

## ***ASPECTOS NANO DE LOS DESECHOS DE PLÁSTICO***

### **NANO ASPECTS OF PLASTIC DEBRIS**

**Rainer Christoph<sup>1,2</sup> Romeo Muñoz<sup>1</sup>, Ángel Hernández<sup>1</sup> y Jonathan Ventura<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Laboratorio de Nanotecnología, Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación, Universidad Francisco Gavidia, El Salvador

<sup>2</sup> Red Nanotecnia, [info@nanotecnia.net](mailto:info@nanotecnia.net), El Salvador

(Recibido: Octubre/2015. Aceptado: Enero/2016)

### **Resumen**

Lejos de tratarse de una reseña exhaustiva, este artículo resume conocimientos actuales sobre el origen y el destino de los desechos de un material hoy día omnipresente: los plásticos. La degradación de este material en fragmentos con dimensiones nanométricas, o nanoplásticos, demostrada recientemente, es interpretada como un peligro adicional que representan los desechos de plástico para la naturaleza. Sin embargo, no sabemos de estudios que cuantifiquen la cantidad de nanoplásticos distribuidos en nuestro planeta. Esta información es considerada de suma importancia para determinar el grado de peligrosidad de los nanoplásticos, los cuales, al igual a otras nanopartículas antropogénicas, interactúan con la gran multitud diferentes actores en ecosistemas y bióticos de manera compleja, hoy muchas veces imposible de observar. La historia del plástico es una enorme lección a aprender, pero también un enorme reto y oportunidad para las nanociencias.

**Palabras Clave:** Desechos de plástico, nanopartículas, nanoplásticos, microplásticos, caracterización nanométrica.

### **Abstract**

We present a summary of current knowledge on the origin and fate of plastic waste. It was confirmed only recently that plastic waste can degrade into particles with nanometer length scales, also named nanoplastics. These represent a yet not quantifiable threat to

life on the planet. We do not yet know the amount of nanoplastic with which nature is being confronted today, or will be in the future. As it is the case with other anthropogenic nanoparticles, interactions of this material with the basic constituents of life is extremely complex and yet often impossible to observe and understand. The story of plastics is doubtlessly a large and very important lesson to be learned, also for nanoscience and nanotechnology.

**Keywords:** Plastic waste, nanoparticles, nanoplastics, microplastics, nanoscale characterization techniques.

## **Preámbulo**

Durante la Semana de Nanociencias y Nanotecnologías de Colombia (SNNC) 2015, organizada por la Red Internacional de Divulgación y Formación de la Nanotecnología, NANODYF, y desarrollada en Barranquilla del 5 al 9 de Octubre de 2015, el Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Francisco Gavidia, El Salvador, presentó una contribución oral titulada "Nano para El Salvador". El enfoque de esta contribución fue centrado en su experiencia en el campo de las nanociencias y la presentación de sus respectivas actividades e intereses a futuro.

De los temas de interés presentados, nuestro llamado a contribuir activamente a la investigación de nanopartículas antropogénicas, generadas por medio de la degradación de un material tan omnipresente como lo es el plástico, fue sin duda el tema que despertó la mayor atención de los diferentes participantes del congreso.

A razón de este fuerte interés y por tratarse de un área de investigación muy reciente, pero de importancia transcendental, con el cual una mayoría de los participantes del congreso aún no se habían familiarizado en detalle, hemos decidido contribuir a las memorias del evento SNNC con esta breve síntesis, sobre el conocimiento actual sobre los aspectos nano de los desechos de plástico, escrita en idioma español.

## **Introducción**

En los años 1940, Yarsley y Couzens predijeron muchas de las aplicaciones y de los beneficios del plástico. El comienzo de la “edad del plástico”, que inicia hace unos 70 años, fue pronosticado con mucho optimismo:

*“Será un mundo libre de polillas y óxido, lleno de colores, un mundo construido en su mayoría de materiales sintéticos, hechos de las sustancias distribuidas universalmente, un mundo en los cuales las naciones son cada vez más independientes de recursos naturales, un mundo en el cual el humano, como un mago, fabrica lo que él requiere para casi toda necesidad, de lo que está debajo y alrededor de él” [1].*

La durabilidad de los plásticos y su enorme potencial de aplicación, incluyendo las aplicaciones de uso único, fueron anticipadas correctamente. Sin embargo, los problemas asociados con la gestión de los residuos de plástico y el impacto ambiental de los desechos de plástico, no lo fueron.

A continuación resumimos brevemente el entendimiento actual de los beneficios y las amenazas relacionadas al uso de plásticos, y contemplamos retos, oportunidades y prioridades a futuro, desde una perspectiva de nanociencias.

### **Beneficios de los materiales plásticos**

Los materiales plásticos son baratos, livianos, fuertes, duraderos, resistentes a la corrosión, así como excelentes aislantes térmicos y eléctricos. La diversidad de los polímeros disponibles y la versatilidad de sus propiedades son usadas para fabricar una vasta gama de productos que representan avances médicos y tecnológicos, ahorro de energía y otros beneficios para la sociedad [2].

Hoy día, casi todos los aspectos de nuestra vida cotidiana incluyen plástico, por ejemplo en el transporte, la construcción, las telecomunicaciones, vestimenta, calzado y como material de embalaje que facilita el transporte de un vasto rango de alimentos, bebidas y otros bienes de consumo. Existe un potencial considerable para nuevas aplicaciones de materiales plásticos, que traerán beneficios futuro, como por ejemplo en nuevas aplicaciones médicas, la generación de energía partir de fuentes renovables, así como para la reducción del consumo de energía para el transporte.

Como consecuencia, la producción mundial de plásticos ha incrementado substancialmente durante las últimas décadas, desde 0.5 millones de toneladas en 1950 a 299 Millones toneladas en 2014 [3], como mostrado en Figura 1).

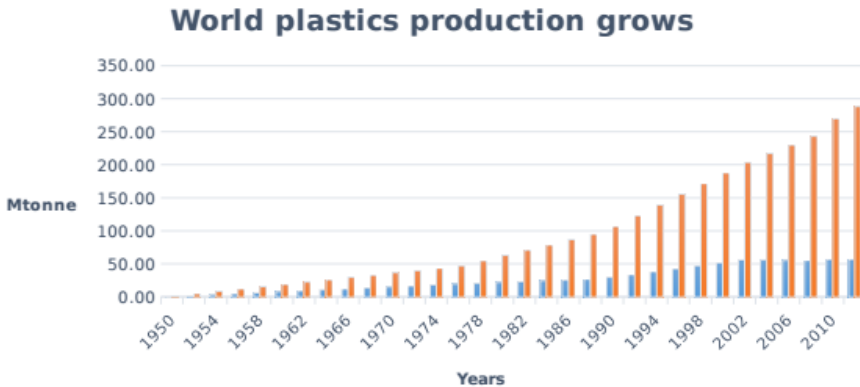


FIGURA 1. Desarrollo de la producción mundial de plásticos en millones de toneladas, desde 1950 a 2012. Barras rojas: Producción mundial. Barras azules: Producción de Europa. Fuente: Datos interpolados de (PlasticsEurope, 2015). La tasa de incremento es notable: en los últimos 10 años se ha producido más plástico que en todas las décadas anteriores.

Solamente en Europa, donde se produce un 20% de la producción mundial de plásticos, la industria de producción y conversión de plásticos representa unos 1.5 millones de empleos directos. PlasticEurope informa que la industria de producción de plásticos en Europa genera anualmente aproximadamente 26 mil millones de Euros en impuestos y otros ingresos para el financiamiento público [3].

## Los deshechos de materiales plásticos

En los últimos 50 años se han manifestado muchos cambios drásticos en la superficie del planeta, sin embargo la ubicuidad y la abundancia de los deshechos de materiales plásticos es uno de los más notorios. Al igual que muchos impactos antropogénicos sobre sistemas naturales, este problema, a pesar de ser generalmente reconocido, sigue creciendo y nos acompañará por siglos, aún si hoy se frenara en forma inmediata.

A sus inicios, la presencia de deshechos de plásticos en ciudades, campos, playas e incluso muy adentro de los océanos fue percibido más bien como un problema estético [4], frecuentemente citado, por ejemplo en Derraik [5]. El conocimiento general sobre los efectos nocivos que los deshechos de plástico ejercen sobre la vida silvestre emergió hasta unas dos décadas más tarde. Hoy en día, la contaminación de aguas con deshechos de materiales plásticos y sus fragmentos es reconocido como uno de los mayores problemas de calidad en los sistemas de aguas dulces y marinas [6], y ha sido documentada por varios estudios recientes dedicados a la identificación de fuentes, la abundancia y el impacto ambiental de los deshechos de plásticos [7], [8], [9], [10], [11].

Estimaciones actuales de la cantidad de plástico introducida en los océanos cada año, varían entre 4.7 y 12.3 millones de toneladas [12]. UNEP recomienda usar un valor de 8 millones de toneladas anuales. El NCEAS Working Group [13] predice que el impacto acumulativo en los océanos podría llegar hasta 155 millones de toneladas en 2025. Sin embargo, recientes cálculos del banco mundial arrojan que la “contaminación pico” del planeta no llegará una antes del año 2100 [7].

La naturaleza de los desechos de plásticos encontrados corresponde a los tipos de plásticos producidos a mayor escala, entre ellos polipropileno (PP), polietileno (PE) y cloruro de polivinilo (PVC), que corresponden respectivamente al 24%, 21% y el 19% de la producción global de plásticos en 2007 [14].

Los plásticos expuestos a la luz solar y acciones mecánicas y biológicas, inducidos por corrientes, olas, interacciones con arenas, rocas y organismos, se descomponen en fragmentos cada vez más pequeños, comúnmente denominados microplásticos. Fragmentos de plástico han sido encontrados en cada uno de los 5 giros de las corrientes subtropicales de los océanos – y hasta en el hielo antártico – exhibiendo algunas de las concentraciones más altas en pruebas de agua realizadas a miles de kilómetros de distancia de la costa.

Los microplásticos son ingeridos por diferentes organismos, y se han encontrado microplásticos ingeridos en muchos organismos marinos, desde pequeños invertebrados hasta grandes mamíferos, incluyendo anfípodos, arenícolas, percebes, mejillones [15], crustáceos decápodos, aves [16], marinas, peces [14], [17] e incluso ballenas [18].

Estudios recientes también confirman la sucesión de microplásticos en la cadena alimenticia. [19] por ejemplo, demostraron que partículas de poliestireno, con diámetros de 25 nanómetros, se transportan a través de una cadena alimenticia acuática, desde algas verdes (*Scenedesmus sp.*), pasando por pulgas acuáticas (*Daphnia magna*) a carpas (*Carassius carassius*) y otros peces, en los cuales afectó el metabolismo lípido, así como el comportamiento del pez.

También se ha demostrado que microplásticos constituyen un substrato novedoso para la adherencia de químicos hidrofóbicos, incluyendo POPS, la deposición de huevos [14], y la colonización por parte de combinaciones bacterianas únicas [20]; Figura 2.

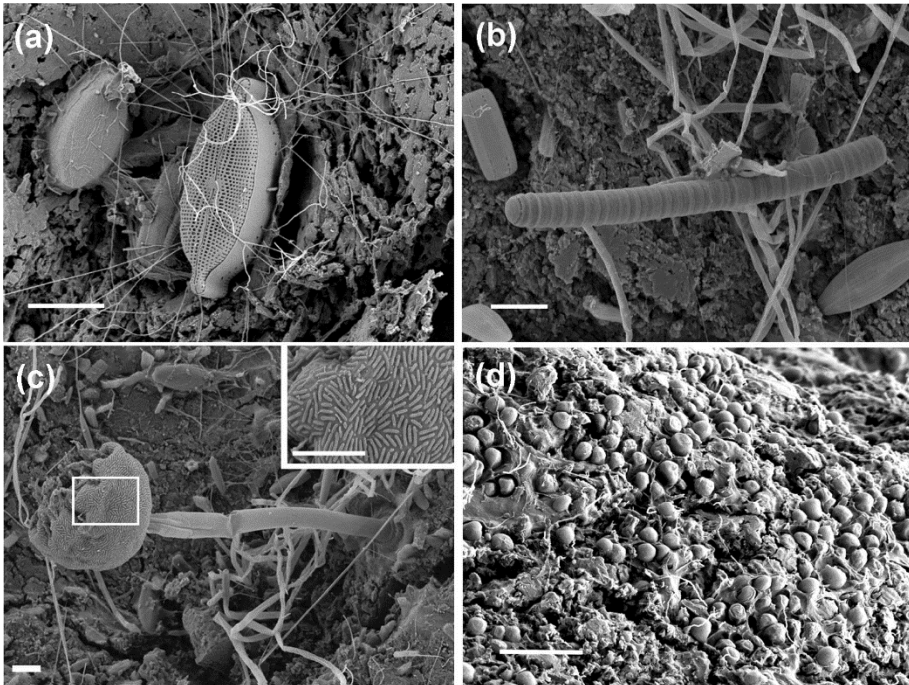


FIGURA 2. Imágenes SEM demostrando ejemplos de multitudes de diferentes comunidades microbianas en PMD (poli metacrilato de dodecilo). a) *Diatomea pennate* (b) Cínobacterias filamentosas c) Predador *Suctorian ciliate* d) Células microbianas. Todas las barras de escala corresponden a 10µm de longitud. Fuente: [Zettler (2013)]

## Aspectos de toxicidad de los plásticos

Toda toxicidad de los desechos plásticos en general puede ser atribuida a uno o más de los siguientes factores:

1. Los monómeros residuales del proceso de fabricación y tóxicos agregados para formar compuestos pueden desprenderse del plástico ingerido. Un ejemplo de monómeros residuales es la reciente polémica sobre residuos de bisfenol-A (BPA) en productos de policarbonato [21]. Asimismo, la toxicidad de plastificadores en base de ftalatos usados en el PVC ha sido ampliamente tratada en la literatura [22].
2. La toxicidad de algunos productos intermedarios, resultantes de la degradación de los plásticos [23]. Por ejemplo, al quemar poliestireno, se liberan estireno y otros aromáticos extremadamente nocivos, que también se encuentran en plásticos parcialmente quemados.
3. Los POPS (contaminantes orgánicos persistentes) son absorbidos y concentrados en fragmentos de plástico. Algunos POPS como bifenilos

policlorados (PCB), polibromodifeniléteres (PBDE), o el ácido perfluorooctanoico (PFOA) exhiben un coeficiente de distribución agua-polímero  $K_{p/w}$  (l/Kg) muy alto, a favor del polímero [24], [25]. Este efecto podría entenderse como contribución a una “limpieza” de las aguas de químicos contaminantes. Sin embargo, la ingestión de partículas de plástico cargados de POPS hace que estos tóxicos se tornen biodisponibles [26], y aumenten su concentración a través de la cadena alimenticia.

Los factores de toxicidad descritos anteriormente dependen fuertemente del área de superficie. A razón del aumento de la superficie específica de los plásticos al fragmentarse en el tiempo en partículas de cada vez menor tamaño, concluimos que la toxicidad de los desechos plásticos aumenta con el tiempo – los desechos de plástico tienen el potencial de transformarse en residuos peligrosos.

### **Fragmentación nanométrica de plásticos**

En los últimos años se observa un rápido desarrollo de la ciencia dedicada al estudio de las partículas resultantes de la fragmentación de los plásticos. Estudios iniciales se dedicaron a la detección y abundancia de fragmentos de plástico con dimensiones mayores a 5 mm, o macrolásticos, en ecosistemas marinos y bióticos. Estos estudios fueron seguidos por un enfoque en fragmentos inferiores a 0.5 mm, llegando hasta la escala de micrones (microplásticos). El estudio de las implicaciones de partículas con dimensiones inferiores a 100 nm (nanoplásticos [27]) constituye un área de investigación muy reciente en las ciencias de medio ambiente.

Los polímeros son una mezcla de cadenas poliméricas de diferentes longitudes. Estas cadenas se encuentran entrelazadas, y unidas mediante enlaces relativamente débiles (por ejemplo puentes de hidrógeno y fuerzas van der Waals) o mediante interacciones físicas basadas en el enredo de estas cadenas entre ellas, con inclusión de espacios vacíos. Estas interacciones débiles entre las cadenas son sujetas a romperse a bajos niveles de energía, conllevando a la degradación de los polímeros.

Como procesos de degradación de plásticos han sido identificados la fotodegradación – generada por exposición a la luz solar, la biodegradación – por acción de organismos vivos (generalmente bacterias), la degradación termo-oxidativa – reacciones de oxidación a temperaturas moderadas, la termodegradación – acción de altas temperaturas y, a menor escala, la degradación por hidrólisis – reacciones con el agua [7].

La degradación de los plásticos causa fragilización del material, el cual, cuando es sujeto a otras fuerzas externas como la fricción, puede causar la

formación de partículas con dimensiones nanométricas [6]. En 2014 [28] demostraron la fragmentación de poliestireno expandido para formar nanopartículas, mediante experimentos de abrasión acelerada con duraciones de un mes, usando perlas en arena y vidrio. La formación de nanopartículas fue confirmada mediante microscopía electrónica de rastreo (SEM) y espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), mostrados en (ver Figura 3).

Los resultados obtenidos mediante experimentos de abrasión bien podrían simular las condiciones en playas o bancos de ríos, en los cuales otros factores como radiación solar, altas temperaturas, alto contenido de humedad y microorganismos podrían acelerar la tasa de fragmentación [29] e incluso reducir el tamaño de las nanopartículas resultantes.

En resumen, la abrasión, asistida por diferentes procesos de degradación, puede ser considerada como un factor clave para a la formación de nanoplásticos a partir de fragmentos de mayor tamaño. Concluimos que la presencia de desechos de plásticos en playas y riberas es especialmente crítica, ya que la acción de olas y corrientes en estos lugares da lugar a una abrasión mucho más intensa que en otros sitios.

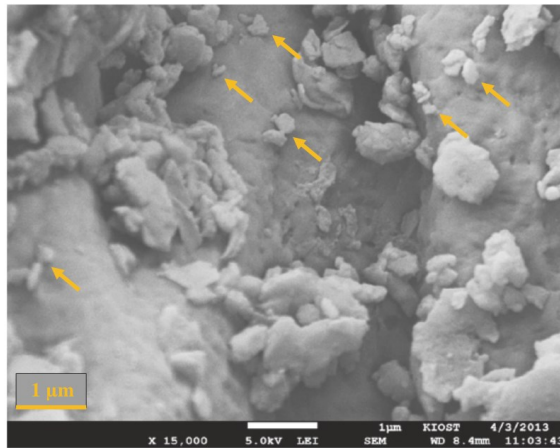


FIGURA 3. Imagen de microscopio electrónico de barrido de micro- y nanopartículas de poliestireno adheridas a una esférula de poliestireno expandido, que fue sometida a abrasión acelerada durante una duración de un mes. Las flechas amarilla indican partículas nanométricas. Fuente: (Shim et al., 2014)

En los últimos años, se observa un creciente esfuerzo de entender el comportamiento de nanopartículas con el medio ambiente (Novak, (2012)] En la mayoría de los estudios se utilizan nanopartículas creadas en laboratorio, o ENPs (*Engineered NanoParticles*), cuyo comportamiento se analiza bajo condiciones controladas en laboratorio, utilizando técnicas



comúnmente empleadas para la detección de nanopartículas, como microscopías electrónicas de rastreo (SEM) y transmisión (TEM), espectroscopía UV-VIS, field flow fractionation (FFF), dynamic light scattering (DLS), de los cuales cada uno tiene sus ventajas – y desventajas. [30].

Por el otro lado, el auge de nuevas microscopías de fluorescencia a alta resolución (STED) representa un potencial muy prometedor, también para el estudio *in situ* del comportamiento de los nanoplásticos, el cual, de acuerdo a nuestro conocimiento, aún queda por confirmar.

La identificación y cuantificación de nanoplásticos *in vivo*, en aguas naturales o al interior de organismos, representa un gran reto mucho mayor. Esta problemática no es intrínseca a los nanoplásticos – aplica de manera general a la detección de nanopartículas en ambientes naturales.

Por un lado, aún no existen metodologías establecidas para la recolección de muestras, ni para la separación de los nanopartículas de los demás constituyentes de estas muestras. Por el otro lado, los nanoplásticos se resisten al análisis directo y cuantitativo por una diversidad de factores químicos y físicos, incluyendo su infinitesimal tamaño, bajas concentraciones, vasta diversidad química de los diferentes polímeros existentes, las interacciones que estas partículas exhiben entre ellas – muchas veces formando sistemas coloidales – y sus reacciones con los demás constituyentes del medio que las rodea.

El estudio de las interacciones de los nanoplásticos con las células de organismos vivientes se torna aún más complejo. En fluidos biológicos por ejemplo se observa que diferentes proteínas compiten para asociarse en la superficie de nanopartículas, formando una “corona” de proteínas que finalmente define la identidad biológica de la nanopartícula [31]. La lógica nos dice que un comportamiento similar podría aplicar para los nanoplásticos – pero, hasta la fecha, no hemos encontrado confirmación experimental de este punto.

## Conclusiones

A pesar de que los plásticos se utilizan en aplicaciones masivas durante décadas, muy poco se sabe aún sobre el destino final de sus desechos, especialmente si son degradados en nanoplásticos. Los primeros esfuerzos para estudiar esta problemática son muy recientes – la mayoría de los estudios hoy citados se realizaron hace menos de 5 años - y los resultados obtenidos confirman:

1. Los desechos de plásticos sometidos a condiciones que prevalecen en la naturaleza efectivamente se degradan en nanoplásticos. Sin embargo, la cantidad de nanoplásticos presentes en la naturaleza, y su distribución relativa en los organismos, aun es desconocida. Hasta la fecha, también en América Latina, muchos todavía carecemos de instrumentación y/o recursos para ayudar a llevar a cabo el inventario de la “nanosopa” en que vivimos.

2. Sabemos muy poco sobre las interacciones de nanoplásticos – y nanopartículas en general – con el medio ambiente. Los resultados de estudios en ENPs demuestran que se trata de un tema de muy alta complejidad. El estudio de identidades biológicas de nanoplásticos es fundamental para adquirir un mejor entendimiento de las interacciones entre plástico y naturaleza y requiere el desarrollo y adaptación de novedosas técnicas de medición y de modelos teóricos dedicados.

Estos dos puntos anteriores representan un gran reto, pero también una gran oportunidad para las nanociencias, para aportar directamente a la preservación de la biósfera del planeta.

Todo sentido común y pensar lógico y científico dice que los desechos de plástico son nocivos, incluso tóxicos, y que los nanoplásticos probablemente lo sean mucho más. Sin embargo, es sumamente importante obtener resultados concluyentes e irrevocables sobre los efectos de la ingestión de micro- y nanoplásticos por parte de los organismos, incluyendo los humanos. Esta evidencia científica sería clave para impulsar la emisión de nuevas legislaciones, dedicadas a frenar el uso desmesurado de los plásticos, y a su vez impulsar el desarrollo de alternativas de materiales biodegradables, como lo es ejemplo la nanocelulosa.

El hecho que, durante el apogeo de los materiales plásticos se abandonó la lógica científica y se descartaron trabajos de investigación relevantes durante décadas, indudablemente representa una gran lección a aprender, también para las nanociencias. En vista del auge reciente de estas últimas, es importante “que escuchemos a los que saben, y que nos cuestionemos si los que más gritan, realmente saben” (Von der Kammer, F., 2015, personal communication).

## Referencias

- [1] V. Yarsley and E. G. Couzens, in *Plastics*, Penguin books, 1941, p. 198.
- [2] A. L. Andradý and M. A. Neal, "Applications and societal benefits of plastics," *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, pp. 1977-1984, 2009.
- [3] "PlasticsEurope," 2015. [Online]. Available: [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org). [Accessed 23 Octubre 2015].

- [4] W. C. Fergusson, *Plastics and the Environment*, London: British Plastics Federation, 1973.
- [5] J. Derraik, "The pollution of the marine environment by plastic debris: A review.," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 44, p. 842–852, 2002.
- [6] A. Koelmans, E. Besseling and W. Shim, "Nanoplastic in the aquatic environment," in *Marine Anthropogenic Litter*, Springer Open, 2015, p. 325.
- [7] A. Andrady, "Microplastics in the marine environment," *Marine Pollution Bulletin*, 2011, pp. 1596-1605.
- [8] J. K. Hammer, "Plastics in the marine environment: the dark side of a modern gift," *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, pp. 1-44.
- [9] M. A. Browne, *Sources and pathways of microplastic to habitats*, 2015.
- [10] F. H. Galgani, "Global distribution, composition and abundance of marine litter.," in *Marine Anthropogenic Litter*, 2015, pp. 29-56.
- [11] R. C. Thompson, "Microplastics in the marine environment: Sources, consequences and solutions," in *Marine Anthropogenic Litter*, 2015.
- [12] J. R. Jambeck, "Plastic waste inputs from land into the ocean," *Science*, 2015, pp. 768-771.
- [13] NCEAS, "Obtenido de National Center for Ecological Analysis and Synthesis," [Online]. Available: [www.nceas.ucsb.edu/research/wg](http://www.nceas.ucsb.edu/research/wg). [Accessed 23 Octubre 2015].
- [14] M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband and T. S. Galloway, *Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms*, SCIENTIFIC REPORTS, 2014.
- [15] A. Koehler, "Uptake and Effects of Microplastics on Cells and Tissue of the Blue Mussel *Mytilus edulis* L. after an Experimental Exposure," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, p. 11327–11335, 2012.
- [16] G. C. Cadée, "Seabirds and floating plastic debris," *Marine Pollution*, vol. 44, pp. 1294-1295, 2011.
- [17] M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband and T. S. Galloway, "The Impact of Polystyrene Microplastics on Feeding, Function and Fecundity in the Marine Copepod *Calanus helgolandicus*," *Environmental Science and Technology*, 2015.
- [18] E. Besseling, E. Foekema, J. Van Franeker, M. Leopold, S. Kühn, E. Bravo Rebolledo, E. Heße, L. Mielke, J. IJzer, P. Kamminga and A. Koelmans, "Microplastic in a macro filter feeder: Humpback whale *Megaptera novaeangliae*," *Mar Pollut Bull.*, vol. 95, pp. 248-252, 2015.
- [19] T. Cedervall, L.-A. Hansson, M. Lard, B. Frohm and S. Linse, "Food Chain Transport of Nanoparticles Affects Behaviour and Fat Metabolism in Fish," *PloS ONE*, vol. 7, p. e32254, 2012.

- [20] E. R. Zettler, T. J. Mincer and L. A. Amaral-Zettler, "Life in the "Plastisphere": Microbial Communities on Plastic Marine Debris," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 13, pp. 7137-7146, 2013.
- [21] L. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea and W. Welshons, "Human exposure to Bisphenol A (BPA)," *Reprod Toxicol.*, vol. 24, no. 2, p. 139–177, 2007.
- [22] M. Wittassek and J. Angerer, "Phthalates: metabolism and exposure," *International Journal of Andrology*, vol. 31, p. 131–138, 2008.
- [23] T. Galloway, "Micro- and Nano-plastics and human health," in *Marine Anthropogenic Litter*, Springer International Publishing, 2015, pp. 343-366.
- [24] J. C. Bart, *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*, Wiley, 2005.
- [25] A. Praetorius, "The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles," *Environ. Sci.: Nano*, vol. 1, p. 317–323, 2015.
- [26] S. Endo, "Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 50, p. 1103–1114, 2005.
- [27] S. J. Klaine, A. A. Koelmans, N. Horne, S. Carley, R. D. Handy, L. Kapustka, B. Nowack and F. v. d. Kammer, "Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials," in *Environmental Toxicology and Chemistry*, Wiley Online Library, 2012, pp. 3-14.
- [28] W. Shim, Y. Song, S. Hong, M. Jang and G. Han, "Producing fragmented micro-and nano-sized expanded polystyrene particles with an accelerated mechanical abrasion experiment," Switzerland, ETAC Annual Meeting, 2014.
- [29] C. A. L. A. Sanz-Martín, E. Martí, J. González-Gordillo, B. Ubeda and J. Gálvez, "Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea," *PLoS ONE*, vol. 10, no. 4, p. e0121762, 2015.
- [30] F. Von der Kammer, "Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 32-49, 2011.
- [31] T. Cedervall, "Understanding the nanoparticle–protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles," in *Proceedings of the National Academy of Science, USA*, 2007.