investigaciones llevadas a cabo en laboratorio con aguas modelos sintéticas son vitales para arrojar luz a esta problemática de carácter global.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, S., Allen, D., Karbalaei, S., Maselli, V. y Walker, T.R., 2022. Micro(nano)plastics sources, fate, and effects: What we know after ten years of research. *Journal of Hazardous Materials Advances* [en línea], vol. 6, DOI 10.1016/j.hazadv.2022.100057.
- Amrute, A.P., De Bellis, J., Felderhoff, M. y Schüth, F. 2021. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials in Chemistry - A *European Journal* [en línea], vol. 27, no. 23, DOI 10.1002/chem.202004583.
- Aranaz, I., Alcántara, A.R., Civera, M.C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A. y Acosta, N., 2021. Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers* [en línea], vol. 13, no. 19, ISSN 2073-4360. DOI 10.3390/polym13193256.
- Aslam, S., Khurram, A., Hussain, R., Qadir, A. y Ahmad, S.R., 2023. Sources, distribution, and incipient threats of polymeric microplastic released from food storage plastic materials. *Environmental Monitoring Ass* [en línea], vol. 195, no. 6, DOI 10.1007/s10661-023-11242-5.
- Astner, A.F., Hayes, D.G., O'Neill, H., Evans, B.R., Pingali, S.V., Urban, V.S. y Young, T.M., 2019. Mechanical formation of micro- and nano-plastic materials for environmental studies in agricultural ecosystems. *Science of the Total Environment* [en línea], vol. 685, DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.06.241.
- Balakrishnan, G., Déniel, M., Nicolai, T., Chassenieux, C. y Lagarde, F., 2019. Towards more realistic reference microplastics and nanoplastics: preparation of polyethylene micro/nanoparticles with a biosurfactant. *Environmental Science: Nano* [en línea], vol. 6, no. 1, DOI 10.1039/C8EN01005F.
- Bhat, M.A., Gedik, K. y Gaga, E.O., 2023. Atmospheric micro (nano) plastics: future growing concerns for human health. *Air quality, atmosphere, & health* [en línea], vol. 16, no. 2, ISSN 1873-9318. DOI 10.1007/s11869-022-01272-2.
- Briggs, H., 2018. La preocupante velocidad a la que está creciendo la gran isla de basura del Pacífico que ya tiene tres veces el tamaño de Francia. BBC News Mundo [en línea]. Disponible en: <https://www.bbc.com/mundo/noticias-43515386>.
- Cai, L., Hu, L., Shi, H., Ye, J., Zhang, Y. y Kim, H., 2018. Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics. *Chemosphere* [en línea], vol. 197, DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.01.052.
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L. y Suh, S., 2020. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [en línea], vol. 8, no. 9, DOI 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- Chen, C.S., Le, C., Chiu, M.H. y Chin, W.C., 2018. The impact of nanoplastics on marine dissolved organic matter assembly. *The Science of the Total Environment* [en línea], vol. 634, DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.03.269.
- Cincinelli, A., Martellini, T., Guerranti, C., Scopetani, C., Chelazzi, D. y Giarrizzo, T., 2019. A potpourri of microplastics in the sea surface and water column of the Mediterranean Sea. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [en línea], vol. 110, DOI 10.1016/j.trac.2018.10.026.

- Correia Prata, J., Da Costa, J.P., Duarte, A.C. y Rocha-Santos, T., 2019. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry* [en línea], vol. 110, DOI 10.1016/j.trac.2018.10.029.
- Coyle, R., Hardiman, G. y O'Driscoll, K., 2020. Microplastics in the marine environment: A review of their sources, distribution processes, uptake and exchange in ecosystem. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* [en línea], vol. 2, DOI 10.1016/j.cscee.2020.100010.
- Crawford, D.E., Miskimmin, C.K.G, Alba, 2017. Organic synthesis by Twin Screw Extrusion (TSE): Continuous, scalable and solvent-free. *Green Chemistry* [en línea], vol. 19, no. 6, DOI 10.1039/C6GC03413F.
- Davis, D.A., Hamilton, A., Yang, J., Cremer, L.D., Van Gough, D., Potisek, S.L., Ong, P.V., Braun, P.V., Martínez, T.J., White, S.R., Moore, J.S. y Sottos, N.R., 2009. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature* [en línea], vol. 459 (7243), DOI 10.1038/nature07970.
- El Hadri, H., Gigault, J., Maxit, B., Grassl, B. y Reynaud, S., 2020. Nanoplastic from mechanically degraded primary and secondary microplastics for environmental assessments. *NanoImpact* [en línea], vol. 17, DOI 10.1016/j.impact.2019.100206.
- Fernandes, V.C., Freitas, M., Pacheco, J.P.G., Oliveira, J.M., Fernandes-Domingues, V. y Delerue-Matos, C., 2018. Magnetic dispersive micro solid-phase extraction and gas chromatography determination of organophosphorus pesticides in strawberries. *Journal of chromatography* [en línea], vol. 1566, ISSN 0021-9673. DOI 10.1016/j.chroma.2018.06.045.
- Fernández Reynes, J., Isoni, V. y García, F., 2023. Tinkering with Mechanochemical Tools for Scale Up. *Angewandte Chemie Edición Internacional* [en línea], vol. 62(44): e202300819, DOI 10.1002/anie.202300819.
- Fernández Reynes, J. y García, F., 2023. Temperature-Controlled Mechanochemistry Unlocks the Nickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura-Type Coupling of Aryl Sulfamates at Different Scales. *Angewandte Chemie Edición Internacional* [en línea], vol. 62(2): e202215094, DOI 10.1002/anie.202215094.
- Friščić, T., Reid, D.G., Halasz, I., Stein, R.S., Dinnerbier, R.E. y Duer, M.J., 2010. Ion- and liquid-assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating. *Angewandte Chemie Edición Internacional* [en línea], vol. 49, no. 4, DOI 10.1002/anie.200906583.
- Gao, Y. y Liu, Y., 2022. Removal of microplastics by coagulation treatment in waters and prospect of recycling of separated microplastics: A mini-review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [en línea], vol. 10, no. 5, DOI 10.1016/j.jece.2022.108197.
- Geyer, R., Jambeck, J.R. y Lavender Law, K., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances* [en línea], vol. 3, no. 7, DOI 10.1126/sciadv.1700782.

- González, V.J., Rodríguez, A.M., Payo, I. y Vázquez, E., 2020. Mechanochemical preparation of piezoelectric nanomaterials: BN, MoS₂ and WS₂ 2D materials and their glycine-cocrystals. *Nanoscale Horizons* [en línea], vol. 5, no. 2, DOI 10.1039/C9NH00494G.
- Gourmelon, G., 2015. Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. Common Dreams [en línea]. Disponible en: <https://www.commondreams.org/newswire/2015/01/28/global-plastic-production-rises-recycling-lags>.
- Grbic, J., Nguyen, B., Guo, E., You, J.B., Sinton, D. y Rochman, C.M., 2019. Magnetic extraction of microplastics from environmental samples. *Environmental science & technology letters* [en línea], vol. 6, no. 2, ISSN 2328-8930. DOI 10.1021/acs.estlett.8b00671.
- Liu, G., Wang, J., Wang, M., Ying, R., Li, X., Hu, Z. y Zhang, Y., 2022. Disposable plastic materials release microplastics and harmful substances in hot water. *Science of the Total Environment* [en línea], vol. 818, DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.151685.
- Hernandez, L.M., Xu, E.G., Larsson, H.C.E., Tahara, R., Maisuria, V.B. y Tufenkji, N., 2019. Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea. *Environmental Science & Technology* [en línea], vol. 53, no. 21, DOI 10.1021/acs.est.9b02540.
- Hoseini, M. y Bond, T., 2022. Predicting the global environmental distribution of plastic polymers. *Environmental Pollution* [en línea], vol. 300, DOI 10.1016/j.envpol.2022.118966.
- IUCN: International Union For Conservation Of Nature. Marine plastic pollution [en línea], 2021. Disponible en: <https://www.iucn.org/resources/issues-brief/marine-plastic-pollution>.
- Joseph, A., Parveen, N., Ranjan, V.P. y Goel, S., 2023. Drinking hot beverages from paper cups: Lifetime intake of microplastics. *Chemosphere* [en línea], vol. 137 (137844), DOI 10.1016/j.chemosphere.2023.137844.
- Keerthana Devi, M., Karmegam, N., Manikandan, S., Subbaiya, R., Song, H., Kwon, E.E., Sarkar, B., Bolan, N., Kim, W., Rinklebe, J. y Govarthanan, M., 2022. Removal of nanoplastics in water treatment processes: A review. *Science of the Total Environment* [en línea], vol. 845, no. 157168, ISSN 0048-9697. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.157168.
- Kermani, A.A., Aggarwal, S. y Ghanbarpour, A., 2023. Advances in X-ray crystallography methods to study structural dynamics of macromolecules. En: P. SAUDAGAR y T. TRIPATHI (eds.), *Advanced Spectroscopic Methods to Study Biomolecular Structure and Dynamics* [en línea]. S.I.: Elsevier, pp. 309–355. ISBN 9780323991278. DOI 10.1016/B978-0-323-99127-8.00020-9
- Koelmans, A.A., 2019. Proxies for nanoplastic. *Nature Nano* [en línea], vol. 14, DOI 10.1038/s41565-019-0416-z.
- Kowalewska, A. y Majewska-Smolarek, K., 2023. Eugenol-based polymeric materials-antibacterial activity and applications. *Antibiotics* (Basel, Switzerland) [en línea], vol. 12, no. 11, ISSN 2079-6382. DOI 10.3390/antibiotics12111570.

- Krusenbaum, A., Grätz, S., Tigineh, G.T., Borchardt, L. y Kim, J.G., 2022. The mechanochemical synthesis of polymers. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 51, DOI 10.1039/d1cs01093j.
- Kubota, K., Takahashi, R. y Ito, H., 2019. Mechanochemistry allows carrying out sensitive organometallic reactions in air: glove-box-and-Schlenk-line-free synthesis of oxidative addition complexes from aryl halides and palladium (0). *Chemical science* (Royal Society of Chemistry: 2010) [en línea], vol. 10, no. 22, ISSN 2041-6520. DOI 10.1039/c9sc01711a.
- Kumar, S., Regue, M., Isaacs, M.A., Freeman, E. y Eslava, S., 2020. All-Inorganic CsPbBr₃ Nanocrystals: Gram-Scale Mechanochemical Synthesis and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to Methane. *ACS Applied Energy Materials* [en línea], vol. 3, no. 5, DOI 10.1021/acsaem.0c00195.
- Lee, M., Prewitt, L. y Mun, S.P., 2014. Formaldehyde Release from Medium Density Fiberboard in Simulated Landfills for Recycling. *Journal of the Korean Wood* [en línea], vol. 42, no. 5, DOI 10.5658/WOOD.2014.42.5.597.
- Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A. y Rothen-Rutishauser, B., 2019. Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health. *Environmental Science & Technology* [en línea], vol. 53, no. 4, DOI 10.1021/acs.est.8b05512.
- Leon, F., Li, C., Reynes, J.F., Singh, V.K., Lian, X., Ong, H.C., Hum, G., Sun, H. y García, F., 2023. Mechanochemical synthesis and photophysics of colour-tunable photoluminescent group 13 metal complexes with sterically demanding salen and salophen ligands. *Faraday Discussions* [en línea], vol. 241. DOI 10.1039/D2FD00117A
- Lim, X.Z., 2021. Microplastics are everywhere - but are they harmful?. *Nature* [en línea], vol. 593, DOI 10.1038/d41586-021-01143-3.
- Madduma-Bandarage, U.S.K., Jayasinghe, H. y Madihally, S., 2022. Chitosan: structure, properties, preparation, characterization, modifications, and importance in environmental cleanup. En: S. KUMAR y V.M. SUNDARARAJAN (eds.), *Role of Chitosan and Chitosan-Based Nanomaterials in Plant Sciences*. S.I.: Elsevier, pp. 1–31. ISBN 9780323853910.
- Magri, D., Sánchez-Moreno, P., Caputo, G., Gatto, F., Veronesi, M., Bardi, G., Catelani, T., Guarnieri, D., Athanassiou, A., Pompa, P.P. y Fragouli, D., 2018. Laser Ablation as a Versatile Tool to Mimic Polyethylene Terephthalate Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano* [en línea], vol. 12, no. 8, DOI 10.1021/acsnano.8b01331.
- Mattsson, K., Johnson, E.V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L.-A. y Cedervall, T., 2017. Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. *Scientific Reports* [en línea], vol. 7, DOI 10.1038/s41598-017-10813-0.
- Mishra, S., Singh, R.P., Rout, P.K. y Das, A.P., 2022. Membrane Bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology for removal of synthetic microplastics. En: M. *et al.* SHAH (ed.), *Development in Wastewater Treatment Research and Processes* [en línea]. S.I.: Elsevier, pp. 45–60. ISBN 9780323855839.

- Mitrano, D.M., Beltzung, A., Frehland, S., Schmiedgruber, M., Cingolani, A. y Schmidt, F., 2019. Synthesis of metal-doped nanoplastics and their utility to investigate fate and behaviour in complex environmental systems. *Nature Nanotechnology* [en línea], vol. 14, no. 4, DOI 10.1038/s41565-018-0360-3.
- Morin, N., Arp, H.P. y Hale, S.E., 2015. Bisphenol A in Solid Waste Materials, Leachate Water, and Air Particles from Norwegian Waste-Handling Facilities: Presence and Partitioning Behavior. *Environmental Science & Technology* [en línea], vol. 49, no. 13, DOI 10.1021/acs.est.5b01307.
- National Geographic España El resurgir del plástico por culpa del coronavirus [en línea], 2020. Disponible en: https://www.nationalgeographic.com.es/naturaleza/resurgir-plastico-por-culpa-coronavirus_15488.
- National Geographic España. La prohibición de los microplásticos de la UE pone fin al uso de la purpurina y otros productos de uso común [en línea], 2023. Disponible en: https://www.nationalgeographic.com.es/medio-ambiente/prohibicion-microplasticos-ue-pone-fin-uso-purpurina-otros-productos-uso-comun_20789.
- Oriekhova, O. y Stoll, S., 2018. Heteroaggregation of nanoplastic particles in the presence of inorganic colloids and natural organic matter. *Environmental Science: Nano* [en línea], vol. 5, no. 3, DOI 10.1039/C7EN01119A.
- Parker, L., 2023. The World's Plastic Pollution Crisis Explained. National Geographic [en línea]. Disponible en: <https://education.nationalgeographic.org/resource/worlds-plastic-pollution-crisis-explained/>.
- Perdones, Á., Vargas, M., Atarés, L. y Chiralt, A., 2014. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan–cinnamon leaf oil films as affected by oleic acid. *Food hydrocolloids* [en línea], vol. 36, ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2013.10.003.
- Picó, Y. y Barceló, D., 2023. Microplastics and other emerging contaminants in the environment after COVID-19 pandemic: The need of global reconnaissance studies. *Current Opinion in Environmental Science & Health* [en línea], vol. 33, DOI 10.1016/j.coesh.2023.100468.
- Pikuda, O., Xu, E.G., Berk, D. y Tufenkji, N., 2018. Toxicity Assessments of Micro- and Nanoplastics Can Be Confounded by Preservatives in Commercial Formulations. *Environmental Science & Technology Letters* [en línea], vol. 6, no. 1, DOI 10.1021/acs.estlett.8b00614.
- Plastic Soup Foundation. Plastic Facts & Figures [en línea], 2021. Disponible en: <https://www.plasticsoupfoundation.org/en/plastic-facts-and-figures/>.
- Poerio, T., Piacentini, E. y Mazzei, R., 2019. Membrane Processes for Microplastic Removal. *Molecules* [en línea], vol. 24, no. 22, DOI 10.3390/molecules24224148.
- Ranjan, V.P., Joseph, A. y Goel, S., 2021. Microplastics and other harmful substances released from disposable paper cups into hot water. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], vol. 404 Part B, DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.124118.

- Razeghi, N., Hamidian, A.H., Wu, C., Zhang, Y. y Yang, M., 2021. Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: a review. *Environmental Chemistry Letters* [en línea], vol. 19, DOI 10.1007/s10311-021-01227-6.
- RETEMA: Revista Técnica de Medio Ambiente. La degradación de microplásticos en el fondo marino es mínima [en línea]. 2023. Disponible en <https://www.retema.es/actualidad/la-degradacion-de-microplasticos-en-el-fondo-marino-es-minima>.
- RTVE. Vertido de pélets de plástico en la costa norte de España: qué son y por qué están apareciendo [en línea]. 2024. Disponible en: <https://www.rtve.es/noticias/20240110/pellets-plasticos-galicia-son-riesgos-preguntas/2470626.shtml>.
- Salehipour, M., Rezaei, S., Rezaei, M., Yazdani, M. y Mogharabi-Manzari, M., 2021. Opportunities and Challenges in Biomedical Applications of Metal–Organic Frameworks. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* [en línea], vol. 31, no. 12, DOI 10.1007/s10904-021-02118-7.
- Santos, M., 2024. Marea blanca de plástico en Galicia. GreenPeace España [en línea]. Disponible en: <https://es.greenpeace.org/es/noticias/marea-blanca-de-plastico-en-galicia/>.
- Subroto, E., 2020. Characteristics, purification, and the recent applications of soybean oil in fat-based food products: A review. *International journal of emerging trends in engineering research* [en línea], vol. 8, no. 7, ISSN 2347-3983. DOI 10.30534/ijeter/2020/20872020.
- Surette, M.C., Mitrano, D.M. y Rogers, K.R., 2023. Extraction and concentration of nanoplastic particles from aqueous suspensions using functionalized magnetic nanoparticles and a magnetic flow cell. *Microplastics and nanoplastics* [en línea], vol. 3, no. 1, ISSN 2662-4966. DOI 10.1186/s43591-022-00051-1.
- Szczeńśniak, B., Borysiuk, S., Choma, J. y Jaroniec, M., 2020. Mechanochemical synthesis of highly porous materials. *Materials Horizons* [en línea], vol. 7, no. 6, DOI 10.1039/D0MH00081G.
- Tang, W., Li, H., Fei, L., Wei, B., Zhou, T. y Zhang, H., 2022. The removal of microplastics from water by coagulation: A comprehensive review. *The Science of the total environment* [en línea], vol. 851, no. Pt 1, ISSN 0048-9697. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.158224.
- Tian, W., Song, P., Zhang, H., Duan, X., Wei, Y., Wang, H. Y Wang, S., 2023. Microplastic materials in the environment: Problem and strategical solutions. *Progress in Material Science* [en línea], vol. 132, DOI 10.1016/j.pmatsci.2022.101035.
- World Health Organization. Tripartite and UNEP support OHHLEP’s definition of “One Health” [en línea]. 2021. Disponible en: <https://www.who.int/news/item/01-12-2021-tripartite-and-uneep-support-ohhlep-s-definition-of-one-health>.
- Yoshida, S., Hiraga, K., Takehana, T., Taniguchi, I., Yamaji, H., Maeda, Y., Toyohara, K., Miyamoto, K., Kimura, Y. Y Oda, K., 2016. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science* [en línea], vol. 351, DOI 10.1126/science.aad6359.

- Zhang, T., Hu, J.-L., Duan, Y., Chen, S., Li, D., Dong, B., Mo, M.-Z., Wang, J., Zheng, J.-G., Zhong, H.-N. Y Lin, Q.-B., 2023. Identification and characterization of microplastics released from plastic-coated paper cups using micro-Raman spectroscopy. *Food Control* [en línea], vol. 153 (109901). DOI 10.1016/j.foodcont.2023.109901
- Zhang, Y., Jiang, H., Bian, K., Wang, H. Y Wang, C., 2021. A critical review of control and removal strategies for microplastics from aquatic environments. *Journal of Environmental Chemical* [en línea], vol. 9 (105463), DOI 10.1016/j.jece.2021.105463.

APÉNDICES

Apéndice A

LISTA DE SÍMBOLOS Y BREVIATURAS

C ₀	Concentración inicial de plástico en la disolución
C	Concentración final de plástico en la disolución después de la agitación con el compuesto hidrofóbico
CH1	Quitosano de número molecular 100-300 Da
CH2	Quitosano de número molecular 600-800 Da
CH3	Quitosano de viscosidad 5-20 mPa·s
CH4	Quitosano de viscosidad 20-100 mPa·s
CH5	Quitosano de viscosidad 200-600 mPa·s
DLS	Dispersión de Luz Dinámica (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FTIR	Infrarrojos por transformada de Fourier
HLB	Equilibrio Hidrofílico-Lipofílico (<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>)
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
MP	Microplásticos
Mt	Millones de toneladas
NP	Nanoplásticos
OMS	Organización Mundial de la Salud
PE	Polietileno
PET	Polietileno de terftalato
PM1	Nanopartículas magnéticas de hierro

PM3	Nanopartículas magnéticas de hierro con dos capas exteriores (silicato de etilo y oxona)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSL	Partículas de látex de poliestireno
PUR	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
Py-GC/MS	Pirólisis con cromatografía de gases y espectroscopía de masas
SEM	Microscopía/Microscopio Electrónico de Barrido
TEM	Microscopía/Microscopio Electrónico de Transmisión
TGA	Termogravimetría

Apéndice B. TABLAS

Tabla S I. Disoluciones de aceite de soja, aceite de canela y eugenol con los 5 tipos de plástico después de agitar






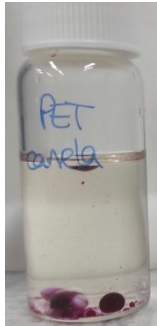

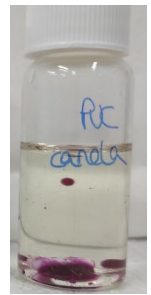
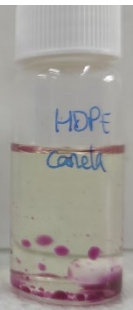
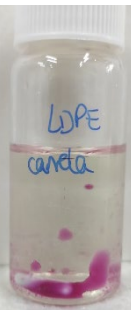

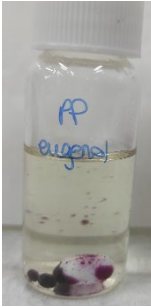
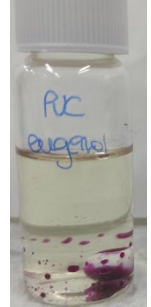
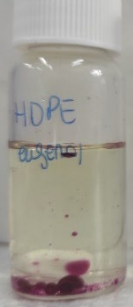
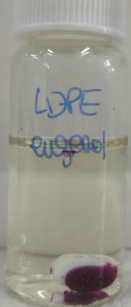
	PET	PP	PVC	HDPE	LDPE
Aceite de soja					
Aceite de canela					
Eugenol					

Tabla S II. Disoluciones de Span20 y Span60 con los 5 tipos de plástico después de agitar

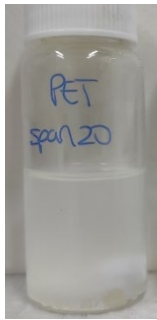
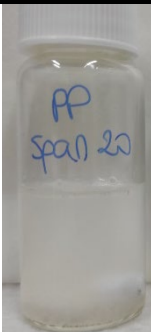
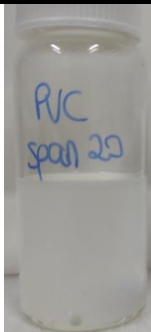
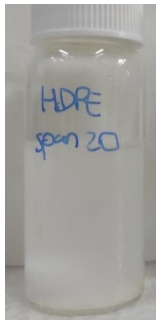
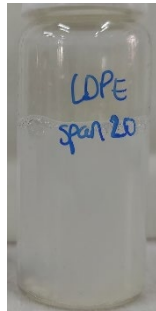
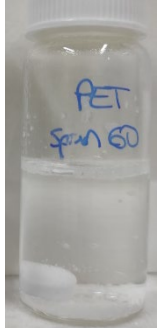
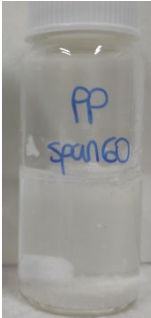
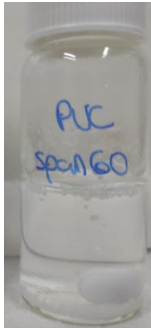
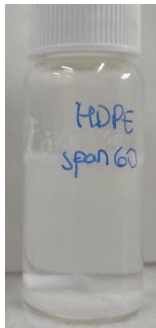
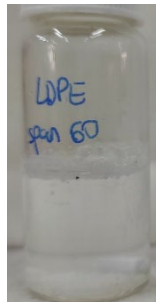
	PET	PP	PVC	HDPE	LDPE
Span20					
Span60					

Tabla S III. Disoluciones de CH1 y CH2 con los 5 tipos de plástico después de agitar

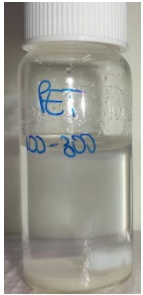
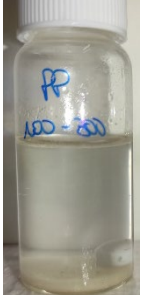
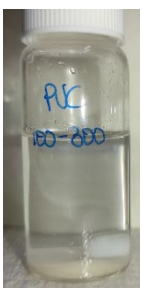
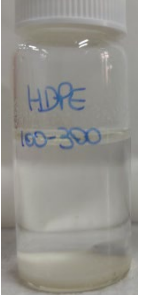
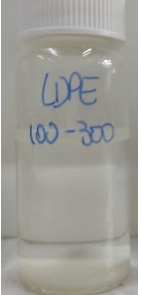
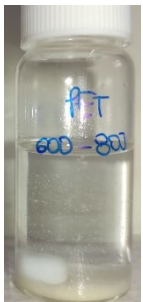
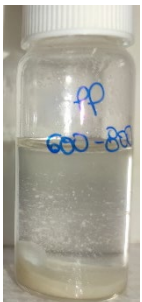

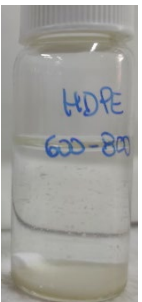

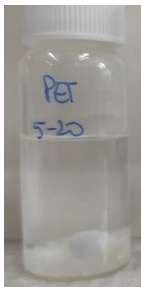
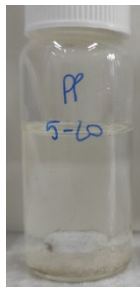
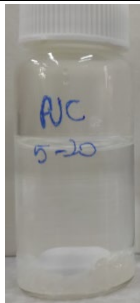
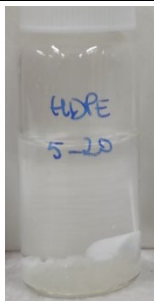
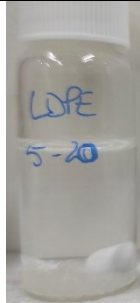
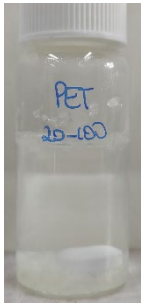
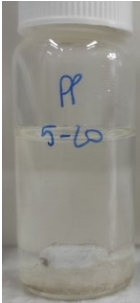
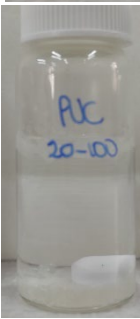
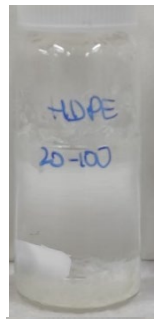
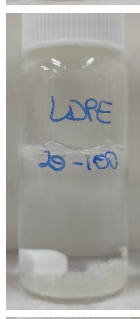
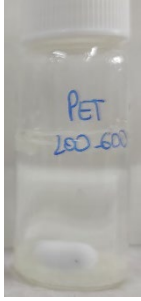
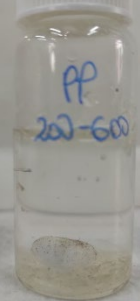
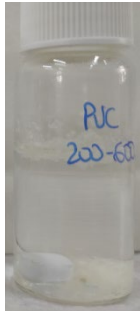
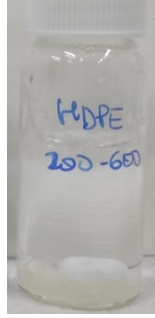
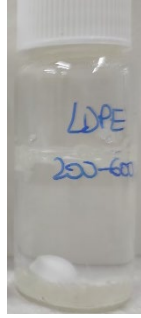
	PET	PP	PVC	HDPE	LDPE
CH1					
CH2					

Tabla S IV. Disoluciones de CH3, CH4 y CH5 con los 5 tipos de plástico después de agitar

	PET	PP	PVC	HDPE	LDPE
CH3					
CH4					
CH5					

Apéndice B. FIGURAS

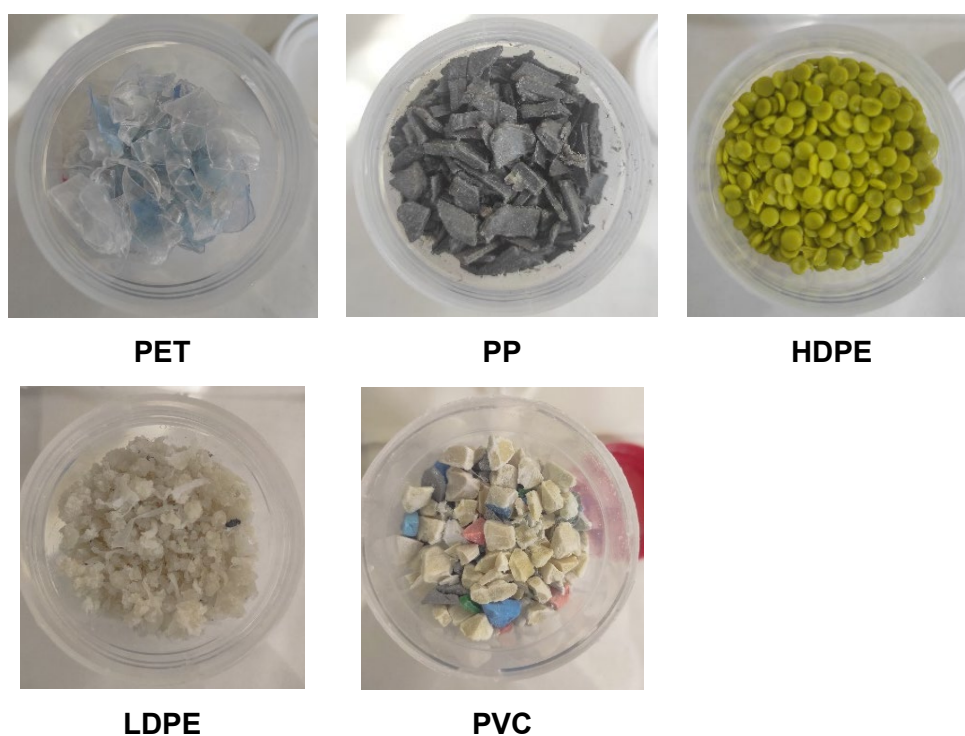


Figura S 1. Muestras de los 5 plásticos proporcionados por la empresa ONLYPLAST

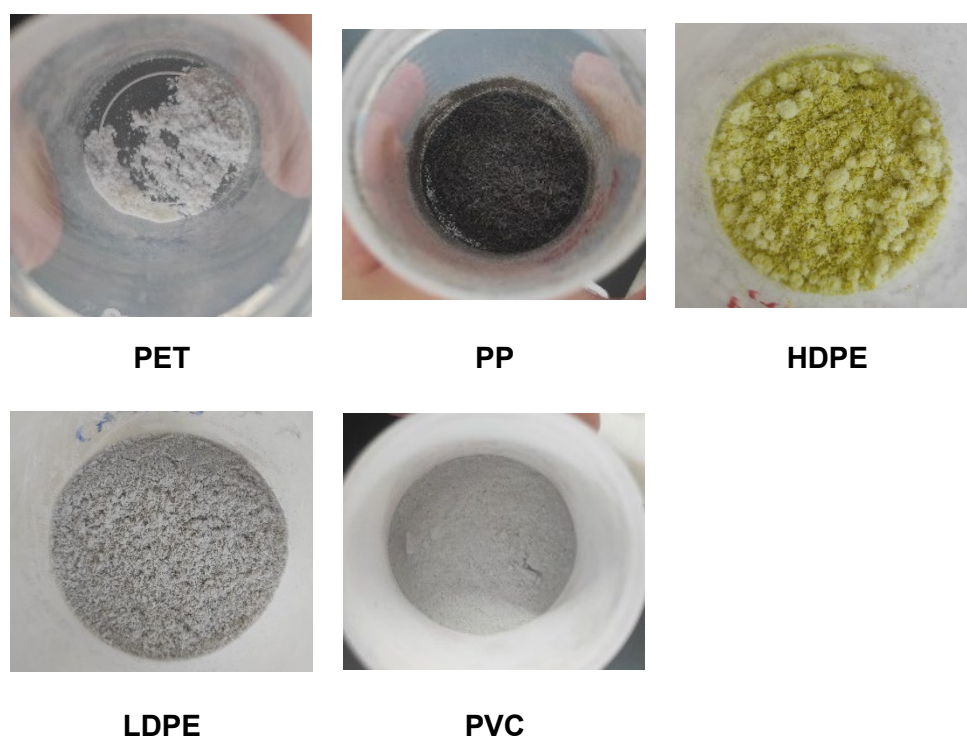


Figura S 2. Resultado de la molienda en el molino de cuchillas



- 1. PET en agua
- 2. PET en agua/acetona
- 3. PET en agua
- 4. PET en agua/acetona
- 5. LDPE en agua
- 6. LDPE en agua/acetona
- 7. HDPE en agua
- 8. HDPE en agua/acetona
- 9. PVC en agua
- 10. PVC en agua/acetona

Figura S 3. Disoluciones de plásticos después del baño

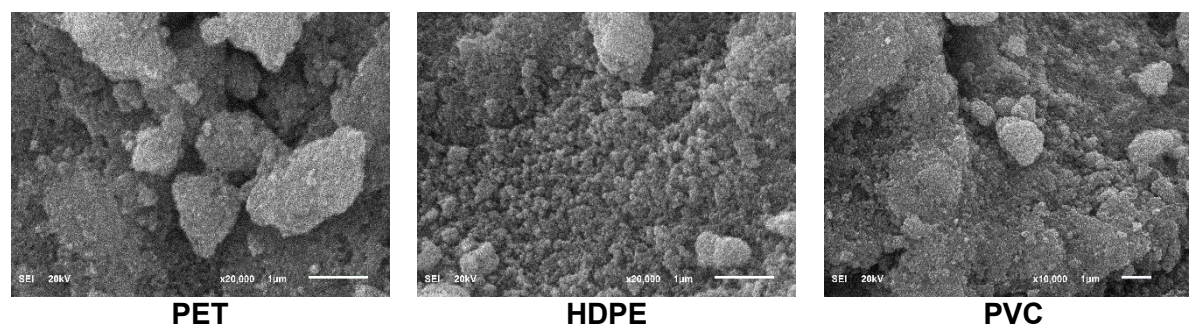


Figura S 4. Imágenes SEM de los experimentos con PM1

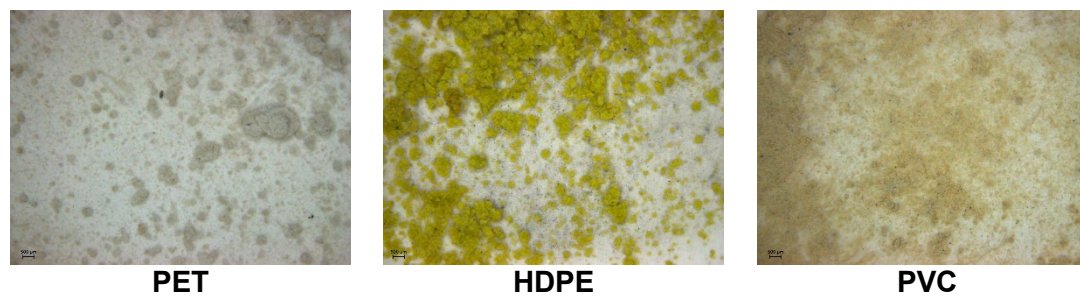


Figura S 5. Imágenes del estereomicroscopio para los filtros con los MP y NP no magnetizados para PM1 con concentración 1 g/L