

## **Estudis d'adsorció i desorció de metalls en (micro)plàstics**

---

Estudiant: Berta Vilarrúbies i Palomeras

Correu electrònic: [bertavilarrubies@gmail.com](mailto:bertavilarrubies@gmail.com)

Grau en Química

Tutor: Eva Margui Grabulosa

Correu electrònic: [eva.margui@udg.edu](mailto:eva.margui@udg.edu)

Data de dipòsit de la memòria a través de la plataforma de TFG: 1 de Juliol del 2023

## ÍNDEX

RESUM.....	i
RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iii
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE.....	iv
1.INTRODUCCIÓ.....	1
1.1 Característiques i problemàtica ambiental dels (micro)plàstics.....	1
1.2 Presència de metalls en (micro)plàstics.....	1
1.3 Adsorció i desorció de metalls en (micro)plàstics.....	2
2.OBJECTIVES.....	2
3.METODOLOGIA.....	3
3.1 Reactius, solucions, materials, aparells i instruments.....	3
3.1.1 Reactius, solucions i materials .....	3
3.1.2 Aparells i instruments.....	3
3.2 Mostres de (micro)plàstics estudiades.....	4
3.3 Estudis d'adsorció de metalls.....	5
3.3.1 Cinètiques d'adsorció .....	5
3.3.2 Isotermes d'adsorció.....	5
3.4 Estudis de desorció de metalls.....	6
3.4.1 Test DIN 38414-S4.....	6
3.4.2 Test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) .....	6
3.4.3 Extracció amb aigua ISO water.....	6
3.4.4 Test UNE ISO (2009/48/CE) .....	7
3.4.5 Test PBET (Physiologically based extraction test) .....	7
3.5 Determinació de metalls en els extractes resultants dels estudis d'adsorció i desorció .....	7
3.5.1 Determinació de metalls mitjançant espectroscòpia d'emissió atòmica amb plasma (ICP-OES).....	7
3.5.2 Determinació de metalls mitjançant espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS) .....	8
3.5.3 Determinació de metalls mitjançant TXRF.....	8
3.6 Anàlisi dels metalls de les mostres mitjançant $\mu$ -XRF.....	9
3.7 Determinació del tipus de polímer en les mostres de (micro)plàstics mitjançant espectroscòpia IR.....	9

4.RESULTATS i DISCUSSIÓ.....	9
4.1 Estudis d'adsorció de metalls en (micro)plàstics.....	9
4.1.1 Resultats preliminars d'adsorció.....	9
4.1.2 Estudi de la cinètica d'adsorció.....	10
4.1.3 Estudi de les isoterms d'adsorció .....	16
4.1.4 Efecte de la mida de partícula en el procés d'adsorció dels metalls en (micro)plàstics.....	16
4.2 Estudis de desorció de metalls en mostres de (micro)plàstics.....	18
4.2.1 Estudi de desorció de Zn i Pb en mostres PE de 3 mm.....	18
4.2.2 Xarxes de pesca i (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani ( <i>Phalacrocorax aristotelis desmarestii</i> ).....	19
4.2.2.1 Determinació del tipus de polímer).....	19
4.2.2.2 Anàlisi qualitatiu mitjançant $\mu$ -XRF.....	22
4.2.2.3 Test UNE ISO i PBET per l'estudi de desorció de les mostres.....	25
4.2.3 Estudi de desorció de metalls en (micro)plàstics provinents del Mar Mediterrani i l'Oceà Atlàntic.....	28
5.CONCLUSIONS.....	29
6.BIBLIOGRAFIA.....	30

## RESUM

Els (micro)plàstics són partícules sòlides formades per polímers, insolubles en aigua i amb una mida de partícula inferior a 5 mm. La seva presència en diferents ambients aquàtics ha provocat un potencial impacte de contaminació al medi ambient i a la salut humana. Alguns d'ells també contenen metalls degut a la seva pròpia fabricació o obtenció a partir de processos d'adsorció a través del medi. Així doncs, aquesta combinació de metalls i (micro)plàstics provoca un augment de la seva toxicitat i perillositat per l'ecosistema.

Aquest treball té com a objectiu principal estudiar, mitjançant experiments controlats de laboratori, l'adsorció i desorció de metalls en diferents tipus de mostres de (micro)plàstics comercials (polietilè 53-63µm, 3mm) i ambientals ((micro)plàstics recollits al mar Mediterrani i oceà Atlàntic) així com fragments de xarxes de pesca i mostres recollides en les egagròpiles del corb marí emplomallat mediterrani (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*).

Cal remarcar que durant el treball s'ha emprat diferents tècniques analítiques (ICP-MS, ICP-OES i TXRF) per la determinació de la concentració dels metalls presents en els extractes obtinguts en els estudis d'adsorció i desorció. També s'ha emprat la tècnica de µ-XRF per tal de determinar la presència de metalls en les mostres sòlides de (micro)plàstics.

Els resultats obtinguts en els experiments d'adsorció han demostrat que la capacitat d'adsorció depèn del tipus de metall, química de la solució aquosa i mida de partícula del (micro)plàstic. En aquest últim cas, cal remarcar que l'adsorció de metalls és més alta per a mostres de (micro)plàstics de mida més petita.

Per tal d'estudiar el contingut de metall que pot ser alliberat de les mostres de (micro)plàstics i avaluar el seu possible perill en el medi exposat s'han aplicat diferents tests de lixiviació. S'ha pogut comprovar que algunes de les mostres estudiades (xarxes de pesca) presentaven una lixiviació considerable de metalls amb valors de fins a 1000 µg/kg (Pb) i que els metalls presents podien migrar en condicions gàstriques simulades d'aus marines. També es van identificar diversos metalls (Pb, Cu, Fe, Cd, Zn, Cr i Ti) a les mostres (micro)plàstiques recollides al mar Mediterrani i en l'oceà Atlàntic. Tanmateix, aquests metalls no es desorbien fàcilment de les mostres. Aquest fet es pot relacionar amb l'envelliment provi d'aquest tipus de mostres a l'aigua de mar.

## RESUMEN

Los (micro)plásticos son partículas sólidas formadas por polímeros, insolubles en agua y con un tamaño de partícula inferior a 5 mm. Su presencia en diferentes ambientes acuáticos ha provocado un potencial impacto de contaminación en el medio ambiente y en la salud humana. Algunos también contienen metales debido a su propia fabricación u obtención a partir de procesos de adsorción a través del medio. Así pues, esta combinación de metales y (micro)plásticos provoca un aumento de su toxicidad y peligrosidad en el ecosistema.

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar, mediante experimentos controlados de laboratorio, la adsorción y desorción de metales en diferentes tipos de muestras de (micro)plásticos comerciales (polietileno 53-63 $\mu$ m, 3mm) y ambientales ((micro)plásticos recogidos en el mar Mediterráneo y océano Atlántico) así como fragmentos de redes de pesca y muestras recogidas en las egagrópilas del cormorán moñudo mediterráneo (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*).

Cabe remarcar que durante el trabajo se han utilizado diferentes técnicas analíticas (ICP-MS, ICP-OES y TXRF) para la determinación de la concentración de los metales presentes en los extractos obtenidos en los estudios de adsorción y desorción. También se ha utilizado la técnica de  $\mu$ -XRF para determinar la presencia de metales en las muestras sólidas de (micro)plásticos.

Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción han demostrado que la capacidad de adsorción depende del tipo de metal, química de la solución acuosa y tamaño de partícula del (micro)plástico. En este último caso, cabe remarcar que la adsorción de metales es más alta para muestras de (micro)plásticos de menor tamaño.

A fin de estudiar el contenido de metal que puede ser liberado de las muestras de (micro)plásticos y evaluar su posible peligro en el medio expuesto se han aplicado diferentes test de lixiviación. Se ha podido comprobar que algunas de las muestras estudiadas (redes de pesca) presentaban una considerable lixiviación de metales con valores de hasta 1000  $\mu$ g/kg (Pb) y que los metales presentes podían migrar en condiciones gástricas simuladas de aves marinas. También se identificaron varios metales (Pb, Cu, Fe, Cd, Zn, Cr y Ti) en las muestras (micro)plásticas recogidas en el mar Mediterráneo y en el océano Atlántico. Sin embargo, estos metales no se desorbían fácilmente de las muestras. Este hecho puede relacionarse con el propio envejecimiento de este tipo de muestras en el agua de mar.

## **ABSTRACT**

(Micro)plastics are solid particles formed by polymers, insoluble in water and with a particle size of less than 5 mm. Its presence in different aquatic environments has caused a potential pollution impact on the environment and human health. Some of them also contain metals due to their own manufacture or obtained from adsorption processes through the medium. So, this combination of metals and (micro)plastics causes an increase in their toxicity and danger to the ecosystem.

The main objective of this work is to study, through controlled laboratory experiments, the adsorption and desorption of metals in different types of samples of commercial (micro)plastics (polyethylene 53-63 $\mu$ m, 3mm) and environmental ((micro)plastics collected in Mediterranean Sea and Atlantic Ocean) as well as fragments of fishing nets and samples collected in the agropiles of the Mediterranean cormorant (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*).

It should be noted that different analytical techniques (ICP-MS, ICP-OES and TXRF) were used during the work to determine the concentration of the metals present in the extracts obtained in the adsorption and desorption studies. The  $\mu$ -XRF technique has also been used to determine the presence of metals in the solid samples of (micro)plastics.

The results obtained in the adsorption experiments have shown that the adsorption capacity depends on the type of metal, chemistry of the aqueous solution and particle size of the (micro)plastic. In the latter case, it should be noted that the adsorption of metals is higher for samples of (micro)plastics of smaller size.

In order to study the metal content that can be released from the (micro)plastic samples and evaluate their possible danger in the exposed environment, different leaching tests have been applied. It was found that some of the samples studied (fishing nets) had a considerable leaching of metals with values of up to 1000  $\mu$ g/kg (Pb) and that the metals present could migrate in simulated gastric conditions of seabirds. Several metals (Pb, Cu, Fe, Cd, Zn, Cr and Ti) were also identified in the (micro)plastic samples collected in the Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean. However, these metals were not easily desorbed from the samples. This fact can be related to the aging of this type of samples in sea water.

## **REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA**

En aquest treball s'han tingut en compte diferents aspectes ètics com per exemple la no falsificació de dades o manipulació d'imatges amb la finalitat de beneficiar a interessos propis. Es referencia en tot moment la documentació extreta per tal d'evitar el plagiat. És responsabilitat del científic/a garantir la repetibilitat i reproductibilitat de la recerca emprada, per això es garanteix l'ús ètic de la informació obtinguda ja que totes les fonts bibliogràfiques consultades han estat mencionades.

## **REFLEXIÓ SOBRE SOSTENIBILITAT**

En projectes experimentals és natural generar residus al laboratori, per aquest motiu cal fer una bona gestió d'ells i reduir el seu consum al màxim possible. En els experiments realitzats en aquest treball es té en compte la reutilització del material en tot el possible. Per exemple, els tubs de vidre empleats en l'agitació de les mostres es netegen amb àcid nítric després del seu ús. O els reflectors de quars utilitzats per TXRF es reutilitzen després de cada anàlisi emprant un procediment adequat.

Respecte als residus generats, es dipositen en els contenidors corresponents segons la seva naturalesa. Per exemple, els residus de les solucions que contenen (micro)plàstics tenen el seu corresponent contenidor igual que en el cas de les solucions amb presència de metalls. Cal dir que en la utilització de  $\mu$ -XRF o TXRF no es consumeixen fungibles, en canvi amb ICP-MS o ICP-OES és té major impacte.

## **REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE**

Partint de l'actual realitat de desigualtat entre els diferents gèneres, les dones sempre han estat en baixa representativitat i encara més pel que fa al món de la ciència, afectant així la seva poca visibilitat, poc accés a càrrecs de lideratge merescuts, amb una bretxa salarial baixa, poc reconeixement en la recerca i amb biaixos molt poc igualitaris. Cal apostar per estudis i investigacions on dones han estat les pioneres ja que falta una gran visualització de referents femenins en la ciència degut als estereotips marcats per la societat. En l'entorn on he pogut realitzar el treball de fi de grau, sector de Química Analítica de la Universitat de Girona, he tingut a referents científiques en tot moment ja que està compost per 8 doctors investigadors dels quals 7 són dones i 3 estudiants de doctorat (Font: <https://www.udg.edu/ca/grupsrecerca/Quimica-analitica-i-ambiental>). Així doncs, està format per un òrgan de treball majoritàriament femení al qual és un aspecte molt confortador.

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1 Característiques i problemàtica ambiental dels (micro)plàstics

Els plàstics estan presents al nostre dia a dia degut al gran ventall de versatilitats i aplicacions que tenen. Tot i així, en l'última dècada han estat objecte d'estudi degut a les seves aglomeracions i fragmentació en el medi ambient, sobretot en els oceans [1]. La seva expansió a través de l'aigua perjudica tant a les espècies marines com a la fauna que envolta les zones costaneres, causant una gran preocupació. La majoria dels plàstics tarden en ser degradats al qual comporta a que es dipositin durant períodes prolongats fins i tot arribant al fraccionament creant els anomenats (micro)plàstics. En tots casos s'esdevé a un greu problema de contaminació ambiental que afecta a la xarxa tròfica arribant fins i tot al consum humà [2].

El terme (micro)plàstic fa referència a totes aquelles partícules sòlides, de matriu polimèrica i insolubles en aigua amb una mida de partícula inferior a 5 mm. Tot i que el límit de la mida de la partícula no està del tot clar, es classifiquen com a (micro)plàstics secundaris aquells que provenen d'una fragmentació de plàstics de mida gran i els (micro)plàstics primaris fan referència a aquells de menor mida fabricats amb l'objectiu de ser incorporats en productes comercials [3]. El grup d'experts sobre aspectes científics de la protecció del medi ambient marítim (GESAMP) defineix com a (micro)plàstic a totes les formes microscòpiques dels residus plàstics de diàmetre inferior a 5 mm incloent partícules de mida d'1 nm i afirmen que és un problema emergent de preocupació internacional [4].

## 1.2 Presència de metalls en (micro)plàstics

Els plàstics són polímers orgànics que es classifiquen segons la seva estructura química. Els més comuns en la fabricació són PE (polietilè), PP (polipropilè), PC (policarbonat), PS (poliestirè), PVC (clorur de polivinil) i PET (polietilè tereftalat). Depenent de la seva finalitat alguns poden contenir, a més, metalls deguts a les matèries primeres utilitzades en la seva fabricació. D'altres s'afegeixen per pigmentar el plàstic, com és el cas del titani que actua com a blanquejador. Hi ha casos en que el propi plàstic no conté metalls però els pot adsorbir a través del medi. Així doncs, les característiques dels (micro)plàstics els hi permeten actuar com a vectors de metalls en medis aquosos, sent una amenaça per a la biota marina.

Estudis realitzats en llargs períodes revelen la presència de metalls com plom, coure, ferro, cadmi, zinc, entre d'altres, en diferents tipus de (micro)plàstics analitzats. Les corrents oceàniques, l'impuls del vent, i altres factors que fomenten la fragmentació del plàstic promouen l'augment de la presència de (micro)plàstics en els oceans [5]. Així doncs, la



combinació de toxicitat entre metalls i els (micro)plàstics és encara més perillosa per a l'ecosistema i pot conduir a efectes potencialment perillosos per les espècies com pot ser el seu creixement i reproducció. Generalment, el procés d'envelliment del (micro)plàstic és un factor important en la seva interacció amb els metalls al qual causa un major adheriment i es promou a l'alliberació de possibles contaminants al medi ambient [6].

### **1.3 Adsorció i desorció de metalls en (micro)plàstics**

El comportament d'adsorció dels metalls en (micro)plàstics està relacionat amb les propietats químiques i físiques d'aquests i també hi tenen relació les condicions ambientals del medi en que s'exposen [5]. Estudis demostren que la capacitat d'adsorció de les partícules de plàstic obtingudes de residus costaners és major a la dels (micro)plàstics "verges" o comercials [7]. En la referència [8] s'observa que la capacitat d'adsorció és 0,525 mg/g per plom, 0,414 mg/g per coure, 0,356 mg/g per cadmi i 0,243 mg/g per níquel per un (micro)plàstic de poliestirè de 50 µm.

Referent als estudis de desorció, si els (micro)plàstics tenen associats substàncies químiques tòxiques com poden ser el metalls, tenen un elevat risc de lixiviació dels elements en condicions àcides [9]. Per estudiar el possible efecte negatiu que pot causar a diferents sectors, es realitzen cinc tests de lixiviació relacionats amb toxicitat ambiental de metalls presents en l'aigua, ingestió per part dels infants de (micro)plàstics presents en joguines i condicions gàstriques de les aus.

Per tant, com que els (micro)plàstics podrien ser un vehicle de transport de metalls en el medi ambient és necessari realitzar experiments controlats de laboratori per tal d'estudiar la possible adsorció i desorció de metalls en aquest tipus de mostres.

## **2. OBJECTIVES**

The main aim of this project is to study, by means of laboratory controlled experiments, the adsorption and desorption of metals on different types of (micro)plastics samples. For that, several analytical techniques for the characterization of (micro)plastics and determination of metals have been employed including: Infrared spectroscopy (IR), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and micro X-ray fluorescence spectrometry (µ-XRF). The specific objectives of the project are:

- Study of adsorption kinetics and isotherms for lead and zinc in a commercial (micro)plastic (PE, 53-63 µm).
- Study of the effect of the (micro)plastic particle size (53-63 µm, 3mm) on lead and zinc adsorption.

- Study of the desorption behavior of metals in commercial (micro)plastic samples using different leaching tests.
- Study of the presence and desorption of metals in different types of environmental samples including (micro)plastics collected in the Mediterranean Sea and Atlantic Ocean as well as in fishing net samples and samples collected in egagropiles of the Mediterranean cormorant (sea bird).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Reactius, solucions, materials, aparells i instruments.

##### 3.1.1 Reactius, solucions i materials

- Àcid acètic glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), Panreac Applichem
- Àcid clorhídric ( $\text{HCl}$ ) 37%, Panreac Applichem
- Àcid nítric ( $\text{HNO}_3$ ) hiperpur 69%, Panreac Applichem
- Aigua Mili-Q Plus System, Milipore
- Clorur de calci dihidratat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Panreac Applichem
- Clorur de potassi ( $\text{KCl}$ ), Panreac Applichem
- Clorur de sodi ( $\text{NaCl}$ ), Panreac Applichem
- Hidrogencarbonat de sodi ( $\text{NaHCO}_3$ ), Panreac Applichem
- Pepsina EC 3.4.23.1, Sigma-Aldrich
- Sulfat de magnesi heptahidratat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Panreac Applichem
- Surfactant Tween 80, Sigma-Aldrich
- Microplàstic de polietilè "UVPMS-BV-1.00", Cospheric
- Solucions stock de  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Zn, Pb, Cu, Cr, Ti i Fe (ROMIL PrimAg®)
- Reflectors de quars, Bruker AXS
- Filtres de xeringa de CA,  $0,45 \mu\text{m}$  i diàmetre de membrana 25 mm, Filter-LAB®

##### 3.1.2 Aparells i instruments

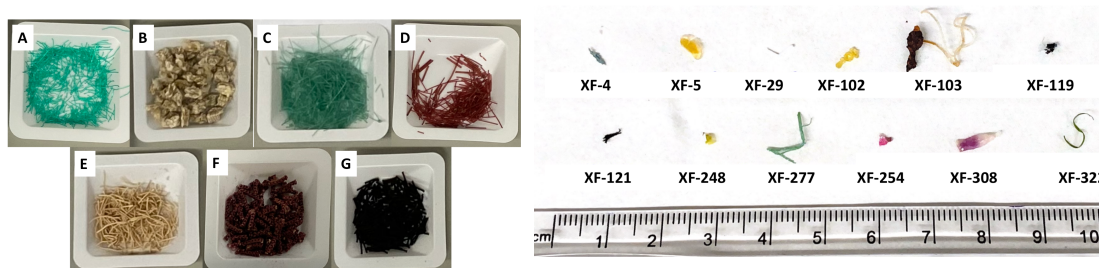
- pH-metre, Crison (Barcelona)
- Balança analítica, Cobos Precision ATX224
- Incubador, Infors HT
- ICP-OES 5100, Agilent technologies (USA)
- ICP-MS 7500c, Agilent technologies (USA)
- Espectròmetre  $\mu$ -XRF Fischerscope X-Ray XDV-SD, Fischer
- Espectròmetre TXRF, S2 PICOFOX, Bruker AXS (Alemanya)
- Espectròmetre IR Cary 630 FTIR, Agilent Technologies (USA)

### 3.2 Mostres de (micro)plàstics estudiades.

Pels estudis realitzats en aquest treball s'utilitzen varis (micro)plàstics de diferents mides, composició i origen.

El primer és un (micro)plàstic comercial de polietilè d'aspecte violeta amb una mida de partícula de 53-63  $\mu\text{m}$ . S'analitza per realitzar estudis de cinètica d'adsorció de metalls i també per comparar els efectes que té la mida de partícula del (micro)plàstic en l'adsorció a metalls. És per això que es compara amb la mostra "PE-48/2", un (micro)plàstic de polietilè d'aspecte vermell amb una mida de partícula de 3 mm. Altres mostres de (micro)plàstics comercials de polietilè com "PE-20463" i "PE-34192" amb una mida de partícula de 3 mm són necessaris per dur a terme estudis de desorció de metalls en (micro)plàstics amb diferents tests de lixiviació.

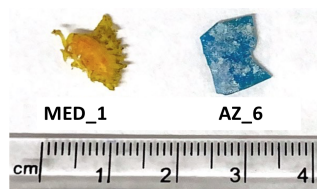
Es realitzen estudis de desorció en dues mostres, "XF-277" o "XF-322" extretes de sistemes digestius i d'egagròpiles del corb marí emplomallat mediterrani (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*) al qual van morir de forma accidental en diverses xarxes de pesca d'embarcacions entre Blanes i Cadaqués. També s'estudien diferents mostres de xarxes de pesca obtingudes de la Mar Mediterrània per veure si hi ha alguna similitud entre els casos. Aquest estudi s'ha realitzat en col·laboració de la Dra. Marta Muñoz del Departament de Ciències Ambientals de la UdG.



**Figura 1.** Mostres de les xarxes de pesca (esquerra) i (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani (dreta). Per les mostres de les xarxes de pesca: A=Arrossegament, B=Arrossegament corona, C=Arts menors soltes verd, D=Arts menors soltes vermell, E=Arts menors Tresmall, F=Encerclament Teranyina, G=Teranyina Encerclament.

Les xarxes de pesca són la principal causa d'origen de (micro)plàstic en la Mediterrània [1]. Les xarxes objecte d'estudi es troben en diferents arts de pesca, on "Encerclament" i "Arrossegament" estan formades per un teixit multifilament sintètic de major diàmetre en comparació a les xarxes dels Arts Menors, al qual a mesura que es van desgastant la fibra es fragmenta fins la seva alliberació al mar. Les xarxes corresponents als Arts Menors, en aquest cas les "Soltes" i "Tresmall", no presenten filaments en les xarxes al qual l'erosió és menor. Les mostres es tallen en fragments inferiors a 5 mm representant així la mida d'un (micro)plàstic.

Per últim, es treballa amb dos (micro)plàstics extrets del Mar Mediterrani i de l'Oceà Atlàntic (Figura 2) proporcionats per Dr. Roman Lehner líder del projecte "Sail and Explore" (sailandexplore.com). Les mostres s'obtenen mitjançant l'arrossegament amb una xarxa de 300  $\mu\text{m}$ . Aquestes mostres, "MED\_01" i "AZ\_06" tenen una mida de 1 mm i contenen diferents metalls com zinc, plom i ferro. Per tant, és interessant estudiar la possible lixiviació d'aquests metalls.



**Figura 2.** Mostres recollides en el Mar Mediterrani i en l'Oceà Atlàntic.

### 3.3 Estudis d'adsorció de metalls.

#### 3.3.1 Cinètiques d'adsorció

Per l'experiment s'afegeixen 20 mg de (micro)plàstic de polietilè d'aspecte violeta amb una mida de partícula de 53-63  $\mu\text{m}$  en tubs de vidre amb 20 mL de solució dels metalls zinc i plom, de concentració de 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La matriu líquida utilitzada és ISO water (veure secció 3.4 per la seva preparació). A cada mostra s'hi adiona 50  $\mu\text{L}$  de surfactant Tween 80, per una millor homogeneïtzació del sòlid amb el líquid i evitar així que les partícules de (micro)plàstic surin en el tub. Es prepara un tub sense (micro)plàstic com a control de l'experiment [8]. Les mostres es posen en un agitador rotatori a 50 rpm a una temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$ . En intervals de temps predeterminats (0, 1, 2, 3, 7, 10, 18 dies) es filtren les mostres amb placa filtrant guardant-ne el líquid, pel seu posterior anàlisi amb ICP-OES, ICP-MS i TXRF i també la mostra sòlida pel seu estudi mitjançant  $\mu\text{-XRF}$ .

#### 3.3.2 Isothermes d'adsorció

Es preparen solucions emprant 20 mg de (micro)plàstic de polietilè d'aspecte violeta amb una mida de partícula de 53-63  $\mu\text{m}$  en diferents concentracions dels metalls zinc i plom; 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 i 1  $\text{mg}/\text{kg}$  en 20 mL. El medi utilitzat és ISO water (veure secció 3.4 per la seva preparació) i s'afegeixen 50  $\mu\text{L}$  de surfactant Tween 80. Es deixen rotant durant 7 dies i a continuació es determina el contingut dels metalls en els extractes filtrats mitjançant ICP-MS.

### **3.4 Estudis de desorció de metalls.**

Els estudis de desorció de metalls es basen en posar en contacte el material sòlid amb una solució extractant en unes condicions controlades d'agitació, temperatura i temps d'extracció. En aquest treball, per a l'estudi de desorció de metalls en les mostres de (micro)plàstics, s'utilitzen diferents tests de lixiviació exposats a continuació. Cal dir que en tots els casos una vegada realitzat el procés d'extracció, els components no dissolts es filtren pel seu posterior anàlisi mitjançant  $\mu$ -XRF i es determinen les concentracions dels metalls d'interès en el filtrat. Es realitzen replicats per cada mostra objecte d'estudi i també un control per cada test.

#### 3.4.1 Test DIN 38414-S4

El test DIN 38414-S4 és un mètode estàndard utilitzat en estudis de lixiviació de residus sòlids. Permet obtenir informació sobre el comportament del sòlid quan aquest és abocat a rius o llacs i estudiar-ne els seus efectes adversos o riscos en contacte amb l'aigua [10]. El procediment emprat consisteix en pesar 0,5 grams de mostra i dissoldre en 5,0 mL d'aigua MilliQ (relació sòlid-líquid 1:10). Els tubs s'incorporen en l'agitador rotatori a 35 rpm durant 24 hores a temperatura ambient. Per l'obtenció del sòlid, aquest es filtra i s'emmagatzema la mostra líquida a la nevera fins la seva anàlisi.

#### 3.4.2 Test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

El test TCLP, proposat per la US-EPA, permet determinar la toxicitat d'un residu i examinar si aquest actua com a contaminant per les aigües superficials o subterrànies a diferents nivells de perillositat pel medi ambient i per a la salut [10]. En aquest test de lixiviació es prenen 0,25 grams del (micro)plàstic i es dissolen amb 5,0 mL d'àcid acètic 0,1M utilitzat com a agent extractant (relació sòlid-líquid 1:20). Els tubs s'agiten a 35 rpm durant 18h a una temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Per l'obtenció del sòlid, aquest es filtra i s'emmagatzema la mostra líquida a la nevera fins la seva anàlisi.

#### 3.4.3 Extracció amb aigua ISO water

Tenint en compte que els estudis d'adsorció dels metalls s'han realitzat en medi ISO water, es va creure oportú també fer un estudi de la possible desorció dels metalls en aquest medi (pH= 7,7, conductivitat:  $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,294 g/L),  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,123 g/L),  $\text{NaHCO}_3$  (0,065 g/L) i  $\text{KCl}$  (0,006 g/L)) [11]. Per això es van posar en contacte 25 mL de cada dissolució i s'enrasen amb aigua MilliQ fins a 1 L. Es pesen 0,5 grams de mostra i es dissolten en 5,0 mL d'aigua MilliQ (relació sòlid-líquid 1:10). Uns tubs s'incorporen en l'agitador

rotatori a 35 rpm durant 24 hores i d'altres durant 48 h a temperatura ambient. Per l'obtenció del sòlid, aquest es filtra i s'emmagatzema la mostra líquida a la nevera fins la seva anàlisi.

#### 3.4.4 Test UNE ISO (2009/48/CE)

El test UNE ISO estableix uns límits màxims per la migració d'elements presents en el material de les joguines infantils segons la Directiva de seguretat de joguines (2009/48/CE) [12] amb l'objectiu de minimitzar l'exposició d'elements tòxics als infants. Les condicions utilitzades en aquest test simulen el contacte del material amb els sucus gàstrics durant un temps determinat després de la ingestió [13]. El procediment experimental consta en diluir 0,1 grams de mostra en 5,0 mL d'una solució de HCl 0,07 M. Els tubs s'introdueixen al incubador durant una hora a 150 rpm a una temperatura de  $37 \pm 2$  °C. Després s'atura l'agitació i es mantenen a la mateixa temperatura durant una hora. Es filtra la mostra obtenint-ne tant el sòlid com el líquid i s'emmagatzemen a la nevera pel seu posterior anàlisi.

#### 3.4.5 Test PBET (Physiologically based extraction test)

El test PBET és una prova d'extracció basada en la fisiologia de les aus [14]. Es dissolen 10 g de pepsina en 1 L de solució de NaCl 0,1 M al qual s'ajusta el pH a 2,5 afegint-hi gota a gota HCl 1 M. Per les extraccions, les mostres es tallen a una mida  $<1$  mm i 100 mg de cada una es dipositen en tubs de centrifuga de tapa roscada afegint 50 mL de la solució PBET. També es prepara un control amb 50 mL de solució PBET però en aquest cas sense presència del sòlid. Els tubs es tapen i es posen a l'incubador en un bany d'aigua a 100 rpm i 40 °C. Després d'interval·ls de 0,5, 1, 3, 6, 25, 48 i 120h es pipetegen 4 mL de solució de cada tub. S'afegeix 80  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> al 2% a cada un i s'emmagatzemen a temperatura ambient i en la foscor fins al seu anàlisi.

### **3.5 Determinació de metalls en els extractes resultants dels estudis d'adsorció i desorció**

#### 3.5.1 Determinació de metalls mitjançant espectroscòpia d'emissió atòmica amb plasma (ICP-OES).

Les mostres s'analitzen mitjançant l'instrument ICP-OES 5100, Agilent tecnologies (USA) per tal de determinar la concentració de metalls. Per l'estudi de la cinètica d'adsorció s'analitzen Zn i Pb, al qual és necessari la preparació d'uns patrons en un interval de 0,05 a 1,5 mg·L<sup>-1</sup>. A la Taula 1 es mostren les característiques i condicions de mesura utilitzades en l'anàlisi.

**Taula 1.** Condicions de mesura per l'anàlisi amb ICP-OES.

<b>Sistema òptic</b>	Echelle
<b>Flux del plasma</b>	12 L/min
<b>Potència</b>	1200 W
<b>Detector</b>	Transferència de càrrega multicanal CCD
<b>Configuració de la torxa</b>	Radial
<b>Nebulitzador</b>	Concèntric
<b>Longituds d'ona estudiades</b>	Zn (202,548 nm) i Pb (220,353 nm)

### 3.5.2 Determinació de metalls mitjançant espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS).

Les mostres objectes d'interès s'analitzen mitjançant l'instrument ICP-MS 7500c, Agilent technologies, per tal de determinar la concentració de Zn i Pb. Per la preparació de patrons s'escull un interval de 0,02 a 1,5 mg·L<sup>-1</sup>. El calibratge de totes aquestes mostres es realitza amb el mètode del patró intern (PI), en aquest cas Rh.

En el cas de l'estudi de desorció de metalls, pel calibratge es preparen una sèrie de patrons multielementals en un interval de 0,005 a 1,5 mg·L<sup>-1</sup>. Es preparen stocks intermitges a partir de solucions stock de 1000 mg·L<sup>-1</sup> de Zn, Pb, Cu, Cr, Ti i Fe.

**Taula 2.** Condicions de mesura per l'anàlisi amb ICP-MS.

<b>Potència</b>	1500 W
<b>Flux del plasma</b>	15 L/min
<b>Flux de nebulitzador</b>	1,2 L/min
<b>Cons sampler/skimmer</b>	Ni, 1mm/0,4mm
<b>Temps d'integració</b>	0,1 s
<b>Replicats</b>	3
<b>Isòtops</b>	<sup>47</sup> Ti, <sup>53</sup> Cr, <sup>56</sup> Fe, <sup>65</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>208</sup> Pb i <sup>103</sup> Rh (patró intern)
<b>Condicions cel·la</b>	He, 2 mL/min

### 3.5.3 Determinació de metalls mitjançant TXRF

L'instrument utilitzat és un espectròmetre TXRF, S2 PICOFOX, Bruker AXS (Alemanya) que disposa d'un tub de raigs-X de tungstè de potència màxima de 50W i un detector de deriva

de silici amb una resolució  $<149$  eV Mn-  $K_{\alpha}$ . El temps de mesura emprat són 1000 segons. Per la preparació de les mostres, dins d'un eppendorf s'aboca amb micropipeta 1 mL de mostra i 50  $\mu$ L de patró intern d'itri 100 mg/kg. Les mesures es realitzen per pesada i finalment es barreja en el vòrtex per una millor homogeneïtzació. Es dipositen 10  $\mu$ L sobre el reflector de quars i s'escalfa fins que la mostra estigui seca, llavors es procedeix a realitzar l'anàlisi. El resultat final d'aquesta tècnica és l'obtenció d'un espectre on s'hi identifiquen els pics de fluorescència corresponents a les energies alliberades pels elements objecte d'interès en la mostra i ens permet saber la seva composició.

### **3.6 Anàlisi dels metalls de les mostres mitjançant $\mu$ -XRF.**

Es realitza un estudi a mode qualitatiu per la determinació multielemental dels (micro)plàstics mitjançant micro-fluorescència de raigs X (model Fischerscope X-Ray XDV-SD, Fischer). Aquesta tècnica permet una anàlisi no destructiva de les mostres. La mesura es realitza en el sòlid sense un tractament previ. Les condicions de mesura per l'anàlisi són tub de raigs X ànode (W), voltatge de 50 kV, 173  $\mu$ A, col·limador de 0,3 o 1 mm amb un temps de mesura entre 100-200 segons i un filtre primari d'alumini 1000  $\mu$ m.

### **3.7 Determinació del tipus de polímer en les mostres de (micro)plàstics mitjançant espectroscòpia IR.**

Es realitza l'anàlisi de les xarxes de pesca, (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani i de les mostres del Mar Mediterrani i l'Oceà Atlàntic mitjançant l'espectroscòpia infraroja (model Cary 630 FTIR Agilent Technologies) per tal de poder-les classificar en funció del tipus de polímer que estaven formades principalment. Aquesta tècnica no destructiva ens permet obtenir una primera idea del tipus de polímer de la mostra i l'espectre obtingut és comparat amb espectres teòrics de plàstics coneguts [15]. L'interval de treball de l'instrument és de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , amb 32 punts d'escombrat de mostra i de fons i una resolució de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

## **4. RESULTATS i DISCUSSIÓ**

### **4.1 Estudis d'adsorció de metalls en (micro)plàstics**

Els estudis d'adsorció de metalls en (micro)plàstics s'han centrat específicament en el zinc i en plom. El primer, degut a la seva presència en la majoria d'aigües naturals, potables i residuals i el segon com a exemple d'un metall tòxic a concentracions baixes.

#### 4.1.1 Resultats preliminars d'adsorció

En primer lloc es van realitzar uns estudis preliminars per tal d'avaluar l'adsorció del Zn a diferents condicions que s'havia vist a la bibliografia científica que podien afectar al procés



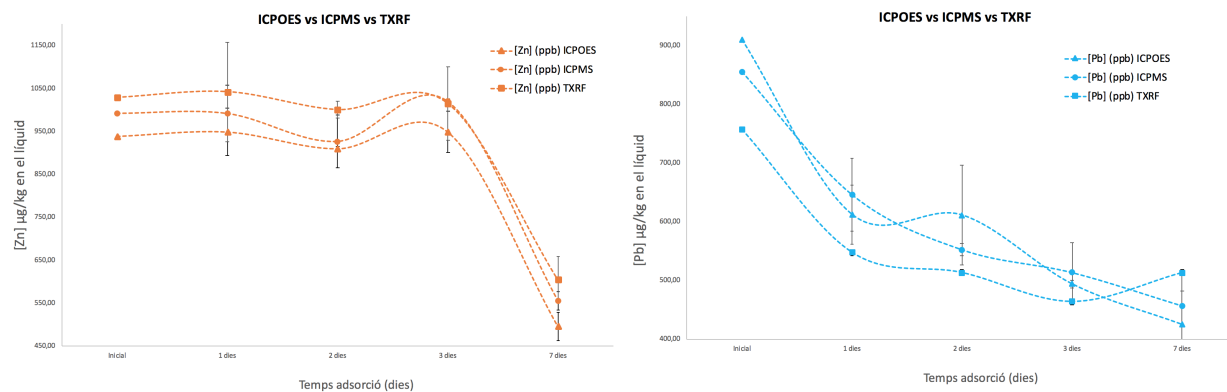
d'adsorció de metalls en (micro)plàstics [8]. Tal i com es pot observar en la Taula 3 es van considerar diferents tipus d'aigua, concentracions de metall, pH, tipus d'agitació, tipus de (micro)plàstic i presència d'àcids húmics. En tots els casos es va considerar un període d'extracció de 24 hores i les solucions es van preparar emprant una quantitat de mostra de 20 mg i un volum de 50 mL. Una vegada dut a terme el procés d'adsorció es va determinar el contingut de Zn mitjançant ICP-OES i es va observar que el contingut de Zn en la solució inicial no diferia significativament del determinat en l'extracte obtingut després de l'experiment d'adsorció. Per tant, en les condicions estudiades semblava que no hi havia adsorció de Zn en les mostres de (micro)plàstic estudiades.

**Taula 3.** Condicions dels experiments preliminars d'adsorció. Concentració d'àcid húmic: 10 mg/L, mida partícula PE 53-63 µm, mida partícula PS 14-20 µm, surfactant Tween 80 6,8%.

Experiment	Tipus d'aigua	[Zn] (mg/kg)	pH	Surfactant	Incubador	Tipus de (micro)plàstic	Àcid Húmic
1	ISO water	20	7,72	Sí	No	PE	No
2	Fontvella	20	8,10	Sí	No	PE	No
3	MilliQ	20	6,07	Sí	No	PE	No
4	ISO water	2	7,72	Sí	No	PE	No
5	ISO water	20	7,08	Sí	No	PE	No
6	ISO water	20	7,72	No	No	PE	No
7	ISO water	20	7,72	Sí	Sí	PE	No
8	ISO water	20	7,72	Sí	No	PE	Sí
9	ISO water	10	7,72	Sí	No	PS	No
10	ISO water	20	7,72	Sí	No	PE rentat amb etanol	No

#### 4.1.2 Estudi de la cinètica d'adsorció

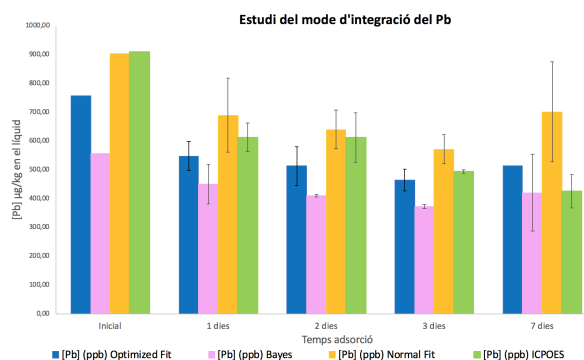
Degut als resultats preliminars obtinguts on l'adsorció és nul·la es decideix realitzar una cinètica d'adsorció (en un temps superior a 24 hores) emprant una concentració de metall de 1 mg/kg. Per tal de confirmar els resultats obtinguts, el contingut de metalls (Zn i Pb) en els extractes resultants del procés d'adsorció es van analitzar mitjançant tres tècniques analítiques diferents: ICP-MS, ICP-OES i TXRF.



**Figura 3.** Comparació de les cinètiques d'adsorció del zinc i plom de les diferents tècniques utilitzades durant 7 dies. Les barres d'error fan referència a la desviació estàndard dels replicats.

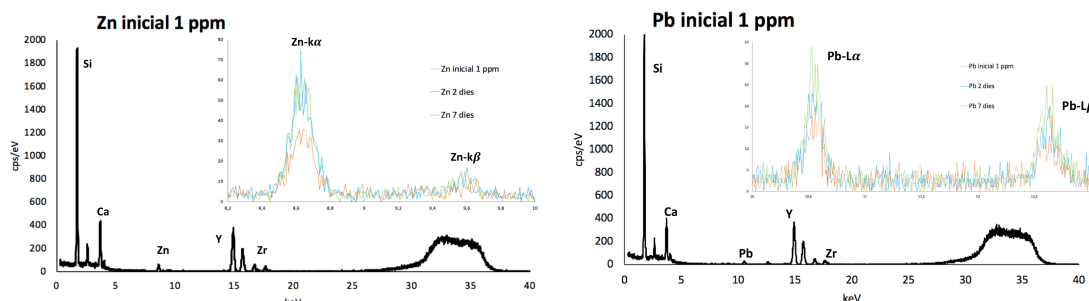
El gràfic de l'esquerra (Figura 3) fa referència a la concentració de zinc present en el líquid durant 1, 2, 3 i 7 dies. Les tres tècniques estudiades presenten resultats amb un comportament semblant. S'observa que l'adsorció d'aquest metall és lenta ja que la concentració esdevé en l'equilibri durant els primers dies de l'experiment. És a partir del tercer dia on es veu una disminució de la concentració de zinc en el líquid. En canvi, en el cas del plom la cinètica d'adsorció del metall en el (micro)plàstic és més ràpida ja que en el primer dia s'observa una disminució de la concentració del metall en el líquid. S'aconsegueix arribar a l'equilibri d'adsorció després de 3 dies. Si es comparen les tres tècniques, els resultats de la TXRF en alguns casos són inferiors als determinats mitjançant ICP-MS i ICP-OES. Cal remarcar que el model matemàtic emprat per tal d'integrar el pic de Pb en el cas de l'anàlisi mitjançant TXRF és crític.

Com es pot observar en la Figura 4, les concentracions de Pb determinades en els extractes obtinguts varien considerablement en funció del model matemàtic emprat. Tenint en compte els resultats obtinguts, es decideix emprar el model ("Optimized Fit") per a la integració del Pb.



**Figura 4.** Mode d'integració del plom per l'anàlisi de TXRF. Les barres d'error fan referència a la desviació estàndard dels replicats.

En la Figura 5 es mostren els espectres corresponents a l'anàlisi de la solució de Zn i Pb a concentració de 1 mg/kg i una ampliació dels seus respectius pics pels diferents temps d'adsorció; 0, 2 i 7 dies.



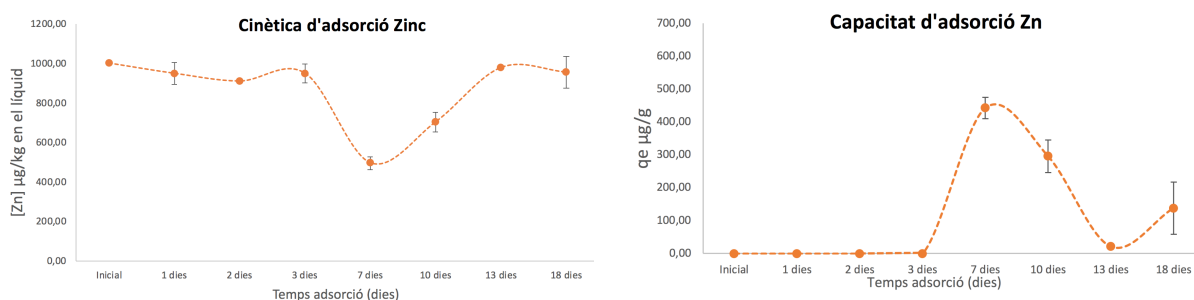
**Figura 5.** Espectres de zinc i plom amb els seus corresponents pics mitjançant TXRF. La mostra inicial (verd), amb adsorció de 2 dies (blau) i adsorció de 7 dies (taronja).

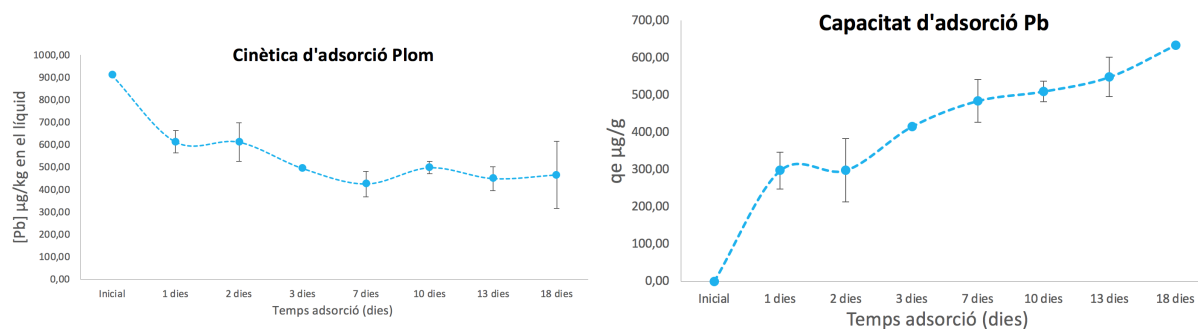
S'escullen tres períodes d'adsorció; la mostra sense adsorció anomenada inicial, al cap de 2 dies d'adsorció del metall i al cap de 7 dies. En l'espectre de zinc s'observa l'efecte comentat anteriorment, la cinètica d'adsorció d'aquest metall és lenta. Passat dos dies (blau) el comportament és similar a l'inicial. Referent al plom, la seva adsorció és més progressiva ja que durant 2 dies la concentració disminueix en comparació a l'inicial i segueix la mateixa tendència cap de 7 dies.

En la Figura 6 es mostren les cinètiques d'adsorció de cada metall durant 18 dies mitjançant ICP-OES. També es calcula la capacitat d'adsorció del metall en equilibri a partir de l'equació 1.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \cdot V \tag{eq. 1}$$

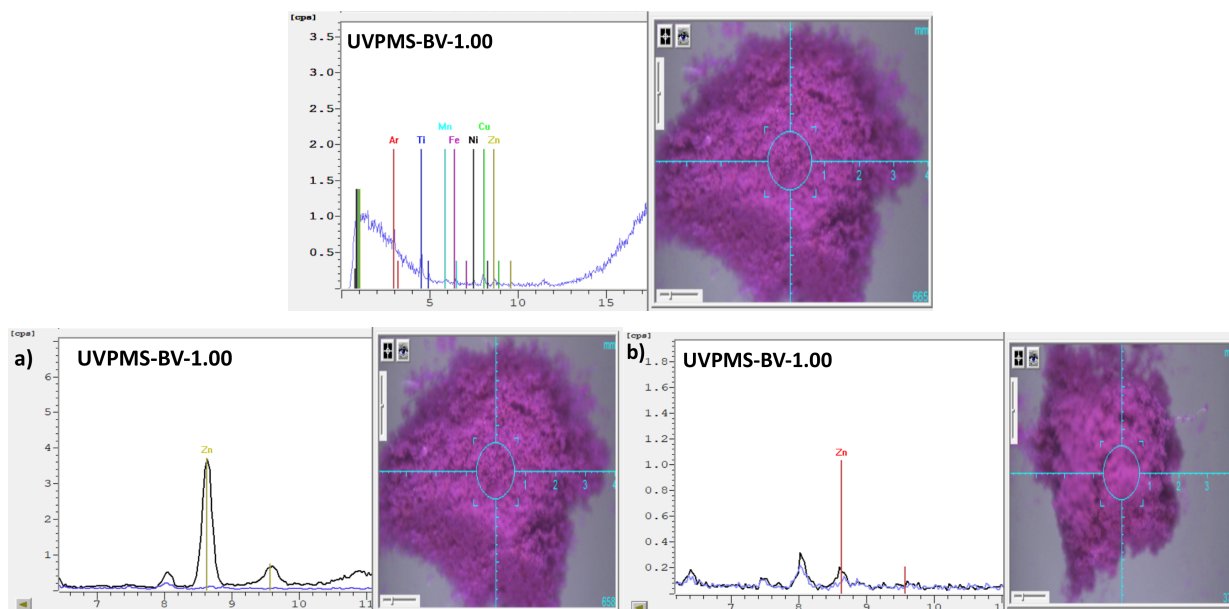
On la  $C_0$  és la concentració inicial de metalls ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $C_e$  és la concentració de metalls en el filtrat ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $V$  és el volum de la mostra (L) i  $W$  és la massa del (micro)plàstic (g).





**Figura 6.** Cinètiques d'adsorció de Zn<sup>+2</sup> i Pb<sup>+2</sup> (esquerra) i la capacitat d'adsorció de Zn<sup>+2</sup> i Pb<sup>+2</sup> en el (micro)plàstic (dreta) durant 18 dies. Les barres d'error fan referència a la desviació estàndard dels replicats.

La capacitat d'adsorció del plom en el (micro)plàstic PE amb una mida de partícula de 53-63 µm augmenta a mesura que passa el temps. Referent al zinc, es fa un anàlisi mitjançant µ-XRF per verificar els resultats obtinguts a 7 i 18 dies en la mostra sòlida (Figura 7).



**Figura 7.** Anàlisi del (micro)plàstic “UVPMS-BV-1.00” mitjançant µ-XRF. Adsorció al cap de 7 dies (a) i adsorció al cap de 18 dies (b). Unitats de l'eix Y de l'espectre són cps i eix X són keV.

Els resultats qualitius concorden amb els obtinguts amb la tècnica ICP-OES, la concentració de zinc en “UVPMS-BV-1.00” és major al cap de 7 dies en comparació a 18 dies. Sembla ser doncs que hi ha un procés d'adsorció del Zn sobre el (micro)plàstic però a mesura que passa el temps el metall es desorbeix.

Per tal de poder entendre millor el procés d'adsorció del Zn i el Pb s'estudia la química d'aquests dos metalls en el medi aquós estudiat mitjançant l'aplicació Visual Minteq [<https://vminteq.com/>].

**Taula 4.** Característiques del medi aquós ISO water emprades en l'estudi mitjançant l'aplicació Visual Minteq.

Composició ISO water	pH	T (°C)	Concentració cations i anions (mg/L)	Força iònica
0,294 g/L CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0,123 g/L MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,0648 g/L NaHCO <sub>3</sub> 5,75·10 <sup>-3</sup> g/L KCl	7,70	22	[Ca <sup>+2</sup> ] = 80,15 , [Cl <sup>-</sup> ] = 144,53 , [Mg <sup>+2</sup> ] = 12,15 , [SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] = 48,04 , [Na <sup>+</sup> ] = 17,72 , [H <sup>+</sup> ] = 0,77 , [CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> ] = 46,24, [K <sup>+</sup> ] = 3,02	8,38·10 <sup>-3</sup>

Per les solucions d'1 mg/kg de zinc s'obté la següent informació: la força iònica és de 8,38·10<sup>-3</sup>, la suma de cations és de 5,6368·10<sup>-3</sup> eq/kg i la suma d'anions és de 5,6128·10<sup>-3</sup> eq/kg. En el cas del plom, la força iònica és de 8,38·10<sup>-3</sup>, la suma de cations és 5,6125·10<sup>-3</sup> eq/kg i la suma d'anions és de 5,6114·10<sup>-3</sup> eq/kg. En la Taula 5 es mostren totes les espècies dissoltes i adsorbides presents en cada solució del metall.

**Taula 5.** Percentatge de distribució entre les espècies dissoltes i adsorbides en ISO water.

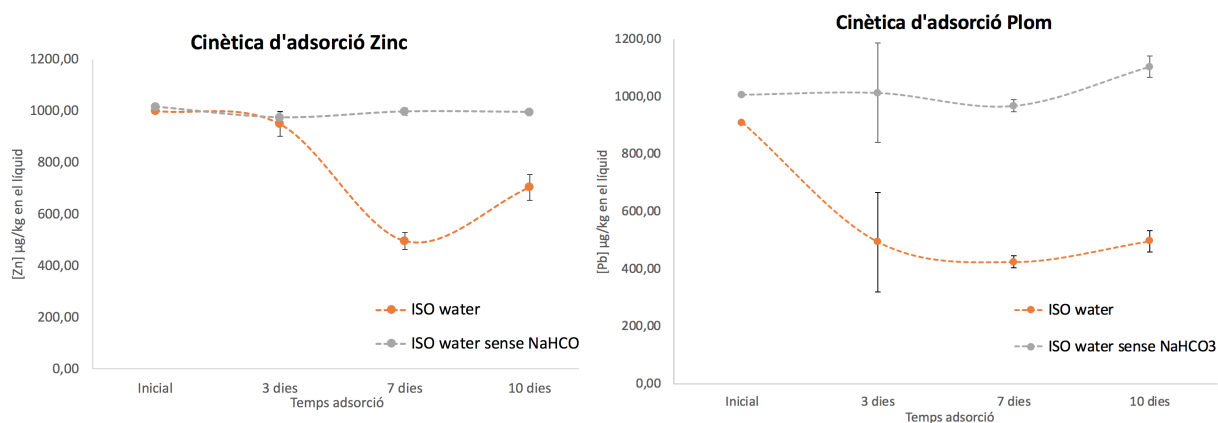
Zn <sup>+2</sup>		Pb <sup>+2</sup>	
Espècie	% de la concentració total	Espècie	% de la concentració total
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	<b>85,274</b>	PbCO <sub>3</sub> (aq)	57,984
ZnCO <sub>3</sub> (aq)	4,929	<b>Pb<sup>+2</sup></b>	<b>17,072</b>
ZnSO <sub>4</sub> (aq)	3,406	PbOH <sup>+</sup>	14,749
ZnOH <sup>+</sup>	2,571	PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6,390
Zn(OH) <sub>2</sub> (aq)	1,863	PbCl <sup>+</sup>	1,662
ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,271	PbSO <sub>4</sub> (aq)	1,568
ZnCl <sup>+</sup>	0,668	Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	0,321
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	0,012	Pb(OH) <sub>2</sub> (aq)	0,235
-	-	PbCl <sub>2</sub> (aq)	0,012

Els percentatges més elevats de la concentració total en cada espècie es troben en la seva forma iònica (M<sup>+2</sup>) i en la carbonatada (MCO<sub>3</sub>, aq). El Zn<sup>+2</sup> es presenta amb un 85,274 % de la concentració total i en canvi per Pb<sup>+2</sup> és un 17,072 %. Pels carbonats, ZnCO<sub>3</sub> té un 4,929 % i PbCO<sub>3</sub> es presenta amb un 57,984 % de la concentració total. Referent a la solubilitat de les espècies, la de ZnCO<sub>3</sub> (Kps= 1,46·10<sup>-10</sup>) és major que la de PbCO<sub>3</sub> (Kps= 3,30·10<sup>-14</sup>). Aquestes diferències entre els dos metalls podrien explicar el diferent comportament d'adsorció vist anteriorment (Figura 6). En la Taula 6 es mostren diferents minerals sobresaturats en ISO water amb el seu corresponent índex de saturació (SI).

**Taula 6.** Minerals o espècies sobresaturades en la solució.

	Mineral/Espècie sobresaturada	Índex de saturació	Estequiometria dels components
Zinc	Hidrozinca ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ )	0,164	$5Zn^{+2} + 2(CO_3)^{-2} - 6H^+ + 6H_2O$
	Smithsonita ( $Zn(CO_3)$ )	0,011	$Zn^{+2} + (CO_3)^{-2}$
Plom	Cerussita ( $Pb(CO_3)$ )	1,162	$Pb^{+2} + (CO_3)^{-2}$
	Hidrocerussita ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ )	3,746	$3Pb^{+2} + 2H_2O - 2H^+ + 2(CO_3)^{-2}$
	Hidròxid de plom (II) (s) ( $Pb(OH)_2$ )	0,896	$- 2H^+ + Pb^{+2} + 2H_2O$

Com que es fa referència a les espècies sobresaturades, SI serà major a zero tal com es comprova en la Taula 6. Les espècies sobresaturades en ISO water es presenten en forma de carbonats. És per aquest motiu que es decideix dur a terme un estudi d'adsorció de zinc i plom en "UVPMS-BV-1.00" utilitzant com a solució ISO water sense contenir  $NaHCO_3$ . En la Figura 8 es compara de la cinètica d'adsorció dels dos medis.

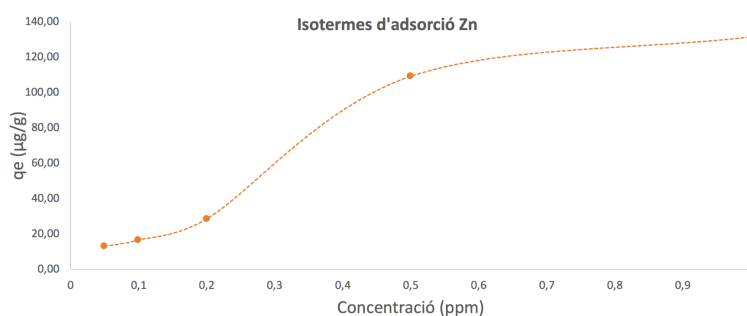


**Figura 8.** Comparació de les cinètiques d'adsorció del zinc i plom utilitzant ISO water amb i sense  $NaHCO_3$  durant 10 dies. Les barres d'error fan referència a la desviació estàndard dels replicats.

Pels resultats obtinguts, es pot observar que la química del medi és un paràmetre important en aquest tipus d'estudis ja que té una gran influència en l'adsorció del metall en el (micro)plàstic. Els experiments realitzats sense la presència de  $NaHCO_3$  mostren per exemple que el percentatge d'adsorció del Zn i Pb a 7 dies varia del 50-60% a aproximadament 0% amb i sense presència de  $NaHCO_3$  al medi.

#### 4.1.3 Estudi de les isoterms d'adsorció

Per l'estudi de les isoterms d'adsorció es representa la capacitat d'adsorció (eq. 1) del metall en el (micro)plàstic en les diferents concentracions estudiades (interval de 0,05 a 1 mg/kg). La determinació de la concentració de metalls en els extractes es va realitzar mitjançant ICP-MS. En la Figura 9 es mostra la isoterma d'adsorció obtinguda pel Zn. S'observa que la capacitat d'adsorció augmenta a mesura que augmenta la concentració del metall fins a un valor aproximat de 120  $\mu\text{g Zn/g}$ .



**Figura 9.** Isoterma d'adsorció de zinc fins a 1 mg/kg. Les barres d'error fan referència a la desviació estàndard dels replicats tot i que són més petites que el mida del símbol i no es mostren.

En el cas del Pb no va ser possible representar la isoterma d'adsorció ja que només es va poder observar adsorció de plom a les concentracions de 0,5 mg/kg ( $q_e$ : 101,8  $\mu\text{g/g}$ ) i 1 mg/kg ( $q_e$ : 172,1  $\mu\text{g/g}$ ). Estudis realitzats amb (micro)plàstics de poliestirè de mida de partícula de 10  $\mu\text{m}$  mostren capacitats d'adsorció de 0,172, 0,329, 0,428, 0,515 i 0,579 mg/g en concentracions de 10, 20, 30, 40, 50 mg/L respectivament [8].

#### 4.1.4 Efecte de la mida de partícula en el procés d'adsorció dels metalls en (micro)plàstics

Estudis demostren que la mida de partícula del (micro)plàstic afecta a l'adsorció de metalls en la seva superfície. Segons la bibliografia científica, els (micro)plàstics de menor mida tenen major capacitat d'adsorció de ions metàl·lics que els (micro)plàstics de mida de partícula superior [8]. Per verificar aquesta tendència es va comparar l'adsorció de Zn i Pb en dues mostres de PE, una amb una mida de partícula de 53-63  $\mu\text{m}$  ("UVPMS-BV-1.00") i una altra amb una mida de 3 mm ("PE-48/2"), veure secció 3.3.1. En ambdós casos l'experiment d'adsorció es va realitzar emprant 20 mg de mostra, 50 mL d'una solució de Zn i Pb de 1 mg/kg en medi ISO water i un període d'extracció de 7 dies. Una vegada passat aquest temps les mostres es van filtrar i es va determinar el contingut de metall en l'extracte obtingut mitjançant ICP-OES. En la Taula 7, es mostren els resultats obtinguts. Com es pot observar en el cas del Pb, trobem una adsorció del 53% en el cas de la mostra de PE de

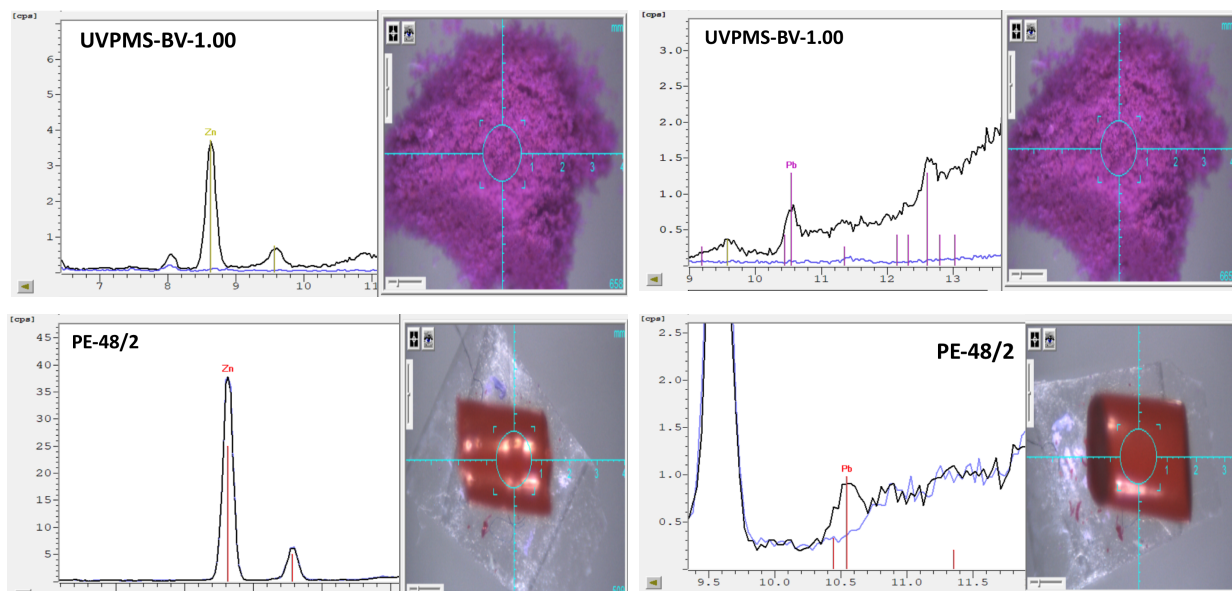
mida inferior i del 31% en el cas del PE de mida superior. Pel que fa a Zn, el percentatge d'extracció en el PE de 53-63  $\mu\text{m}$  és d'aproximadament 47% mentre que en el cas de la mostra de PE de 3 mm sembla que no té lloc el procés d'adsorció.

**Taula 7.** Resultats de les mostres líquides mitjançant ICP-OES.

Mida de partícula	Solució	[Zn] (mg/kg)	SD	[Pb] (mg/kg)	SD
53-63 $\mu\text{m}$	Inicial	939	-	909	-
	7 dies	500	30	430	60
3 mm	Inicial	1056	-	1879	-
	7 dies	1100	70	1290	30

Els residus dels (micro)plàstics obtinguts en l'experiment d'adsorció es van analitzar qualitativament de forma complementària mitjançant  $\mu\text{-XRF}$  (veure Figura 10). Els espectres de XRF obtinguts confirmen el procés d'adsorció de Zn i Pb en el PE de 53-63  $\mu\text{m}$  i l'adsorció del Pb també en el PE-48/2 de 3 mm. No obstant, no s'aprecia adsorció de Zn en la mostra de major mida de partícula. En aquest cas, tal com es pot observar, la mostra ja contenia Zn originalment (Figura 10) i per tant, aquest fet pot haver afectat al procés d'adsorció.

Veient els resultats obtinguts es confirma que la mida de la partícula és un factor rellevant en estudis d'adsorció ja que quan més petit sigui la mida de partícula major serà l'adsorció d'aquest en el (micro)plàstic.



**Figura 10.** Espectres i imatges obtingudes mitjançant l'anàlisi de  $\mu\text{-XRF}$ . Espectre blau: (micro)plàstic sense adsorció. Espectre negre: adsorció del metall al cap de 7 dies. Les condicions de mesura són les següents: col·limador de 1mm; tub raigs-X: Ànode (W), 50 kV, 173  $\mu\text{A}$ ; temps: 200s; filtre: Al 1000  $\mu\text{A}$ ; correcció fons espectral: funció polinòmica.



## 4.2 Estudis de desorció de metalls en mostres de (micro)plàstics

### 4.2.1 Estudi de desorció de Zn i Pb en mostres PE de 3 mm

Pels estudis de desorció de les mostres de polietilè “PE-20463” i “PE-34192” es realitzen quatre tests de lixiviació (veure secció 3.4). Els resultats dels extractes líquids estan recollits a la Taula 8 i 9 i la determinació de Zn i Pb es va dur a terme mitjançant ICP-MS i TXRF. Cal comentar que en cap dels experiments realitzats es va poder determinar Pb en els extractes ja que la seva concentració era inferior a 5 µg/kg.

**Taula 8.** Resultats del test TCLP de la mostra “PE-20463” mitjançant ICP-MS i TXRF.

Test	pH	Límits d'acceptació (µg/L)	[Zn] (µg/L) ICP-MS	SD	[Zn] (µg/L) TXRF	SD
DIN 38414-S4	5,85	5000	9,5	0,3	*	-
ISO water 24h	7,97	-	28	2	*	-
ISO water 48H	7,97	-	28	1	*	-
TCLP	3,75	500000	530	20	710	60
UNE ISO	1,56	75000	110	20	190	50

\*La concentració del metall no es pot detectar mitjançant l'instrument.

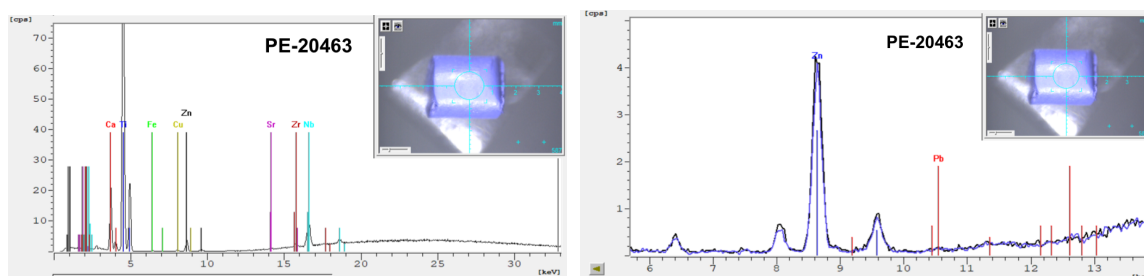
El tests TCLP i UNE ISO són els que presenten major concentració de zinc en el líquid de la mostra “PE-20463”. Cal dir que en ambdós tests s'empra un agent extractant àcid.

**Taula 9.** Resultats del test TCLP de la mostra “PE-34192” mitjançant ICP-MS i TXRF.

Test	pH	Límits d'acceptació (µg/L)	[Zn] (µg/L) ICP-MS	SD	[Zn] (µg/L) TXRF	SD
DIN 38414-S4	5,77	5000	360	4	370	8
ISO water 24h	7,95	-	370	2	230	30
ISO water 48H	7,95	-	250	1	*	-
TCLP	2,72	5000000	308	20	240	15
UNE ISO	1,64	75000	5	2	*	-

\*La concentració del metall no es pot detectar mitjançant l'instrument.

Els resultats de la Taula 9 mostren que el test DIN 38414-S4, ISO water i TCLP presenten continguts similars d'extracció de Zn mentre que la lixiviació d'aquest metall emprant la norma UNE ISO és significativament inferior. Cap de les mostres supera els límits d'acceptació establerts de cada test de lixiviació. Per tal d'intentar verificar els resultats obtinguts, es va analitzar també la mostra "PE-20463" abans i després del procediment de lixiviació emprant el test TCLP. No obstant, tal i com es pot apreciar en la Figura 11, a tall d'exemple, no es pot observar una disminució significativa del pic de Zn després del procés de desorció, degut segurament al poc contingut de metall lixiviat que no pot ser determinat mitjançant aquesta aproximació analítica.



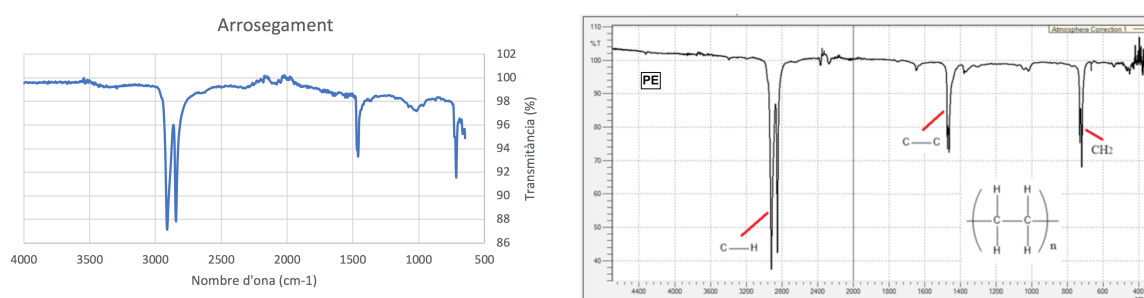
**Figura 11.** Espectre de la composició del blanc de "PE-20463" (esquerra). Espectre del test TCLP (dreta) on l'espectre blau és el blanc del "PE-20463" i l'espectre negre és després d'aplicar el test.

#### 4.2.2 Xarxes de pesca i (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*)

Per l'estudi de desorció d'aquest tipus de mostres, en primer lloc, es fan uns estudis preliminars utilitzant diferents tècniques amb l'objectiu de saber quin tipus de polímer es podia associar a cada mostra de xarxa de pesca i de (micro)plàstic mitjançant anàlisi per IR (secció 4.2.2.1) i quins metalls hi havia en la composició de cada mostra mitjançant anàlisi per  $\mu$ -XRF (secció 4.2.2.2).

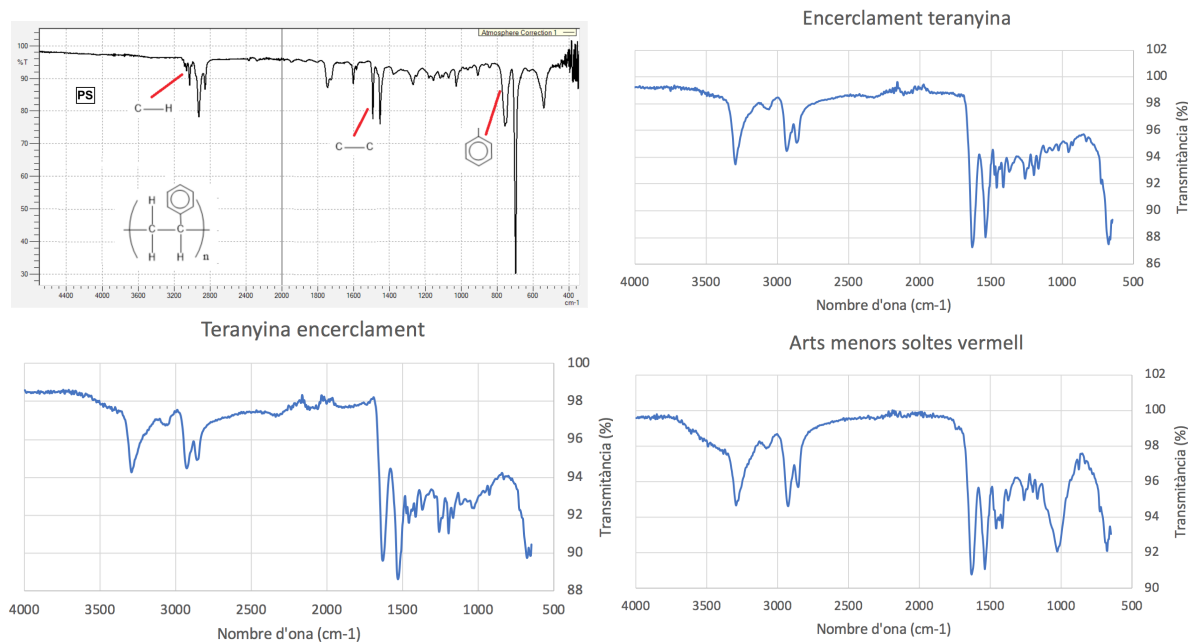
##### 4.2.2.1 Determinació del tipus de polímer

Referent a les xarxes de pesca, la Figura 12 mostra l'espectre obtingut de la mostra "Arrossegament" al qual presenta similitud amb l'espectre teòric del polietilè.



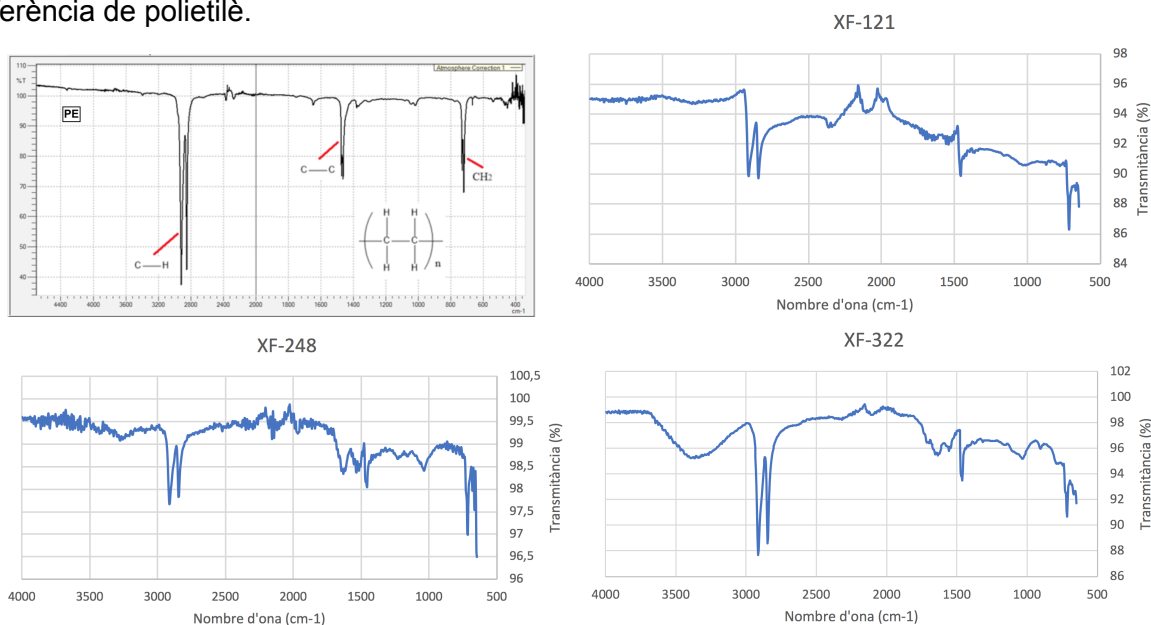
**Figura 12.** Espectre obtingut en l'anàlisi IR de la mostra "Arrossegament" (esquerra) i espectre de referència del PE [15] (dreta).

En canvi, Arrossegament corona”, “Encerclament teranyina”, “Teranyina encerclament”, “Arts menors soltes verd”, “Arts menors soltes vermell” i “Arts menors tresmall” corresponen a poliestirè, tot i que l’ajust amb l’espectre teòric no és del tot similar. En la Figura 13 es mostren uns quants espectres IR com a tall d’exemple.



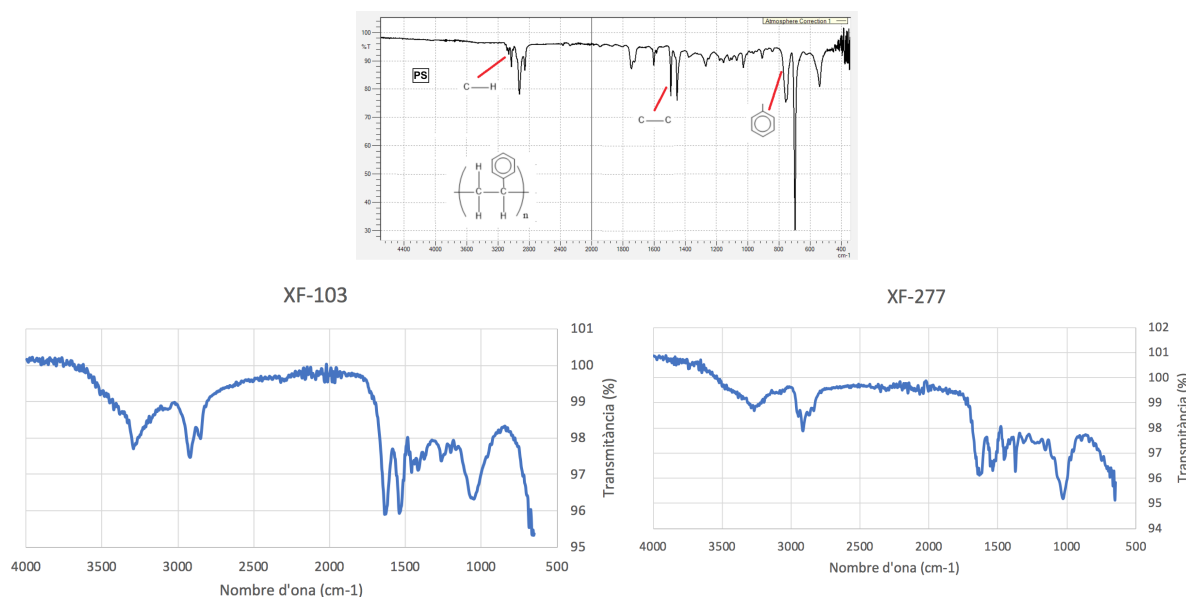
**Figura 13.** Espectres obtinguts en l’anàlisi IR de les mostres “Arrossegament corona”, “Encerclament teranyina”, “Teranyina encerclament”, “Arts menors soltes verd”, “Arts menors soltes vermell” i “Arts menors tresmall” i espectre de referència del PS [15].

Referent als (micro)plàstics obtinguts del corb marí emplomallat mediterrani (*Phalacrocorax aristotelis desmarestii*), les mostres “XF-121”, “XF-248” i “XF-322” s’associen a l’espectre de referència de polietilè.



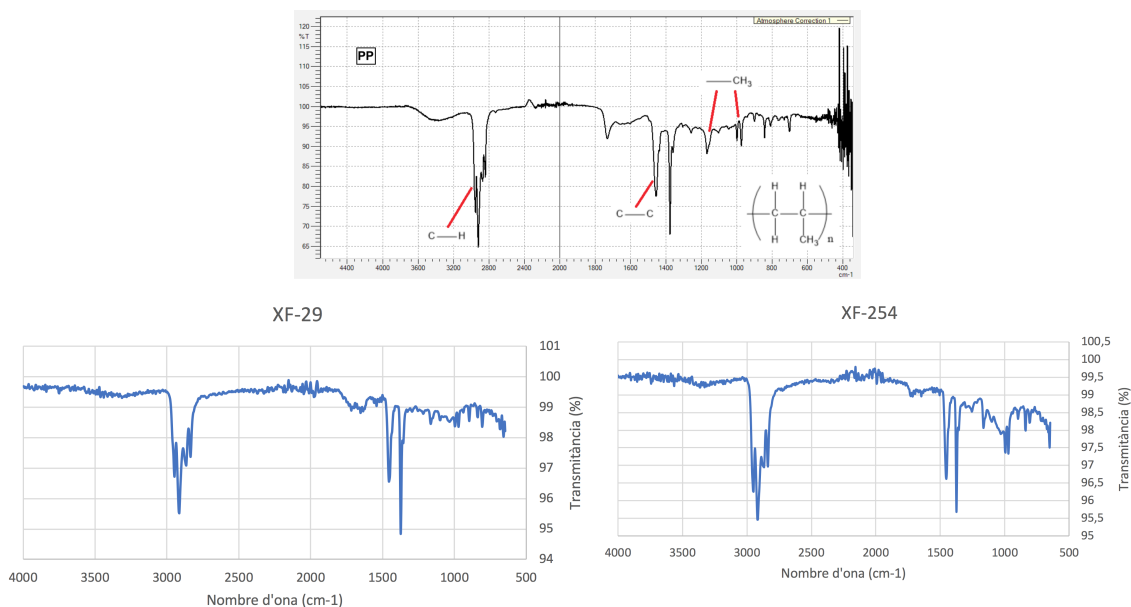
**Figura 14.** Espectre obtingut en l’anàlisi IR de les mostres XF-121”, “XF-248” i “XF-322” i espectre de referència del PE [15].

Les mostres “XF-103” i “XF-277” es comparen amb l’espectre referència de poliestirè tal com s’observa a la Figura 15.



**Figura 15.** Espectres obtinguts en l’anàlisi IR de les mostres “XF-103” i “XF-277” (a baix) i espectre de referència del PS [15] (a dalt).

En la Figura 16 es mostren els espectres de les mostres “XF-29” i “XF254” juntament amb l’espectre teòric del polipropilè al qual s’observa un alt grau de similitud entre ells.



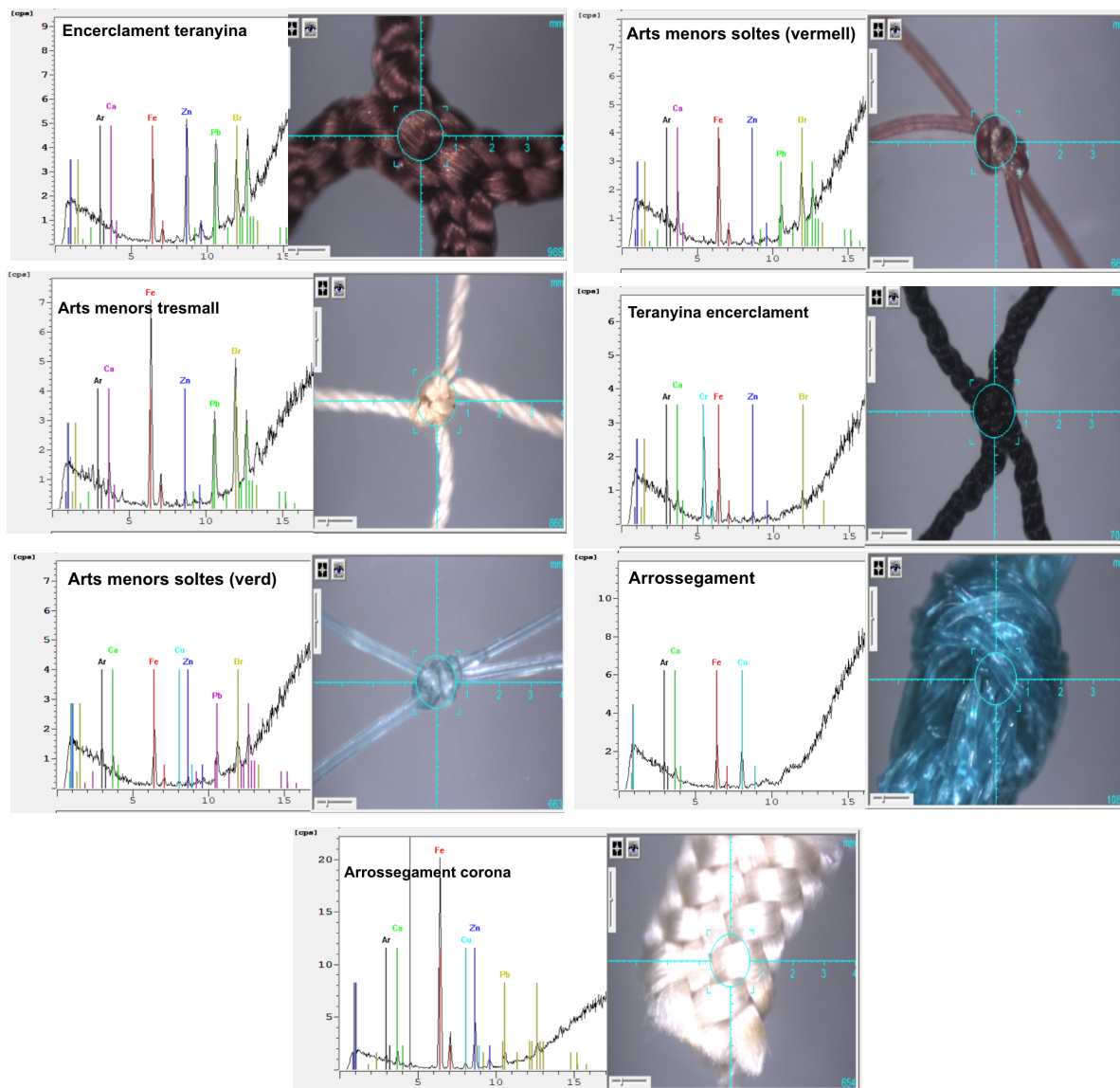
**Figura 16.** Espectres obtinguts en l’anàlisi IR de les mostres “XF-29” i “XF254” (a baix) i espectre de referència del PP [15] (a dalt).

Cal dir que no es va trobar un grau de similitud suficient entre els espectres IR obtinguts per les mostres “XF-4”, “XF-5”, “XF-102”, “XF-119” i “XF-308” amb els espectres teòrics dels

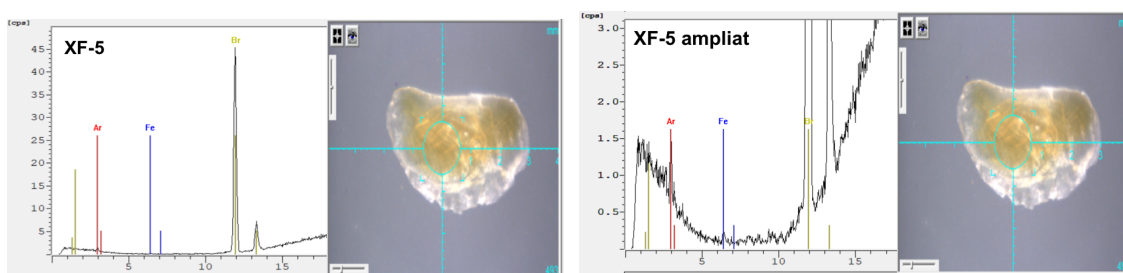
polímers més emprats en la fabricació de plàstics (PE, PP, PC, PS, PET) [15]. Per tant, no va ser possible, en aquests casos, poder identificar el tipus de polímer.

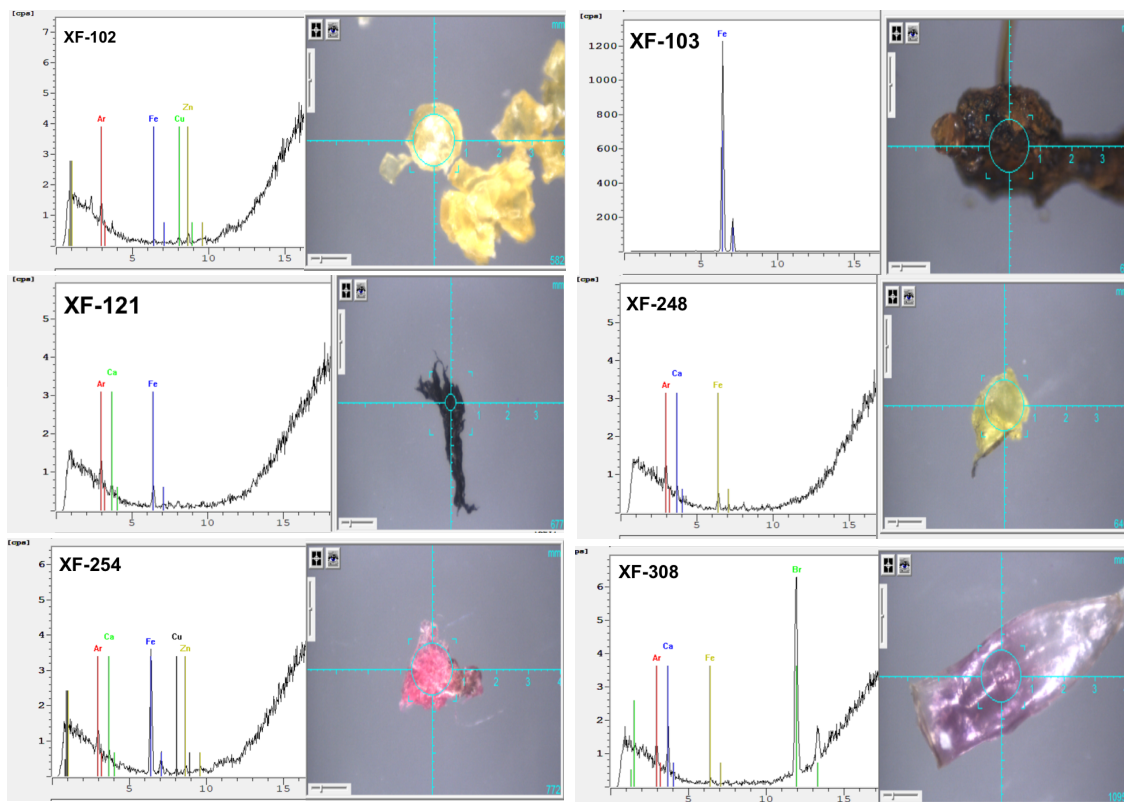
#### 4.2.2.2 Anàlisi qualitatiu mitjançant $\mu$ -XRF

En les Figures 17 i 18 es representen imatges de la zona irradiada de les mostres d'estudi utilitzant un colimador de 1 mm amb el seu corresponent espectre.



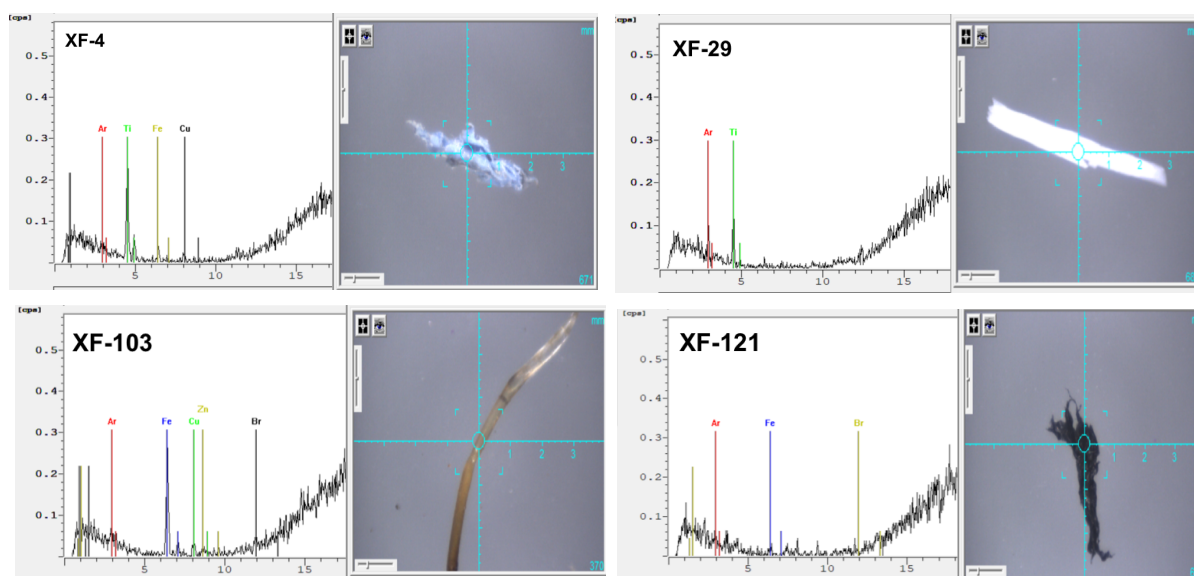
**Figura 17.** Espectres i imatges obtingudes mitjançant l'anàlisi de  $\mu$ -XRF de les mostres de xarxes. Condicions de mesura: Tubs raigs X: Ànode (W), 50kV, 173  $\mu$ A, Col 1 mm, Temps: 100 s, Filtre Al 1000  $\mu$ A, Correcció fons espectral: funció polinòmica.

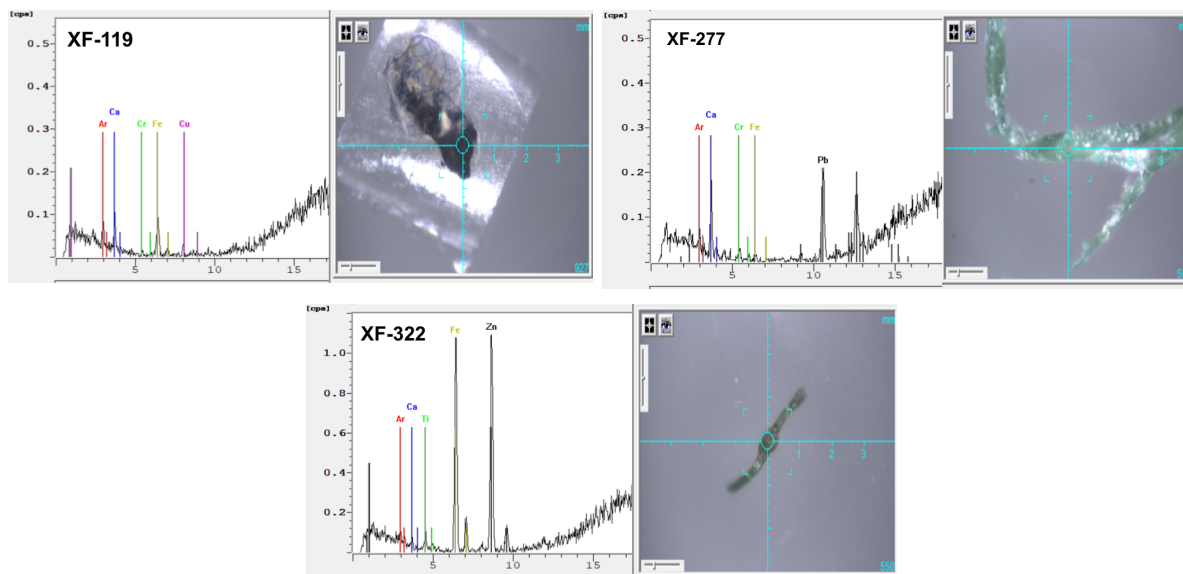




**Figura 18.** Espectres i imatges obtingudes mitjançant l'anàlisi de  $\mu$ -XRF de les mostres de (micro)plàstics obtingudes dels sistemes digestius i egagròpiles del corb marí emplomallat mediterrani. Condicions de mesura: Tubs raigs X: Ànode (W), 50kV, 173  $\mu$ A, Col 1 mm, Temps: 100 s, Filtre Al 1000  $\mu$ A, Correcció fons espectral: funció polinòmica.

Per a mostres més petites es canvia el colimador a un de 0,3 mm per obtenir millors resultats de l'àrea analitzada (Figura 19).





**Figura 19.** Espectres i imatges obtingudes mitjançant l'anàlisi de  $\mu$ -XRF de les mostres de (micro)plàstics obtingudes dels sistemes digestius i egagròpiles del corb marí emplomallat mediterrani. Condicions de mesura: Tubs raigs X: Ànode (W), 50kV, 173  $\mu$ A, Col 0.3 mm, Temps: 200 s, Filtre Al 1000  $\mu$ A, Correcció fons espectral: funció polinòmica.

Per una millor representació visual, la Taula 10 mostra un breu resum dels metalls presents en les mostres analitzades.

**Taula 10.** Metalls presents en els (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani (verd) i a les xarxes de pesca (rosa).

	Fe	Zn	Pb	Cu	Cr	Ti
"XF-4"						
"XF-5"						
"XF-29"						
"XF-102"						
"XF-103"						
"XF-119"						
"XF-121"						
"XF-248"						
"XF-254"						
"XF-277"						
"XF-308"						
"XF-322"						

	Fe	Zn	Pb	Cu	Cr	Ti
A						
B						
C						
D						
E						
F						
G						

Per les xarxes de pesca:  
 A=Arrossegament, B=Arrossegament corona, C=Arts menors soltes verd, D=Arts menors soltes vermell, E=Arts menors Tresmall, F=Encerclament Teranyina, G=Teranyina Encerclament.

Com es pot observar, la majoria dels metalls presents en les mostres objecte d'estudi detectables per  $\mu$ -XRF són el ferro, zinc i coure. També cal destacar que en el 70% de les xarxes de pesca utilitzades s'ha detectat la presència de Pb.

#### 4.2.2.3 Tests UNE ISO i PBET per l'estudi de desorció de les mostres

Finalment, es van aplicar dos tests de lixiviació a totes les xarxes de pesca i en el cas de (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani s'escullen dues mostres que contenen plom i zinc ("XF-277" i "XF-322"). Tots els extractes són analitzats mitjançant ICP-MS per a determinar la concentració de metalls.

La Taula 11 mostra la concentració dels metalls presents en cada extracte analitzat en el test UNE ISO (2009/48/CE). Les condicions utilitzades en aquest test simulen el contacte del material amb els sucs gàstrics dels humans durant un temps determinat després de la seva ingestió. S'observa que per part del ferro, s'obtenen altes concentracions del metall en gairebé totes les mostres estudiades. Per altra banda, el crom i titani es presenten en poca quantitat i en algunes mostres no es pot quantificar mitjançant l'instrument degut a que presenten concentracions inferiors a 10  $\mu\text{g/L}$ , patró utilitzat amb menor concentració. Cal remarcar també que la xarxa B (Arrossegament corona) lixivia una concentració apreciable de Pb en solució.

**Taula 11.** Resultats del test UNE ISO. Per les xarxes de pesca: A=Arrossegament, B=Arrossegament corona, C=Arts menors soltes verd, D=Arts menors soltes vermell, E=Arts menors Tresmall, F=Encerclament Teranyina, G=Teranyina Encerclament.

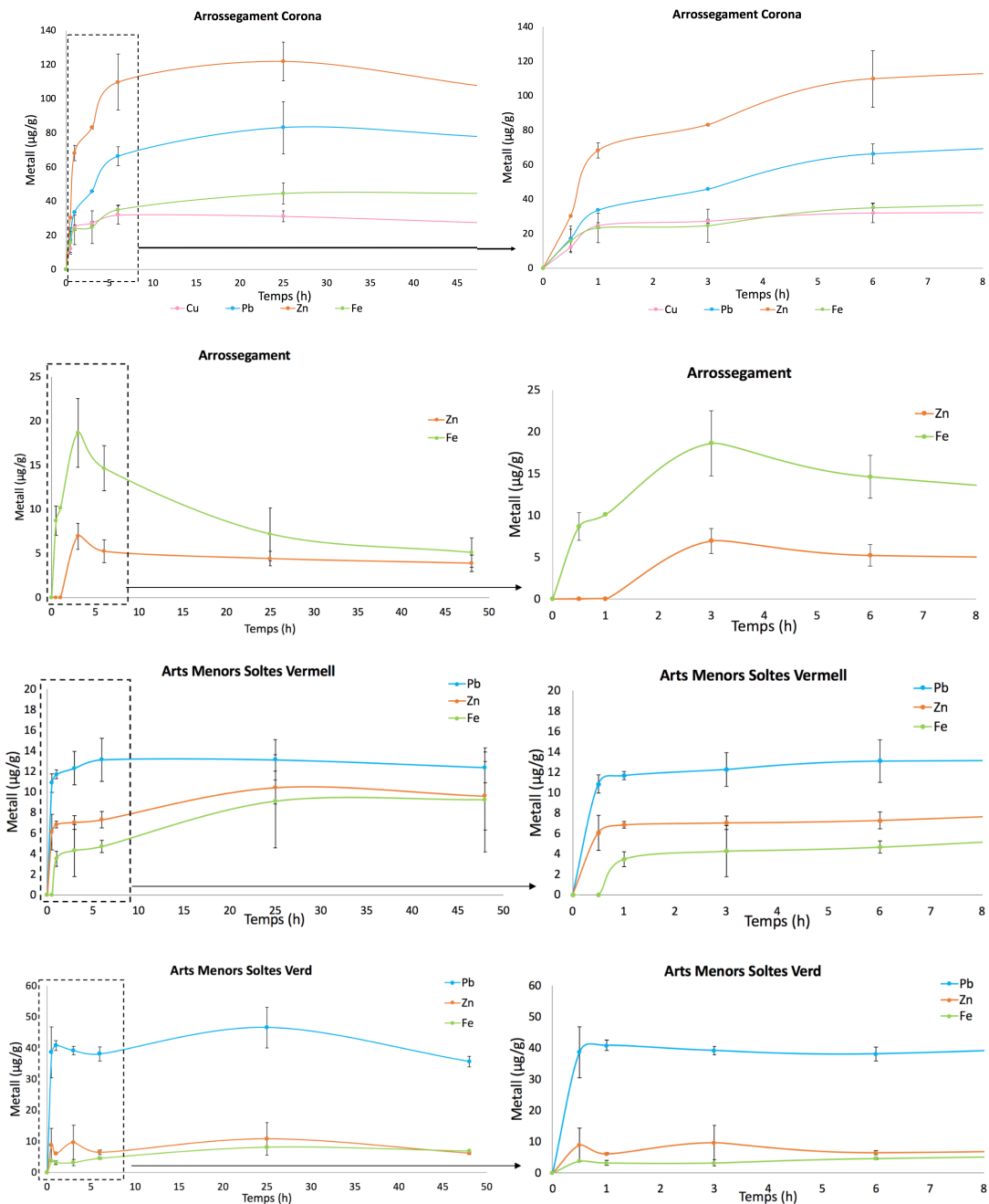
Mostra	[Cu] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	[Pb] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	[Zn] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	[Ti] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	[Cr] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD	[Fe] ( $\mu\text{g/L}$ )	SD
A	<5	-	9	2	<5	-	<10	-	<10	-	220	20
B	700	100	1060	240	550	100	<10	-	<10	-	140	270
C	20	2	28	3	20	3	<10	-	<10	-	250	50
D	20	0,02	30	0,02	30	0,8	<10	-	<10	-	220	30
E	100	10	100	30	90	4	<10	-	10	2	1040	60
F	70	2	90	3	450	30	<10	-	<10	-	300	100
G	200	20	400	40	90	5	<10	-	30	1	300	10
XF-277	<5	-	<5	-	<5	-	<10	-	<10	-	7	-
XF-322	12	-	20	-	8	-	<10	-	<10	-	<5	-

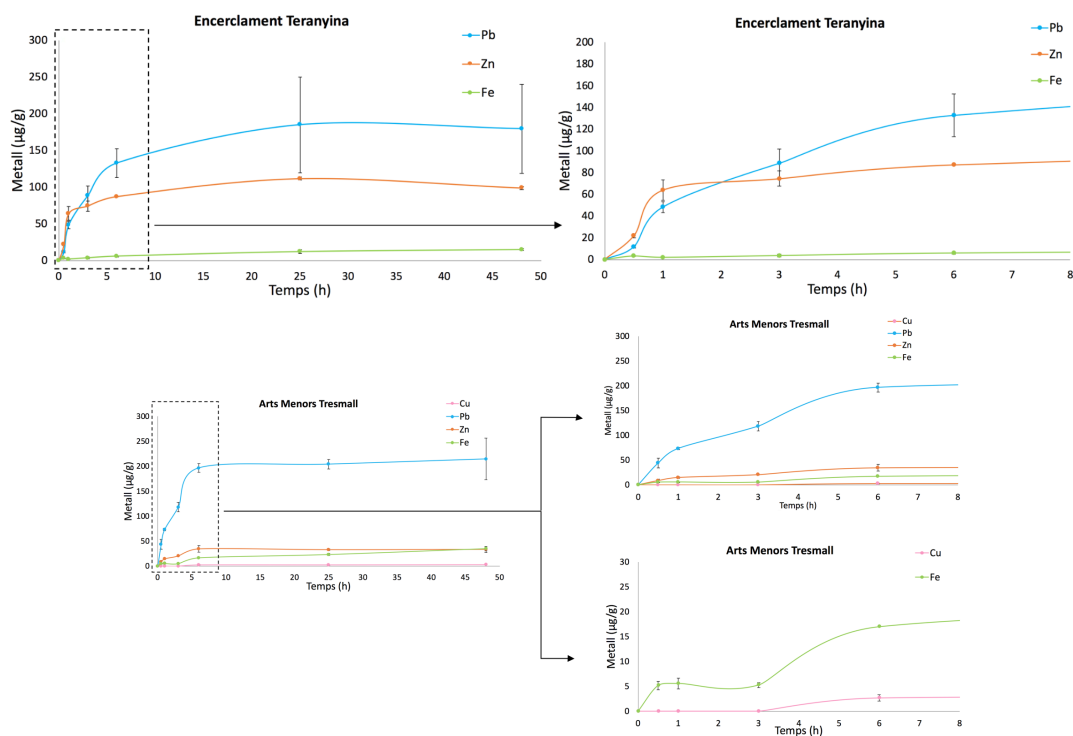
Els límits de desorció establerts per a metalls en mostres de joguines de categoria I (materials secs, trencadissos, en format pols o flexibles) són els següents: Cr(III): 750  $\mu\text{g/L}$ ,



Cu: 12450 µg/L, Pb: 40 µg/L i Zn: 75000 µg/L. Els resultats de la Taula 11 mostren que en el cas del Pb hi ha xarxes de pesca que superen el límit establert.

El test PBET és una prova d'extracció basada en la fisiologia de les aus. S'estudia només per a les xarxes de pesca ja que es volen utilitzar les característiques que presenta el medi per avaluar si alguna de les mostres pot tenir relació amb els (micro)plàstics extrets del corb marí emplomallat mediterrani. En la Figura 20 es mostren els resultats obtinguts referent a la cinètica de desorció de cada xarxa de pesca estudiada amb els metalls que s'han pogut detectar per ICP-MS durant un període de 48 hores. Cal dir que després de les 48 hores es continua arribant a l'equilibri per això els gràfics es mostren fins a aquest temps.





**Figura 20.** Anàlisi del test PBET de les cadascuna de les xarxes de pesca estudiades. Les barres d’error fan referència a la desviació estàndard dels replicats.

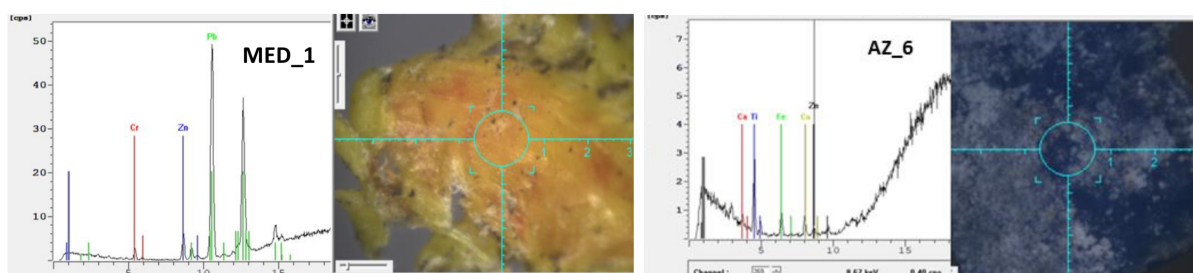
Els gràfics que es troben en la Figura 20, l’eix de les ordenades s’hi representa els µg de metall obtinguts en 0,1 grams de mostra, quantitat inicial de (micro)plàstic pesat. Així doncs, ens permet obtenir informació de la lixiviació de mostra sòlida.

En els gràfics de l’esquerra es mostra la concentració dels extractes en tot el període de temps seleccionat per realitzar el test PBET. I en els gràfics de la dreta es fa un “zoom” de les primeres 8 hores on realment es veu que té lloc la lixiviació ja que després s’arriba a l’equilibri. Realment per la majoria de metalls en les primeres dues hores és quan es produeix la major lixiviació de metall. En el cas del Pb, en algunes mostres (“Encerclament Teranyina” i “Arrossegament corona”), la cinètica de desorció és una mica més lenta però tot i així s’arriba a l’equilibri abans de les 5 hores. Cal fer esment també que el Pb és un dels metalls que es lixivia en major grau en gairebé totes les xarxes estudiades. Aquest fet és rellevant, tenint en compte la seva toxicitat per a organismes vius a concentracions baixes. En la referència [14], els resultats del test PBET pel Pb mostren que en 40h el metall es lixivia del (micro)plàstic ja que després s’arriba a l’equilibri. En (micro)plàstics de polipropilè s’obté una concentració de Pb de 300 µg/g. D’altres polímers com el clorur de polivinil s’obté una concentració de Pb de 1100 µg/g.

Com es pot apreciar en la Figura 20, en alguns casos trobem una dispersió dels resultats bastant gran entre els duplicats realitzats per a cada temps. Per a futurs estudis potser caldria disminuir la mida de partícula de les mostres per intentar disminuir aquesta dispersió.

#### 4.2.3 Estudi de desorció de metalls en (micro)plàstics provinents del Mar Mediterrani i l'Oceà Atlàntic

Finalment, es va voler estudiar la desorció de metalls en dues mostres de (micro)plàstics provinents del Mar Mediterrani i Oceà Atlàntic (veure secció 3.2). En primer lloc es realitza un estudi a nivell qualitatiu mitjançant  $\mu$ -XRF per veure quins metalls estan presents en les mostres "MED\_1" i "AZ\_6" abans d'aplicar el del test de lixiviació (Figura 21).



**Figura 21.** Espectres i imatges obtingudes mitjançant l'anàlisi de  $\mu$ -XRF de les mostres de (micro)plàstics obtingudes del Mar Mediterrani i Oceà Atlàntic. Condicions de mesura: Tubs raigs X: Ànode (W), 50kV, 173  $\mu$ A, Col 1 mm, Temps: 100 s, Filtre Al 1000  $\mu$ A, Correcció fons espectral: funció polinòmica.

En la mostra "MED\_1" es detecta una elevada presència de plom i també conté zinc i crom. En canvi, per a "AZ\_6" es mostren pics de calci, titani, ferro, coure i zinc. A partir d'aquesta informació dels metalls presents en cada mostra, es procedeix a realitzar l'estudi de desorció.

El test de lixiviació de metalls emprat en els extractes és UNE ISO (veure secció 3.4 per la seva preparació) i els extractes obtinguts s'analitzen mitjançant ICP-MS.

**Taula 12.** Resultats del test UNE ISO per les mostres "MED\_1" i "AZ\_6", (n=3 mesures)

Mostra	[Cu] ( $\mu$ g/L)	SD	[Pb] ( $\mu$ g/L)	SD	[Zn] ( $\mu$ g/L)	SD	[Ti] ( $\mu$ g/L)	S D	[Cr] ( $\mu$ g/L)	SD	[Fe] ( $\mu$ g/L)	SD
"MED_1"	36,5	0,4	46,9	0,6	12,9	0,2	<10	-	<10	-	<5	-
"AZ_6"	<5	-	<5	-	7,56	0,01	<10	-	<10	-	40,0	1,2

En la Taula 12 per a la mostra "MED\_1" es detecta plom i zinc, igual que en l'anàlisi per  $\mu$ -XRF, però mitjançant ICP-MS es manifesta concentració de coure present en l'extracte. Per "AZ\_6" la concentració de ferro és més pronunciada que la de zinc. Referent al plom, la concentració del metall excedeix del límit establert en el test UNE ISO 2009/48/CE, [Pb]: 40  $\mu$ g/L.

## 5. CONCLUSIONS

In this project, several laboratory controlled experiments have been conducted to study metal adsorption and desorption in commercial and environmental (micro)plastic samples. The main conclusions derived from these findings are:

- Metal adsorption kinetics and isotherms on (micro)plastics highly depends on the type of metal and the chemistry of the aqueous solution. The maximum adsorption capacity estimated in ISO water was 442,88  $\mu\text{g/g}$  for  $\text{Zn}^{+2}$  and 634,43  $\mu\text{g/g}$  for  $\text{Pb}^{+2}$  on 53-63  $\mu\text{m}$  polyethylene (micro)plastic.
- Zinc and lead adsorption experiments performed using (micro)plastic samples with different particle sizes (53-63  $\mu\text{m}$ , 3 mm) confirm that the metal adsorption is higher for smaller sized (micro)plastic samples so they may cause more damage to aquatic organisms.
- Metal desorption in (micro)plastic depends on the type of leaching solution used to perform the experiment. Usually, for acid solutions (i.e, TCLP test: 0,1M acetic acid) the amount of metal leached into solution is higher.
- Fishing net samples are usually made of PE and PS polymers and also include some metals such as Fe, Zn, Cu. In some samples also more toxic elements such as Pb and Cr are also identified.
- Leaching test (UNE ISO 2009/48/CE) performed in the fishing net samples demonstrated a considerable leaching of metals with values up to 1000  $\mu\text{g/kg}$ . Results derived from the PBET extraction test demonstrated also that significant quantities of elements associated with (micro)plastics can be migrated under simulated gastric conditions of seabirds. It should also be mentioned that Pb is one of the metals that is leached to a greater degree in almost all the fishing net samples studied. This fact is relevant, considering its toxicity to living organisms at low concentrations.
- Several metals (Cu, Pb, Zn, Ti, Cr and Fe) were also identified in the (micro)plastic samples collected in the Mediterranean Sea and Atlantic Ocean. However, these metals are not desorbed easily from the samples. Using the leaching test (UNE ISO 2009/48/CE) we estimated in the acidic aqueous solution a maximum concentration of metal of 47  $\mu\text{g/kg}$  (for a ratio: 0,1g/5mL). This fact can be related to the previous ageing of the samples in the sea water.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Andrady, A. L., (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- [2] Al Mamun, A., Prasetya, T.A.E., Dewi, I.R., Ahmad, M., (2023) Microplastics in human food chains: Food becoming a threat to health safety. *Science of the Total Environment*, 858 (1), 159834. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159834>
- [3] Frias, J.P.G.L., Nash, R., (2019). Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 145-147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>
- [4] GESAMP. (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment, part 1. No. 90, 96p.
- [5] Liu, S., Huang, J.H., Zhang, W., Shi, L.X., Yi, K.X., Yu, H.B., Zhang, C.Y., Li, S.Z., Li, J.N., (2022). Microplastics as a vehicle of heavy metals in aquatic environments: a review of adsorption factors, mechanisms, and biological effects. *Journal of Environmental Management*, 302, 113995. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113995>
- [6] Brandon, J., Goldstein, M., Ohman, M.D., (2016). Long-term aging and degradation of microplastic particles: comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. *Marine Pollution Bulletin*, 110, 299-308. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.048>
- [7] Cooper, D.A., Corcoran, P.L., (2010). Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 650-654. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>
- [8] Yuan, W., Zhou, Y., Chen, Y., Liu, X., Wang, J., (2020). Toxicological effects of microplastics and heavy metals on the *Daphnia magna*. *Science of the Total Environment*, 764, 141254. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141254>
- [9] Turner, A., (2018). Mobilisation kinetics of hazardous elements in marine plastics subject to an avian physiologically-based extraction test. *Environmental Pollution*, 236, 1020-1026. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.023>
- [10] Marguí, E., Hidalgo, M., Queralt, I., Rodríguez, R., (2006). Métodos de evaluación del riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos sólidos.
- [11] OECD/OCDE. (2004). OECD Guideline for testing of chemicals. *Daphnia sp.*, Acute Immobilisation Test. 202
- [12] Official Journal of the European Union. (2021). Commission implementing decision (EU) 2021/867 on harmonised standards for toys drafted in support of Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council. 190
- [13] UNE EN 71-3:2019 Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements.
- [14] Smith, E.C., Turner, A., (2020). Mobilisation kinetics of Br, Cd, Cr, Hg, Pb and Sb in microplastics exposed to simulated, dietary-adapted digestive conditions of seabirds. *Science of the Total Environment*. 733, 138802. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138802>
- [15] Velandia Cabra, J.R. (2018). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja, *Revista Ontare*. 5, 115. <https://doi.org/10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>