

Los polímeros: continentes y contenidos de las aguas

Francisco ARMIJO⁽¹⁻²⁾

⁽¹⁾Escuela Profesional de Hidrología Médica, Facultad de Medicina,
Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

⁽²⁾Departamento de Radiología, Rehabilitación y Fisioterapia, Facultad de Medicina,
Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España
farmijoc@med.ucm.es

Recibido: 12-05-20

Aceptado: 01-07-20

Resumen

Este trabajo presenta una breve visión de lo que sucedió desde el origen de los tiempos hasta que el hombre pobló la tierra, descubrió sus propios orígenes y su composición polimérica, sintetizó sustancias de carácter polímero, con ellas fabricó objetos que mejoraron su vida, aprovechó sus valiosas propiedades en su beneficio, y envasó en ellos la sustancia más importante, el agua. El hombre, el gran polímero, por desidia e incluso dolo, contaminó con polímeros sus aguas y su propio planeta y ahora busca afanosamente como deshacer el entuerto.

Palabras claves: polímeros, envases, PET, microplásticos, contaminación, reciclaje, el gran polímero

Polymers: As continents and contents of waters

Abstract

This paper presents a brief vision of what happened from the beginning of time until man populated the earth, discovered his own origins and its polymeric composition, synthesized polymeric substances, with them made objects that improved his life, took advantage of his valuable properties for their benefit, and packed in them the most important substance, water. The man, the great polymer, out of carelessness and even fraud, contaminated the waters and his own planet with polymers and now he is eagerly seeking to undo the mess.

Key words: polymers, packaging, PET, microplastics, pollution, recycling, the big polymer

REFERENCIA NORMALIZADA

Armijo F. Los polímeros: continentes y contenidos de las aguas. Bol Soc Esp Hidrol Med, 2020; 35(2): 97-126. DOI: 10.23853/bsehm.2020.0969

INTRODUCCIÓN

Todas las criaturas que poblamos la Tierra descendemos de un único organismo, llamado del inglés Last Ultimate Common Ancestor (LUCA), que fue capaz de iniciar, hace millones de años, los procesos físicos y químicos propios de lo que hoy llamamos vida. La vida humana se construye a partir de una macromolécula de material genético, un polímero⁴¹.

Solo hace algo más de un siglo se preparó el primer polímero orgánico sintético, la baquelita, que marcó el comienzo de la era de los plásticos. En poco más de cien años los polímeros y sus derivados, los plásticos, han modificado la vida de los humanos, proporcionándoles unos materiales capaces de mejorar todos los aspectos de su existencia, pero su mal uso ha causado estragos a los animales y al ecosistema que nos rodea.

Este comportamiento egoísta ha llegado a las aguas, que se benefician de la capacidad de los polímeros para contenerla en envases adecuados a cada tipo de aplicación, pero que también las invaden con microplásticos, fruto del abandono incívico de los mismos envases en la naturaleza.

En este trabajo repasamos la historia del conocimiento del agua y de los polímeros y su interacción, señalando que ventajas y problemas se derivan de su uso y que soluciones se aplican para resolver los problemas sanitarios y ambientales que su empleo incorrecto ha generado.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha utilizado el método heurístico, buscando fuentes bibliográficas sobre el tema y ordenándolas para poder dar una visión sencilla, en orden cronológico, de la formación del agua, del Universo, del hombre y de los polímeros, de su aplicación y uso como envases para las aguas y de cómo su empleo y posterior mala gestión ha llevado a polucionar el medio ambiente.

ANTECEDENTES

Breve línea temporal de la historia. Relato de la física

En su libro *Sapiens: De animales a dioses*, el escritor Yuval Noah Harari, explica que, hace unos 13500 millones de años, la física comenzó el relato del origen de la materia, la energía el tiempo y el espacio⁴⁹.

En el principio no había nada, ni espacio, ni tiempo, ni luz, en esa nada y de esa nada nació el Universo en el llamado Big Bang, como un punto caliente y denso con un tamaño nulo, en el que la densidad y la curvatura espacio y tiempo llegaron ser infinitas⁴²⁻⁵¹⁻⁵².

Los primeros átomos y moléculas. Relato de la química

Unos 300.000 años después, materia y energía iniciaron a unirse en estructuras más complejas, llamadas átomos y moléculas, HeH⁺ la primera, su relato se llama química, en la escala astronómica del tiempo ambos relatos pueden considerarse coetáneos, una diferencia de solo 0,002 % los separa²⁻⁴⁸⁻⁴⁹.

Menos de mil millones de años después del Big Bang, cuando el Universo tenía solamente el 5% de su edad, ya se habían formado las primeras moléculas de agua, hace unos 13.100.10⁶ años⁶⁻¹⁸.

Más de nueve mil millones de años después del Big Bang comenzó a formarse el sistema solar por el colapso gravitacional de una nube de polvo y gas, unos 100 millones de años después el polvo en órbita alrededor de la protoestrella central, el Sol, formó los planetas⁹⁵.

Se considera que la Tierra se formó hace 4.540 millones de años a partir del disco de gas y polvo que giraba alrededor del Sol primigenio, nació por agregación de planetesimales, algunos secos procedentes de las regiones espaciales más cercanas al Sol, otros, los llegados de más allá de la línea de nieve, aportaron cierto volumen de agua³⁵⁻⁹⁶.

Los primeros pasos de la vida. Relato de la biología

Hace unos 3.800 millones de años, en la Tierra, determinadas moléculas se combinaron para formar estructuras grandes e intrincadas llamadas organismos, su relato se llama biología⁴⁹.

Como he referido anteriormente, todas las criaturas que pueblan la Tierra descendemos de un único organismo, que fue el primero en estrenar todos los procesos físicos y químicos propios de lo que hoy llamamos vida, bautizado con el nombre LUCA, en español, el Último Antepasado Común.

La reconstrucción más verosímil de LUCA nos muestra un organismo dotado de un sistema de procesamiento de la información genética bastante complejo, un metabolismo central casi completo y la capacidad de sintetizar numerosos compuestos. LUCA era más sencillo que las células actuales en cuanto a su capacidad de respuesta al medio, pero lo que resulta más complicado de conocer es qué tipo de membrana celular poseía, lipídica o inorgánica⁴¹.

Hasta ahora nadie ha conseguido identificar a LUCA. Pero las pistas que nos llevarán hasta él son cada vez más numerosas. No olvidemos que el código genético que LUCA inauguró es universal, esto es, compartido por todos los seres vivos presentes y pasados del planeta. Lo cual quiere decir que las características de LUCA están, en cierto modo, grabadas en el interior de nuestros propios genes²⁶⁻²⁷.

Las formas de vida más antiguas halladas en la Tierra tienen una edad de 3.760 millones de años. Pero las características de esos microbios, dotados ya de cierta complejidad y diversidad, hacen pensar que existió una forma de vida anterior, de la que todos descenden, y que esa forma de vida podría ser incluso varios cientos de millones de años más antigua⁷⁰.

Dando un portentoso salto en el tiempo, parece que hace unos trescientos mil años el Homo sapiens ya vivía en Marruecos, por los fósiles hallados en el yacimiento de Jebel Irhoud, y ya solo hace setenta mil años se empezaron a formar estructuras más complejas llamadas culturas, su desarrollo se llama historia⁴⁹⁻⁵⁹.

La historia reciente ya la podemos datar muy exactamente para los actores de nuestro título, el agua y los polímeros, para ellos disponemos de fechas bastante concretas.

Historias de la química del agua

El 21 de abril 1784 Antoine Lavoisier leyó ante la Academia Francesa una memoria en la que relataba un experimento realizado el 24 de junio de 1783 ante el rey Luis XVI (1754-1793), en el que aplicó una descarga eléctrica a una mezcla de hidrógeno y oxígeno que generó varias gotas de agua.

Posteriormente continuó su explicación en otro trabajo titulado “Memoria donde se prueba, por la descomposición del agua, que este fluido no es en absoluto una sustancia simple, y que existen numerosos medios de obtener el aire inflamable que forma parte de ella como principio constituyente”⁸⁰⁻⁸¹. Quedaba resuelto el secreto de la composición del agua.

Casi cien años más tarde Svante Arrhenius, en 1884 presentó su teoría, como parte de su tesis doctoral, según la cual en las disoluciones los compuestos químicos disueltos están disociados en iones y su grado de disociación aumenta con la disminución de la concentración. Los miembros del tribunal después de un examen de cuatro horas, creyendo que esta teoría era errónea, lo aprobaron con la mínima calificación posible. La aparición del texto de la teoría en alemán en 1887, la dio a conocer en el mundo de la química y el apoyo prestado por importantes científicos contribuyó, aunque lentamente, a su general aceptación⁵⁻⁷¹. Quedaba resuelto el secreto de los compuestos disueltos en las aguas.

Tendría que transcurrir casi otro siglo para tener una definición, creemos que correcta, de la estructura del agua. Se trata de una malla tridimensional en la que cada molécula de agua tiene de cuatro a cinco vecinas cercanas, unidas por puentes de hidrógeno. Los enlaces tienen preferencia local por la disposición geométrica espacial tetraédrica, pero con una gran porción de enlaces deformados o rotos⁹³.

Tres fechas, de tres siglos consecutivos, para conocer la composición de la sustancia agua y el cómo las aguas minerales naturales llegan a adquirir sus componentes y características.

Historias de la química de los polímeros. La era de los plásticos

Se considera que la denominada era de los plásticos comienza en 1833 cuando el químico sueco Jöns Jakob Berzelius introdujo el término polímero, reconociendo el hecho de que dos compuestos pueden tener la misma composición elemental, pero diferentes pesos moleculares¹⁷.

Los químicos Heinrich Hermann Hlasiwetz y J. Habermann intentaron ya en 1871 mostrar la naturaleza polímera de algunas sustancias de alto peso molecular, proteínas, caucho y celulosa, pero su opinión no fue todavía aceptada⁵⁵.

Antes que los científicos dilucidaran la estructura de los polímeros, la industria comenzó su producción, John Wesley Hyatt, un impresor de Albany pensó que una sustancia similar a la película de colodión podría ser un excelente sustituto del marfil para fabricar bolas de billar. Hoy se reconoce que la industria de los plásticos se inició en 1868 con la producción comercial del celuloide⁵³⁻⁷³.

En un importante trabajo, el Premio Nobel de Química del año 1953 Hermann Staudinger, propuso en 1920 fórmulas en cadena para el poliestireno y el polioxi-metileno, rechazando la tendencia reinante a considerar las sustancias de alto peso molecular como compuestos unidos sin interrupción por alguna variedad de valencias parciales, más que por enlace de valencia normales⁹².

Fue en 1929 cuando el químico estadounidense Wallace Hume Carothers publicó su primer trabajo sobre las macromoléculas sintéticas estableciendo la verdadera naturaleza de las fuerzas de valencia y aportando definiciones sólidas que usamos actualmente²⁵⁻⁵⁴.

Consideramos como polímeros a los compuestos orgánicos, naturales artificiales o sintéticos de elevado peso molecular en cuyas moléculas se repiten con regularidad ciertos principios estructurales, formados por unión, mediante enlace covalente, de una o pocas unidades moleculares elementales llamadas monómeros, que en elevado número y determinado orden se repiten en la agrupación macromolecular. Los polímeros sintéticos y semisintéticos reciben generalmente el nombre de plásticos, aun cuando no presenten la característica de la plasticidad⁷².

Personalmente considero más adecuado denominar plásticos a los materiales formados por los polímeros y los aditivos necesarios, bien para su transformación, bien para proporcionarles las propiedades requeridas para el uso a que se destinan.

Los polímeros se pueden clasificar según su procedencia en naturales, semisintéticos y sintéticos. Entre los naturales cabe destacar los polisacáridos, como el almidón, el glicógeno y la celulosa, las proteínas, que son participantes en toda forma de vida y los poliisoprenos como el caucho, la gutapercha, balata y guayule.

Los productos semisintéticos derivados de la celulosa tienen gran importancia industrial, cabe destacar sus ésteres, como los nitratos, acetatos y xantogenatos, sus éteres, metil, etil, bencil y carboximetil celulosa y los hidratos de celulosa, como las sedas artificiales, lana vegetal y celofán.

Las fibras proteínicas naturales más importantes son la lana y la seda, y en cuanto a las semisintéticos la galalita y las lanas artificiales de caseína, araquina y zeína. Los productos artificiales del caucho son el hidrocaucho, el clorocaucho, el hidrocloreuro de caucho, caucho oxidado, ciclocaucho y los cauchos oxidados⁷².

El tercer grupo de polímeros lo constituyen los obtenidos por vía totalmente sintética a partir de sustancias de bajo peso molecular, se dividen en termoestables o termoendurecibles y termoplásticos. Los primeros se endurecen de forma irreversible

ble por acción del calor o sustancias apropiadas, descomponiéndose al fundir, tales como las resinas fenólicas, melamínicas, ureicas, epoxi y acrílicas, el poliuretano, las siliconas, el éster vinílico y los compuestos fenol formaldehído y urea formaldehído que en conjunto representan entre el 15 y el 20 por ciento de la producción mundial de plásticos³³.

Los termoplásticos son los polímeros que por acción del calor se reblandecen sin descomponerse, solidificándose de nuevo al enfriarse, su termoplaticidad se aprovecha en los procesos de fabricación por inyección, moldeado o estirado¹⁴.

Sin ser una lista exhaustiva son termoplásticos los polímeros vinílicos, como el policloruro de vinilo, el policloruro de vinilideno, el poliacetato de vinilo, el polialcoholvinílico, el poliestireno, el poliacrilonitrilo estireno, el poliacrilonitrilo butadieno estireno el poliacrilonitrilo, los poliácridatos y los polimetacrilatos, el polivinil carbazol y la polivinil pirrolidona, los poliolefinicos como el polietileno, el polipropileno, el politetrafluoretileno, el politrifluorocloretileno y el polifluorvinilideno, los poliésteres como el polietilentereftalato, el policarbonato, los oxílicos como el polióxido de fenileno y el polioximetileno y, los amídicos, como las poliamidas y las poliamida imida, los imídicos como las poliiimidas y la polieterimida y los tioplastos, como la polietersulfona, la polifenilsulfona y la polifenilensulfona⁷⁻¹⁴⁻⁵⁰⁻¹⁰⁶.

A principios de la década de 2010 el investigador francés Ludwig Leibler, desarrolló una nueva clase de polímeros denominados vitrímeros, sintetizando redes similares a la sílice, pero utilizando la reacción de transesterificación de epoxi con los ácidos epicarboxílicos o tricarboxílicos. Estos poliésteres llamados copoliésteres aromáticos termoestables (ATSP), son polímeros de alto rendimiento que tienen lo mejor de los sistemas termoestables y termoplásticos, tiene una alta estabilidad dimensional como termoestables, pero son reciclables como los termoplásticos⁸⁶⁻⁹⁰.

El primer polímero orgánico sintético fue un termoestable, la baquelita patentada en 1908 por el químico norteamericano de origen belga Leo Hendrik Baekeland, que marcó para muchos el comienzo de la era de los plásticos¹³.

Desde entonces la fabricación de polímeros ha crecido de forma exponencial y así lo podemos ver repasando el consumo de los principales tipos de plástico utilizados en Europa en el año 2018, donde la mayor cantidad correspondió al polipropileno (PP), seguido del polietileno (PE), el Policloruro de vinilo (PVC), el poliuretano (PU) y el polietilentereftalato (PET), para conocer cuando entraron a formar parte de nuestras vidas describiremos los inicios de estos cinco polímeros, considerados los más utilizados, para situarlos en la Historia de la humanidad³².

Polipropileno. A partir del año 1953 el químico alemán Karl Ziegler del Instituto Max Plank, y el italiano Giulio Natta, premios Nobeles de química en 1963, desarrollaron catalizadores que, a baja temperatura y presión atmosférica podían polimerizar el etileno dando lugar al polipropileno que pronto se industrializó por sus buenas propiedades físicas y químicas⁷⁶⁻⁷⁷.

Polietileno. Fue descubierto el 27 de marzo 1933 en los laboratorios de la Imperial Chemical Industries (ICI) por Reginald Gibson y Eric Fawcett durante el desarrollo de un proceso de investigación sobre reacciones a alta presión³⁷⁻⁴⁷.

Policloruro de vinilo. La polimerización de vinilo fue descrita por el químico alemán Eugen Baumann en 1872 pero hasta 1930 no se patentaron por primera vez en Alemania las técnicas de polimerización en masa y emulsión¹⁵⁻⁴⁶.

Poliuretano. Desde el descubrimiento en el año 1937, por Otto Bayer, de la reacción de adición de isocianatos a compuestos polifuncionales para la obtención de poliuretanos, este grupo de compuestos ha adquirido un creciente interés⁹⁻¹⁶.

Poliétertereftalato. Producido por primera vez en 1941 por los científicos británicos John Rex Whinfield y James Tennant Dickson, fue patentado como polímero para la fabricación de fibras. En 1952 se comenzó a emplear en forma de película para envasar alimentos, pero, la aplicación que le dio mayor importancia fue su utilización como envase de bebidas carbónicas descubierta por el ingeniero Nathaniel Wyeth en 1973¹⁰⁻¹⁰¹⁻¹⁰².

Pero la facultad de formar largas cadenas moleculares no está circunscrita a los materiales orgánicos, también se consideran polímeros inorgánicos a las sustancias que en su unidad estructural fundamental contienen como integrantes de su cadena principal al menos un 50% de átomos distintos del carbono y que en disolución no pierden su estructura, como son el vidrio, la cerámica y los cementos⁶²⁻⁷³.

Ya tenemos brevemente descrita la historia de los protagonistas del trabajo, el agua y los polímeros cuya interacción es corta en el tiempo, pero muy intensa y diría que apasionada, pero antes de pasar a estudiarla debemos conocer la naturaleza del gran protagonista, todavía oculto, de este relato.

La historia del gran polímero

En la primavera de 1953 una fotografía en blanco y negro, la conocida fotografía 51, de un cristal de ADN, tomada por Rosalind Franklin, y su doctorando Raymond Gosling, abrió el camino al importante descubrimiento, de que el Ácido Desoxirribonucleico, ADN, la macromolécula que habían identificado en 1944 Oswald Avery y Mallin McCarthy, era el principal transformador que lleva la información genética en la mayoría de los seres vivos⁸⁻³⁹.

La fotografía llegó a manos del biólogo norteamericano James Watson y del físico inglés Francis Crick que dedujeron que la vida se escribe en un código de cuatro letras: A de adenina, C de citosina, G de guanina y T de timina, La vida humana se construye a partir de una macromolécula de dos metros de material genético empaquetada en cada una de nuestras células⁶⁷⁻⁹⁸.

Salvo la aplicación del polietilentereftalato como material para la fabricación de botellas para bebidas, incluida el agua mineral natural, los polímeros sintéticos se prepararon y usaron antes de conocerse la macromolécula base de la vida, se puede pensar que los seres vivos somos un conjunto de estructuras proteicas poliméricas

que forman órganos y tejidos, el hombre, situado en la cumbre de la pirámide de la vida, es el gran polímero.

Como dijimos se calcula que hace 300.000 años apareció la especie homo sapiens en África oriental, este gran polímero descendiente de ese lejano organismo ancestral, LUCA, del que heredamos el mecanismo de traducción de mensajeros de ARN en proteínas, se aprovechó muy pronto de las magníficas propiedades de los polímeros sintéticos para facilitar y proteger su vida. Si un monstruoso sistema de despolimerasas pudieran actuar sobre todos los compuestos formados por macromoléculas, la Tierra quedaría convertida en una esfera desértica e inerte en muy poco tiempo, de la que solo se alzarían las ciclópeas construcciones de nuestros antepasados que colocaban las piedras encajándolas sin adhesivos.

El gran polímero utiliza a sus hermanos menores

Como la era de los polímeros orgánicos es muy corta, desde los años cuarenta del siglo pasado, podemos conocer cuánto plástico hemos generado desde su inicio y se calcula que en total se han producido 8.300 millones de toneladas.

En 1949 el doctor Harry Barron decía que el más espectacular avance en el uso de los plásticos había ocurrido en los Estados Unidos y en Alemania, e incluía en su libro una tabla con la producción de resinas orgánicas sintéticas en USA, dada en libras. En 1927 fue de 13.452.000, pasando a ser de 1.252.000.000 en 1947 aunque había aumentado 93 veces, no pasaban de ser, solo, algo más de medio millón de toneladas¹⁴.

Pero el avance de la utilización de estos productos era tan arrollador que en 1969 se preveía que en 1980 la producción de plásticos sería de 380 millones de toneladas, un aumento de más de setecientas veces en solo treinta años, de 1947 a 1980⁵³.

No fue tan meteórico ese desarrollo y en el año 2002 solo se produjeron 200 millones de toneladas métricas de plásticos, que eran 279 millones en el año 2010 y 359 millones en el 2018, de los que sólo 61,8 millones de toneladas se fabricaron en Europa. La producción global de plásticos se ha disparado en los últimos 50 años, y en especial en las últimas décadas, desde hace diez años hemos producido más plástico que en toda la historia de la humanidad.

Asia es la región con mayor producción de plásticos del mundo, 51% del total y China es el principal productor con un 30% del total seguido por América del Norte con un 18%. Europa ha pasado a un tercer puesto en la producción de plástico con un 17% del total. Más de dos tercios de la demanda de plásticos se concentró solo en seis países: Alemania (24,6%), Italia (13,9%), Francia (9,4%), España (7,6%), Reino Unido (7,3%), y Polonia (6,8%)³⁸⁻⁹¹.

Historia de las aguas envasadas en plásticos

El transporte de agua ha sido siempre un problema que el hombre ha procurado resolver aportando soluciones desde la más remota antigüedad. Odres, pellejos,

corambres, botos y zaques fabricados con pieles de animales, polímeros naturales, y vasijas de cerámica y vidrio, polímeros inorgánicos, se utilizaron para contener y trasportar líquidos y agua durante las travesías terrestres por terrenos áridos.

Los metales también se utilizaron como recipientes y Alejandro el Magno, que había aprendido de Aristóteles que el agua se conservaba fresca y libre de enfermedades en cisternas de plata, se la hacía llevar en sus campañas militares en jarras del metal citado.

Los portugueses conocieron por un viajero judío que los árabes impedían la corrupción del agua dulce en los viajes largos llevándola en toneles de madera herméticamente cerrados. El tamaño de los navíos empezó a designarse por el número de toneles o toneis de gua que podían cargar, de donde deriva el concepto marino de tonelaje⁸⁰.

Las aguas minerales se envasaron por primera vez para su venta en el siglo XVI, en la población belga de Spa utilizando como envases unas jarras de gres, una pasta arcillosa, similares a los canecos, llenadas manualmente y cerradas con tapones lacrados y asentadas con paja en cajones de madera. Francia fue el primer país en establecer, en 1772, una disposición Real para controlar la distribución de las aguas minerales envasadas.

El vidrio se usó ya en el siglo XVIII para envasar aguas usando botellas de vidrio soplado, elaboradas manualmente, de color ámbar con la base plana reforzada. El gres se fue abandonando progresivamente a favor del vidrio propiciado por la facilidad de limpieza y su menor peso.

En España, desde finales de los años veinte del siglo XIX comienzan a envasarse las aguas mineromedicinales y así, según describe Pedro Maria Rubio en 1853, de los 724 manantiales existentes en España, 16 “exportan aguas fuera”⁸⁵.

En 1870 las aguas minerales se expedían en las farmacias, y en la denominada Botica de la Reina Madre sita en la calle Mayor de Madrid, se ofrecían 54 aguas españolas y 37 extranjeras⁶⁹.

En la década de los sesenta del siglo XX los materiales poliméricos orgánicos, por sus excelentes cualidades, fueron utilizados como envases de las aguas mineromedicinales, minerales naturales y de manantial, y el policloruro de vinilo fue inicialmente y durante bastantes años el material de elección para fabricar estos envases. La botella de plástico PVC comenzó a usarse en Francia por la Sociedad General de Aguas Minerales de Vichy, hacia 1968, era una idea sencilla, pero necesitó cuatro años de investigación previa, siguiéndole Vittel en 1968 y Volvic, Contrexéville y Evian en 1969, esto facilitó a cualquier consumidor un acceso rápido y cómodo al producto⁶⁸⁻⁶⁹.

Durante casi 30 años el PVC fue el material de elección para fabricar envases para aguas minerales, quedando el polietileno restringido a la producción de formatos a partir de 5 litros. No fue hasta los años ochenta cuando empieza el uso del polietilentereftalato (PET) para la fabricación de botellas. El PET se consolidó como un material de alta eficiencia y desplazó paulatinamente al PVC, también para

las botellas de agua sin carbónico. Desde el año 2000, en el mundo desarrollado, ya no se fabrican botellas de agua en PVC⁴.

Una conocida marca de refrescos norteamericana presentó la primera botella de PET de un solo uso en 1978, aplicación descubierta por el ingeniero Nathaniel Wyeth en 1973 como ya hemos contado. Cada año se producen quinientos mil millones de botellas de plásticos, es decir, cada minuto un millón de botellas de plástico en todo el mundo.

Estas botellas inicialmente pensadas para bebidas carbónicas se utilizan para todo tipo de aguas puesto que les proporcionan excelentes propiedades de barrera, buena resistencia química, resistencia al esfuerzo de tensión y a la rotura por impacto. También resultan ser prácticamente compatibles con el contenido, no sorben componentes del agua, son inertes frente al ambiente y proporcionan gran reproducibilidad al envase, con un aspecto agradable y similar al vidrio, aunque mucho menos pesado.

El último aspecto que haría perfectas estas botellas sería carecer de sustancias capaces de migrar, este es un asunto controvertido y por tanto muy estudiado. Los principales productos a tener en cuenta en la migración desde el polietilentereftalato al agua son el antimonio, el acetaldehído y el formaldehído. El antimonio es el elemento más representativo de la migración de sustancias por medio del proceso de lixiviado, pero solo se libera aproximadamente el 1% de la ingesta diaria tolerable (TDI), establecida por la Organización Mundial de la Salud, OMS¹¹⁻¹⁰⁰.

Actualmente, el límite de migración específica para alimentos envasados en PET se encuentra en 40 µg/kg para sólidos, y en 5 µg/L para el agua de bebida, pero en todos los estudios valorados no se superó bajo ninguna condición el límite específico de migración (SML) estipulado por la regulación de envases europea; lo que sí que se pudo observar es que la lixiviación de antimonio en el agua se incrementa rápidamente durante el primer período de almacenamiento y después la migración se mantiene en valores estables⁸⁴.

Según los resultados obtenidos, la concentración de antimonio en agua carbonatadas fue dos veces más alta que en el agua sin gas, sugiriendo que la liberación de antimonio se aceleraba bajo la presencia de dióxido de carbono¹².

El formaldehído y el acetaldehído son los compuestos carbonílicos más relevantes cedidos al agua de bebida, detectados en estudios de lixiviación de botellas de PET. Son generados por degradación termomecánica y termooxidativa de PET. Para estos dos compuestos existen valores SML establecidos en 15 mg/kg para formaldehído y 6 mg/kg para acetaldehído¹¹. Con la finalidad de disminuir la concentración de acetaldehído se emplea un agente secuestrante denominado antranilamida. La regulación europea N° 10/2011 restringe el SML para acetaldehído en comida envasada en PET a 6 mg/kg de alimento⁸⁴. Además de su toxicidad, el acetaldehído es susceptible de provocar modificaciones en las cualidades organolépticas del agua, por lo que se considera un compuesto diana para mantener las

características del agua mineral natural. La antranilamida está aprobado como aditivo para usar en botellas PET con un límite SML de 50 $\mu\text{g/L}$ ⁴⁰.

Por otra parte, en el PET se han detectado 3 tipos de oligómeros, uno de ellos con igual número de unidades de etilenglicol y ácido tereftálico, otro con una unidad de etilenglicol reemplazada por una unidad de dietilenglicol y en el último tipo dos unidades de etilenglicol son reemplazadas por dos unidades de dietilenglicol. El dietilenglicol es un subproducto que se genera durante la producción del PET.

Hoppe et al.⁵⁷ cuantificaron la cantidad de estos oligómeros en PET y determinaron sus coeficientes de difusión. Los coeficientes de difusión fueron mayores para los oligómeros de menor peso molecular como cabe de esperar. Debido a que ninguno de estos oligómeros presenta límites de migración específica, y las concentraciones totales están muy por debajo del límite de migración total de 10 mg/dm^2 , la migración de estos componentes en principio no plantea un problema²⁹.

Los plásticos en la basura. Historia de los cementerios de plásticos

Los materiales plásticos poseedores de buenas cualidades técnicas pasaron a ser el producto de elección para la fabricación de todo tipo de objetos de uso común, ropa, vajilla, ajuar, que por su poco peso y bajo coste fueron utilizados hasta en los más remotos lugares del mundo, pasando a ser un problema cuando llegaba la hora de deshacerse de ellos. Una gran parte del plástico acaba en la basura en poco tiempo.

En la actualidad, montañas de plástico se acumulan en los vertederos de basura y en la naturaleza. A medida que aumenta el consumo se hace más evidente la necesidad de soluciones holísticas y con visión de futuro en relación con este problema. Casi un tercio de los envases de plástico utilizados en todo el mundo se convierten en basura que termina ensuciando las calles de las ciudades, y atascando los sistemas de alcantarillado, muchos van a parar a ríos y océanos, en España, el 50 % de los envases acaba en vertederos.

A las afueras de Manila hay un vertedero de más de 20 metros de altura donde se acumulan residuos y desechos desde hace 55 años. No es solo basura de la capital filipina, hay toneladas de plásticos que en teoría llegaron allí desde países desarrollados para acabar en una planta de reciclado que nunca actuó.

La basurización de la Tierra, y del océano en particular, es tal que ha sido reconocida como un problema mayor por los principales líderes y foros mundiales. El poderoso grupo de países G-7, Alemania, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Japón y Reino Unido, en su declaración final de la cumbre de junio de 2015 en Alemania reconoció que la basura marina era un reto global, y se comprometió a combatirlo actuando sobre sus fuentes y lugares de acumulación, así como a través de la educación, la investigación y la divulgación. En la cumbre, celebrada en mayo de 2016 en Japón, el G-7 se reafirmó en su compromiso acerca de las basuras marinas, en el marco más amplio del uso eficiente de los recursos y de la llamada estrategia 3R, Reducción, Reutilización, Reciclaje²⁴.

Historia de los plásticos en las aguas

Los plásticos se han encontrado en las aguas de los Océanos³⁻²¹, estuarios²², en aguas dulces⁸⁷ y hasta en los hielos polares¹⁰⁷.

Según la agencia de Medio Ambiente de la ONU, se vierten al océano 13.000.000 toneladas de materias plásticas cada año, aproximadamente el 80% llega desde tierra, mientras que el 20% restante proviene de fuentes relacionadas con el mar, como trozos de redes y otros aparejos abandonados en el agua por las flotas de barcos pesqueros.

Una importante fracción de los desechos plásticos marinos originados en fuentes terrestres son trasladados por los ríos que actúan como una importante vía de transporte para estos contaminantes. Según un estudio reciente un 25% de los residuos llegan a través de solo ocho ríos, las cargas de desechos plásticos provienen de residuos mal gestionados generados en las cuencas fluviales, de los grandes ríos, que con cuencas muy pobladas entregan una fracción desproporcionadamente alta de desechos al mar. Los diez ríos que transportan el 93 % de los desechos, son el Yangtsé, Indo, Amarillo, Hai, Nilo, Ganges, Guangdong, Amur, Níger y, Mekong, ocho asiáticos y dos africanos⁸⁸.

Todos los demás ríos del mundo vierten menos que el Indo y solo el Yangtsé vierte 1,5 millones de toneladas de desechos de plásticos en el mar Amarillo, teniendo en cuenta que el río tiene 12.600 kilómetros de orillas y colocando una persona cada metro lineal, esta arrojaría al año 120 kilogramos de plásticos, equivalentes a unas cinco botellas al día.

Como hemos dicho las basuras, bien desde los vertederos o bien directamente, pasan con rapidez a las aguas dulces y desde estas a las marinas, veremos algunos ejemplos de sus efectos en las aguas que han llegado a ser muy bien estudiados.

El lago Michigan, el mayor lago del mundo de agua dulce, por superficie, y completamente rodeado por territorio norteamericano mostró una contaminación por plásticos elevada. Durante el verano de 2013, se recogieron un total de 59 muestras de agua superficial, encontrándose que los fragmentos son el tipo de partícula antropogénica más común, seguidos por las fibras, con contribuciones más pequeñas de pellets, películas y espumas. La mayoría de estas partículas plásticas pelágicas eran de polietileno, siendo el polipropileno el segundo tipo de polímero más común, lo que está de acuerdo con las tendencias de fabricación y los resultados de los estudios realizados en las playas⁷⁴.

Del más grande de los lagos a un modesto ibón pirenaico, el de Sobocos situado en la Comarca del Alto Gallego a 1.905 metros de altitud, en un circo glaciar sin entradas de aguas, con unas dimensiones de 500 por 225 metros y con solo 24 metros de profundidad, durante una operación de limpieza submarina llevada a cabo en 2004 se encontraron en su fondo latas de refresco, bolsas y diversos objetos de material plástico¹⁹.

En el mundo existen siete islas denominadas *garbage patch*, manchas de basura, que han alcanzado unas dimensiones alarmantes y son el resultado de los ocho millones de toneladas de desechos que invaden los mares. A estas islas se les ha dado el nombre de su situación en las aguas marinas⁹⁴.

La isla situada en el Océano Pacífico, entre California y el Archipiélago Hawaiano se mueve siguiendo la corriente oceánica del vórtice subtropical del Pacífico Norte. Tiene más de 60 años y es la isla de plástico más grande del mundo con hasta 10 millones de kilómetros cuadrados, la concentración máxima alcanza el millón de residuos por kilómetro cuadrado con un total de basura que oscila entre las tres y los cien millones de toneladas. Está creciendo de una forma muy rápida hasta el punto de que pronto podrá verse incluso desde el espacio.

La del Atlántico Norte descubierta en 1972, es la segunda isla más grande por extensión se estima que alcanza unos cuatro millones de kilómetros cuadrados. Destaca por su alta densidad de residuos, hasta doscientos mil por kilómetro cuadrado, está impulsada por la corriente del Atlántico Norte.

La del Pacífico Sur situada frente a las costas de Chile y Perú, tiene una superficie de unos 2,6 millones de kilómetros cuadrados y principalmente contiene micro fragmentos de materiales plásticos erosionados con el paso del tiempo y por los agentes atmosféricos.

La isla del océano Índico se descubrió oficialmente en 2010, tiene una longitud de más de dos kilómetros con una densidad de 10.000 residuos por kilómetro cuadrado.

La del Atlántico Sur es una de las más pequeñas, y se mueve por la corriente del Atlántico Sur está situada entre Sudamérica y el sur de África, no suele ser interceptada por las rutas comerciales.

La situada cerca del Círculo Polar Ártico, en el Mar de Barents, descubierta en 2013. Es la más pequeña de todas, los residuos provienen de Europa y de la costa este de América del Norte, que se desplazan por las corrientes oceánicas hasta el norte de Noruega.

Terminaremos con la nueva isla de plástico en el Mar de los Sargazos descubierta por una expedición de Greenpeace para explorar la zona atlántica donde se concentran plásticos y microplásticos⁹⁴.

La contaminación de las aguas marinas fue estudiada durante la Expedición Malaspina en 2010, desde diciembre de 2010 hasta julio de 2011. La Universidad de Cádiz tomó 200.000 muestras de agua para estudiar la contaminación plástica superficial en 141 lugares de los océanos Índico, Pacífico y Atlántico. De su análisis concluyeron que el 88% de la superficie oceánica contiene microplásticos y la cantidad de residuos plásticos se estimó en decenas de miles de toneladas³⁰.

Se encontraron cinco grandes acumulaciones de residuos plásticos en el océano abierto, coincidiendo con los cinco grandes giros de circulación de agua superficial en el océano. Además de la citada acumulación de basura plástica del Pacífico Norte con una concentración de más de 400 g/km², muestrearon otras acumulacio-

nes en el centro del Atlántico Norte con más de 800 g/km², en el Pacífico Sur con 400 g/km², en el Atlántico Sur con 1100 g/km² y en el Océano Índico con 400 g/km². Los residuos plásticos que se encontraron en la superficie de los océanos son principalmente polietileno y polipropileno; polímeros utilizados en la fabricación de bolsas, y envases de alimentos³⁰.

Otro artículo publicado en las mismas fechas indica que al menos 5,25 billones de partículas de plástico con un peso de 268.940 toneladas están flotando actualmente en el mar. Las estimaciones de los autores sugieren que las dos regiones oceánicas del hemisferio norte contienen 55.6% de partículas y 56.8% de masa plástica en comparación con el hemisferio sur, el Océano Índico parece tener un mayor recuento y peso de partículas que los océanos Atlántico Sur y Pacífico Sur combinados³⁶.

El encallamiento de plásticos flotantes en las costas parece ser más importante en el hemisferio norte que en el sur. Las pérdidas por hundimiento y degradación también pueden ser responsables del hecho de que los océanos del hemisferio norte contienen cargas plásticas más bajas de lo esperado según los escenarios de entrada global³⁶.

La contaminación plástica se mueve a través de los océanos del mundo por los vientos predominantes y las corrientes superficiales hasta lugares muy remotos. El pequeño y deshabitado atolón coralino de Henderson situado en el Pacífico Sur a cinco mil kilómetros de la ciudad más cercana, y declarado patrimonio de la humanidad por la UNESCO en 1988 por su ecología casi intacta, apareció en 2017 inundado por unas 18 toneladas de basura, casi toda de plásticos. Los investigadores encontraron hasta 672 piezas visibles por metro cuadrado y más de 4497 enterradas en la arena en la misma área, los residuos venían de países tan lejanos como Alemania, Canadá, Estados Unidos, Chile, Argentina o Ecuador, convirtiendo esta pequeña isla en la zona más contaminada por plástico del mundo⁶⁴.

Otro penoso ejemplo se encuentra en la barrera de coral de Belice, justo al este de la costa del mismo nombre, allí se encuentra el llamado Agujero Azul el sumidero más grande del mundo con sus 300 metros de ancho y 125 metros de profundidad. Está situado en el centro del arrecife como una mancha oscura, rodeado de aguas turquesas y transparentes que invita a los exploradores a sumergirse en sus profundidades inexploradas.

El Agujero Azul parecía una maravilla natural virgen e intacta, alejada de cualquier influencia humana, pero cuando un pequeño sumergible llegó al fondo del foso, se reveló una realidad muy diferente, innumerables botellas de plástico, bolsas y basura se habían depositado en el fondo del agujero convirtiéndolo en un vertedero basurero²³.

En abril de 2019 Víctor Vescovo submarinista estadounidense superó el récord de profundidad del cineasta James Cameron al descender a 10.935 metros en un submarino de última generación en la Fosa de las Marianas, a esa profundidad encontró bolsas de plástico y envoltorios de caramelos³⁸.

El krill, fuente básica de alimento para muchos organismos marinos, los peces forrajeros, arenques, sardinas y otros, las medusas, tiburones, ballenas y aves marinas se ven afectados por los plásticos ingeridos debido a sus modos de alimentación, por lo tanto, las partículas de plástico son vectores contaminantes que pueden pasar a nuestra alimentación.

Las sustancias con una alta afinidad por la materia orgánica pueden unirse fuertemente a las partículas de plástico flotante y, por lo tanto, ser transportada a regiones remotas, es el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que muestran una fuerte sorción en el carbono orgánico⁶⁵⁻¹⁰⁷.

ACTUALIDAD

Los microplásticos

La Fundación Fundeu BBVA eligió la palabra microplástico como la palabra del año 2018 por ser uno de los principales términos presentes en la actualidad informativa del medio ambiente y tener gran interés desde el punto de vista lingüístico. Se definen como piezas muy pequeñas de material plástico que la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) indica que deben tener menos de cinco milímetros de diámetro para ser así clasificados³¹.

Se denominan primarios cuando desde su generación industrial presentan ese tamaño, derivan en buena parte de productos de uso cotidiano, así como de la industria y la agricultura, que llegan a los ríos a través de las redes de desagüe o por arrastre de las lluvias, se estima que representan entre el 15% y el 31% de los microplásticos presentes en los océanos. Los secundarios, derivan de fragmentos mayores, como bolsas, botellas o redes de pesca que se han disgregado por diversos motivos, rotura, degradación, descomposición; representan entre el 69% y el 81% de los microplásticos que se encuentran en los océanos.

La ONU declaró en 2017 que hay hasta 51.000 millones de partículas microplásticas en el mar que pueden ser ingeridas por animales marinos y terminar en los humanos a través de la cadena alimenticia. El efecto sobre la salud humana es aún desconocido, pero hay que tener en cuenta que los plásticos contienen aditivos que, aunque están admitidos en las listas positivas de las administraciones, en situaciones no contempladas en su uso normal, pueden ser perjudiciales para los animales y las personas.

Microplásticos en agua de bebida

La Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó un informe el 22 de agosto de 2019, investigando la exposición humana a los microplásticos en el agua potable y sus posibles impactos en la salud. El informe basa su análisis en 50 estudios que informan de concentraciones de microplásticos en el agua potable o en sus fuentes de agua dulce, y resume los riesgos para la salud humana del peligro físico

de las propias partículas, de los productos químicos existentes en las partículas y de los microorganismos que pueden adherirse y crecer en microplásticos. En general, el estudio no encontró riesgos actuales para la salud humana en base en la evidencia disponible y advirtió no desviar recursos de los reguladores de agua, priorizando la eliminación de patógenos microbianos y productos químicos del agua potable que siguen siendo el riesgo más significativo para la salud humana.

Las partículas microplásticas detectadas con mayor frecuencia en agua dulce fueron polietilentereftalato (PET) y polipropileno (PP), con fuentes que incluyen escorrentías superficiales, efluentes de aguas residuales, desbordamientos de alcantarillas, efluentes industriales y residuos plásticos degradados. Algunos microplásticos también pueden provenir de sistemas de tratamiento y distribución o del proceso de embotellado de agua embotellada⁶³.

Según otro informe de la Organización Mundial de la Salud (OMS), de 2019, las nano partículas de contaminantes plásticos tanto en el agua de grifo como en el agua embotellada no representan un riesgo aparente para la salud.

Indica que mejorando el tratamiento de las aguas residuales y del agua potable se ayudará simultáneamente a la salud humana y a reducir la mayoría de los microplásticos que se encuentran en el agua potable. Así el tratamiento de aguas residuales puede eliminar aproximadamente el 90% de los microplásticos en el agua mediante el uso de tratamientos de filtración.

El análisis también revela que los microplásticos de más de 150 micrómetros probablemente no sean absorbidos por el cuerpo humano y que la absorción de partículas más pequeñas será limitada. El informe también recomienda desarrollar metodologías estándar para medir microplásticos en agua dulce. Para reducir la contaminación por microplásticos, el informe sugiere una serie de acciones, como mejorar los programas de reciclaje y las soluciones de economía circular, disminuir la entrada de desechos industriales al medio ambiente y reducir la basura¹⁰⁵.

Microplásticos en el agua embotellada

En estos últimos años las partículas de microplásticos han comenzado a ser un motivo de preocupación por su presencia en los alimentos y bebidas, incluidas las aguas envasadas, es el caso de hablar de aguas contenidas en envases plásticos como continentes de plásticos.

En 2018 Welle y Franz⁹⁹ enviaron al editor su trabajo “Microplastic in bottled natural mineral water – literature review and considerations on exposure and risk assessment”, que solo utilizaba dos trabajos en su revisión los de Schymanski et al.⁸⁹ y Oßman et al.⁷⁹. Posteriormente el año 2020 Akhbarizadeh et al.¹ publicaron otra revisión en la que a los dos trabajos citados añadieron los de Mason et al.⁷⁵ y Winkler et al.¹⁰⁴.

Al revisar la literatura sobre este tema hemos encontrado algún otro trabajo más dedicado estudiar la presencia de microplásticos en el agua embotellada. El más antiguo de 2016, de Wiesheu et al.¹⁰³ es una nota técnica en la que utilizando micro

espectroscopia Raman, detectaron pocas partículas en cerveza y agua embotellada, solo fibras de celulosa y una de PET sin asegurar el origen de estos microplásticos.

En 2018 Schymanski et al.⁸⁹ publicaron un trabajo más extenso estudiando el contenido de microplásticos de 15 botellas de PET retornables, 11 de un solo uso, 9 de vidrio y 3 de recipientes fabricados con laminados, cartones, las muestras fueron recogidos en Alemania. Utilizando espectroscopia de Raman encontraron que las botellas de un solo uso contenían una media de 14 ± 14 macropartículas por litro, con un rango de 2 a 44 partículas por litro, siendo el 59% de PET y el 9% de PE. En las botellas retornables se encontraron una media de 118 ± 88 partículas por litro con un rango de 28 a 241 partículas por litro, siendo el 84 % de PET, el 7% de PP y el resto otros plásticos. Las muestras de agua contenida en cartones contenían entre 5 y 20 partículas por litro con una media de 11 ± 8 partículas por litro siendo el 38 % de PE, el 32% de PET y el 26 % de PP, encontrándose también partículas de guantes azules de nitrilo. En cuanto a las aguas envasadas en vidrio tenían una media de 50 ± 52 partículas por litro con una variación entre 4 y 156 partículas por litro, siendo el 41 % de PET, el 35 % de PE, el 12 % de PA y el 8% de PP. El tamaño de las partículas medidas estaba comprendidas entre 5 y más de $100 \mu\text{m}$, y la concentración en peso sería de $1,8 \mu\text{g/l}$ en las botellas de PET de un solo uso. de $7,3 \mu\text{g/l}$ en las retornables, de $3,9 \mu\text{g/l}$ en los envases de cartón y de $8,7 \mu\text{g/l}$ en las de vidrio⁸⁹.

En mayo de 2018 Oßman et al.⁷⁸ publicaron su trabajo en el que medían la concentración de microplásticos en aguas envasadas en botellas de PET, de un solo uso y reutilizables y de vidrio. Utilizaron 32 muestras de 21 marcas de agua envasada, 12 de ellas eran botellas de PET reutilizables, 10 de un solo uso y 10 de vidrio. Encontraron que las botellas de PET de un solo uso contenían una media de 2649 ± 2857 microplásticos por litro, de partículas con tamaños desde mayores de $10 \mu\text{m}$ a inferiores de $1,5 \mu\text{m}$ siendo, de PET el 78 % y de PP el 10%. Las botellas reutilizables de PET contenían una media de 4889 ± 5432 microplásticos por litro siendo de PET el 74 %, de PP el 10% y de PE el 5,4 %. Las de vidrio contenían una media de 6292 ± 10521 microplásticos por litro, siendo de PE el 46 %, de PP el 23 % y de butadieno estireno el 14%. En general un 90 % de las partículas de microplásticos detectados son menores de $5 \mu\text{m}$ y un 43% inferiores a $1,5 \mu\text{m}$, esto puede explicar la diferencia de concentración de microplásticos con los estudios anteriores que no medían partículas inferiores a $5 \mu\text{m}$ ⁷⁸.

Mason et al.⁷⁵, también en 2018, estudiaron el contenido en microplásticos de 259 muestras de aguas envasadas en plástico compradas en 19 localidades de nueve países diferentes. Para contar las partículas de tamaños comprendidos entre $6,5$ y $100 \mu\text{m}$ utilizaron un microscopio óptico después de teñir las partículas con una solución de Rojo Nilo y las partículas de tamaño superior a $100 \mu\text{m}$ se analizaron mediante FTIR con corrección ATR para confirmar la identidad polimérica. En cuanto a las partículas con tamaños comprendidos entre $6,5$ a $100 \mu\text{m}$ encontraron una concentración media de 315 partículas por litro con un rango de 3,15 a 2247

partícula por litro. Los autores encontraron microplásticos en un 93% de las botellas analizadas y solo el 13 % de las partículas pueden ser clasificadas como microfibras. Por otra parte, encontraron una media de 10,4 partículas por litro, de más de 100 μm de tamaño, con un rango de 0,57 a 29,8 partículas por litro siendo el polipropileno (PP) el polímero más abundante con un 54% seguido del nylon (PA) con un 16 %⁷⁵.

En 2019 publicaron su trabajo sobre este tema Zuccarello et al.¹⁰⁸, estos autores estudiaron la presencia de microplásticos en 10 aguas envasadas en botellas de PET de 500 ml. Aislaron las partículas de plástico de menos de 10 μm de la matriz acuosa utilizando un procedimiento de extracción desarrollado y patentado por el Laboratorio de Higiene Ambiental y Alimentaria. Posteriormente se realizó la detección cualitativa y cuantitativa de microplásticos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con un detector de dispersión de energía (SEM-EDX). La concentración de partículas en las botellas varía entre 3,16 E7 y 1,1 E8 microplásticos por litro con una media de $5,42 \text{ E}7 \pm 1,95 \text{ E}7$, valores muy superiores a los encontrados por los autores anteriores que justificaron por el diferente sistema de medida que les permitía alcanzar tamaños de 0,5 μm . La concentración en $\mu\text{g} / \text{L}$ de microplásticos varía entre 100 $\mu\text{g} / \text{L}$ y 3000 $\mu\text{g} / \text{L}$ con un valor medio de $656.8 \pm 632.9 \mu\text{g} / \text{L}$ y los diámetros de los microplásticos oscilan entre 1.28 μm y 4.2 μm con un valor medio de $2.44 \pm 0.66 \mu\text{m}$ ¹⁰⁸.

Las discrepancias en el número de partículas encontradas con los autores anteriores dieron lugar a una carta al editor y a su réplica correspondiente. Los firmantes de la carta indicaban que el artículo no había tenido en cuenta los trabajos de los autores anteriores, que el número de partículas resultaba excesivamente alto y que no habían descrito el método de medida⁷⁹.

En la réplica Zuccarello et al. indican que su sistema de medida permite ampliaciones de hasta 1500 veces el tamaño, mucho más que otras técnicas, incluida la de μ -Espectroscopía Raman con un máximo 50 veces, esto permite un recuento de la fracción de partículas más pequeñas. perdidas con otros métodos de medida¹⁰⁹.

En septiembre de 2019 Winkler et al.¹⁰⁴ estudiaron la concentración de microplásticos en tres aguas envasadas en botellas de 0,5 litros de un solo uso hechas de PET con tapones de rosca de HDP compradas en supermercados italianos, en conjuntos de 6 para tener réplicas dentro del mismo lote de botellas. La combinación de las técnicas de microscopía electrónica de rastreo con la espectroscopia de energía dispersiva SEM / EDS resultado adecuada para las medidas, ya que proporcionaba imágenes de alta resolución de las superficies de plástico para revelar la abrasión, cuantificar la liberación de partículas y la detección de partículas de PET en agua. Encontraron que la concentración media de partículas mayores de 3 μm era de 148 ± 253 microplásticos por litro con una concentración en masa de $1,71 \mu\text{g} / \text{l}$. Las posibilidades de ingestión de microplásticos aumentan con el uso frecuente de la misma botella de un solo uso, originados por la fricción del tapón con la rosca del cuello de la botella¹⁰⁴.

En febrero de 2020 Kankanige et al.⁶¹ publicaron su trabajo sobre microplásticos en aguas tailandesas embotelladas. Los autores analizaron 65 botellas de PET de un solo uso y 30 botellas de vidrio y utilizaron varias técnicas de clasificación: la fluorescencia con rojo Nilo para partículas $\geq 6,5 \mu\text{m}$ la microscopía óptica para las $\geq 50 \mu\text{m}$, la ATR-FT-IR para las $\geq 50 \mu\text{m}$ y la espectroscopía Raman confocal para las comprendidas entre 1 y $50 \mu\text{m}$. Las aguas envasadas en botellas de PET contenían una media de 140 ± 19 microplásticos por litro mientras que las envasadas en vidrio tenían 52 ± 4 microplásticos por litro con tamaños comprendidos entre 2 y más de $50 \mu\text{m}$. Los plásticos más abundantes eran el PET con un 28,4%, el PE con 24,2 % y el PP con 18,1 %. Esto autores indican que los microplásticos pasan al agua desde el envase de PET y sus tapas hechas de HDPE por el estrés físico aplicado a la botella por agitación durante el transporte, almacenamiento y apertura o durante la inyección de agua en la botella. con alta presión en las plantas de embotellado⁶¹.

En la Tabla 1 hemos reunido los datos, de estos siete autores, del contenido de microplásticos en aguas contenidas en botellas de PET y aunque los diferentes métodos de medida utilizados por los distintos autores hacen difícil la comparación de los resultados, podemos comprobar que al disminuir los límites inferiores de detección de los sistemas, aumenta de manera importante el número de microplásticos por litro contenidos en las botellas.

Tabla 1 - Contenido en microplásticos en aguas envasadas en botellas de PET

	Uso	Límite μm	Método	Partícula/l	$\mu\text{g/l}$	Material
Wiesheu 2016 ¹⁰³			μ Raman	1		PET
Schymanski 2018 ⁸⁹	Un solo	> 5	μ Raman	14 ± 14	1,8	PET, PE
	Reutilizable			118 ± 88	7,3	PET, PP
Oßman 2018 ⁷⁸	Un solo	$> 1,5$	μ Raman	2649 ± 2857	0,1	PET, PP
	Reutilizable			4889 ± 5432	0,6	PET, PP, PE
Mason 2018 ⁷⁵		$> 6,5-100$	Rojo Nilo	315 y $3,15$ a 2247		
		> 100	ATR-FTIR	$10,4$ y $0,57$ a $29,8$		
Zuccarello 2019 ¹⁰⁸		$0,5-10$	SEM/EDX	$5,42 \text{ E}7 \pm 1,95 \text{ E}7$	656.8 ± 632.9	
Winkler 2019 ¹⁰⁴	Un solo	> 3	SEM/EDS	148 ± 253	1,71	
		$> 6,5$	Rojo Nilo			
Kankanige 2020 ⁶¹	Un solo	> 50	Microsc	140 ± 19		PET, PP, PE
		> 50	ATR-FTIR			
		$1-50$	μ Raman			

Salvo en el caso del trabajo de Zuccarello et al.¹⁰⁸ las concentraciones en peso que señalan los autores varían entre 0,1 y 7,3 $\mu\text{g/l}$ aumentando en el caso de las botellas reutilizables sobre las de un solo uso.

Hay evidencia de la aparición de microplásticos en el agua embotellada tanto en PET como en vidrio. parcialmente atribuible al proceso de embotellado, el informe de la OMS muestra la intención de la Comisión en reducir en última instancia la

cantidad de botellas de plástico, proporcionando agua del grifo segura y asequible. Si bien los impactos de la contaminación microplástica en la salud humana aún se desconocen, la organización mundial de la salud indica que los microplásticos en las aguas embotelladas no parecen presentar un riesgo para la salud¹⁰⁵.

En 2029 los estados miembros de la Unión Europea tendrán que recuperar el 90% de las botellas de plástico y, en 2030, estarán obligados a que todas las botellas de plástico tengan un 30% de material reciclado³⁴⁻⁵⁸⁻⁸³.

La Unión Europea (UE) ha prohibido los plásticos de un solo uso a partir de 2021. Cubiertos, platos o envases de comida y bebida de un solo uso, entre otros, serán cosa del pasado.

El gran culpable

Lector, el gran culpable de este problema ecológico es usted como miembro de la comunidad humana, el gran polímero, ha abusado de sus hermanos menores aprovechando sus innumerables ventajas, de las que no es la menor su bajo coste y la facilidad de obtención. Cuando los ha utilizado se ha deshecho de ellos de mala manera, la basura ha sido el final de estos productos, enormes vertederos han sido sus cementerios en todo el mundo, cuando no han ido directamente a los ríos y al mar.

No tienen la culpa los polímeros, no vuelan ni tienen piernas para llegar a los vertederos, salvo en el caso de las tragedias naturales, los culpables son los humanos, por desconocimiento, vagancia o maldad. La única solución y a largo plazo es la educación.

La educación empieza en los niños, en el colegio y en casa, hay que enseñar el respeto a la naturaleza y como evitar atacarla por la mala actuación de los humanos. Pero además hay que educar a las autoridades, a las industrias y a los científicos y técnicos, ellos sí pueden actuar contundentemente en diferentes ámbitos, legislando y haciendo cumplir las leyes, promoviendo la recogida y reciclaje de residuos, investigando y fabricando productos poliméricos de fácil recuperación, productos biodegradables y sistemas de detección y limpieza de los plásticos invasores de la naturaleza.

Reciclar

La inversión en investigación para reducir, reutilizar y hacer realmente reciclable el plástico de los productos comerciales no es solo una medida necesaria desde el punto de vista ambiental, sino que también es una inversión rentable desde el punto de vista comercial.

Antes de 1980, el reciclaje de plástico y la incineración eran insignificantes, desde entonces, solo los plásticos no fibrosos han sido objeto de importantes esfuerzos de reciclaje, en 2014 las tasas globales de reciclaje e incineración representaron el 18 y el 24%, respectivamente, de los desechos plásticos no fibrosos generados⁴⁵.

Sobre la base de los datos disponibles limitados, las tasas de reciclaje más altas en 2014 se registraron en Europa (30%) y China (25%), mientras que, en Estados Unidos, el reciclaje de plástico se ha mantenido estable en un 9% desde 2012⁸².

En Europa y China, las tasas de incineración han aumentado en más del 40% y 30%, respectivamente, en 2014. Sin embargo, en los Estados Unidos, la incineración de plásticos no fibrosos alcanzó su punto máximo en 21% en 1995 antes de disminuir a 16% en 2014 a medida que aumentaron las tasas de reciclaje, con tasas de descarte que permanecieron constantes en 75% durante ese período de tiempo que, en 2014, el resto del mundo tenía tasas de reciclaje e incineración similares a las de los Estados Unidos⁵⁶.

Hasta la fecha, los textiles al final de su vida útil, productos de fibra, no experimentan tasas de reciclaje significativas y, por lo tanto, se incineran o desechan junto con otros desechos sólidos, ver Tabla 2.

Tabla 2 - Evolución del tratamiento de residuos plásticos 2006-2016 en miles de toneladas⁶⁶

País	Aplicación	2006	2016	Δ %
Alemania	Energía	1873	3075	64
	Reciclaje	1112	1960	76
	Vertedero	174	40	-77
Reino Unido	Energía	231	1441	524
	Reciclaje	525	1210	130
	Vertedero	2590	1116	-57
Italia	Energía	759	1158	53
	Reciclaje	681	992	46
	Vertedero	2519	1273	-49
Francia	Energía	1178	1510	28
	Reciclaje	459	779	57
	Vertedero	1455	1112	-24
España	Energía	311	394	27
	Reciclaje	467	843	81
	Vertedero	1686	1071	-36
Polonia	Energía	5	500	9900
	Reciclaje	196	461	135
	Vertedero	1025	759	-26
UE28+NO/CH	Energía	7000	11300	61
	Reciclaje	4700	8400	79
	Vertedero	12900	7400	-43

Devoradoras de plásticos

Las larvas de la polilla de la cera, *Galleria mellonella* pueden degradar el polietileno, presumiblemente por sus enzimas digestivas. La capacidad de las larvas para digerir la cera les permite digerir el polietileno, ahora se trata de encontrar la enzima que así actúa para utilizarlas en un proceso industrial, no se trata de añadir orugas a montones de plástico²⁰.

Nuevos termostables reciclables

El rendimiento de los polímeros termoplásticos reciclados suele ser peor que el de un polímero sintetizado a partir de los reactivos vírgenes. En el caso de los polímeros termostables no es posible reciclarlos debido a que las moléculas se entrecruzan de forma permanente mediante enlaces covalentes. En los últimos años se han diseñado polímeros que forman redes entrecruzadas dinámicas basadas en enlaces de dicetoenamina, que pueden descomponerse en sus monómeros constituyentes al tratarlas con un ácido fuerte. Esto abre la puerta a la preparación de materiales termoestables totalmente reciclables que llevarían a una economía circular que minimice los residuos²⁸⁻⁶⁰.

Por policondensación a baja temperatura entre paraformaldehído y 4,4'-oxidianilina (ODA) se forman redes de hemiaminal (HDCN), que pueden ciclarse aún más a altas temperaturas, produciendo poli hexahidrotiazinas (PHT). Ambos materiales son polímeros termoendurecibles y los PHT exhiben valores muy altos del módulo de Young, hasta 14.0 giga pascales, teniendo además excelente resistencia a los solventes y al agrietamiento por estrés ambiental. Tanto el HDCN como la PHT podrían digerirse a pH bajo, inferior a 2 para recuperar los monómeros de bis anilina⁴³.

Nuevos reciclables de origen vegetal

Existen ya nuevos envases 100% reciclables, el tapón está hecho de maíz y el 85% de la materia prima proviene de fuentes vegetales renovables. Todo ello, certificado por el Forest Stewardship Council (FSC).

Además, por cada botella se destina una parte del importe a un programa de Pozos Sin Fronteras. Esta asociación sin ánimo de lucro tiene como misión proporcionar agua a personas y comunidades locales de Burkina Faso, Etiopía y Bolivia como herramienta básica para salir de la pobreza, promoviendo la educación y la capacitación agraria como instrumentos prioritarios para el desarrollo.

Bioplásticos

Material biodegradable y de origen biológico son términos diferentes y no deben confundirse, ambos casos se refieren de forma imprecisa como bioplásticos, pero los dos términos denotan dos propiedades muy diferentes que pueden combinarse entre sí, pero que también pueden darse por separado.

Desde la década de 1980, ha habido un creciente debate sobre los bioplásticos y su producción como una alternativa a los plásticos tradicionales. Los bioplásticos se pueden fabricar a partir de materiales de origen biológico como almidón, celulosa, azúcar, aceites vegetales, lignina y proteínas, podrían encuadrarse dentro de la clasificación general como semisintéticos.

Por otra parte, un plástico es biodegradable cuando puede descomponerse por la acción de agentes biológicos, como el sol, el agua, las bacterias, las plantas o los animales, la biodegradabilidad no tiene que ver con la materia prima específica de la que se origina el plástico, sino más bien con la estructura del material. Por tanto, pueden existir plásticos derivados de productos de origen fósil, como el petróleo, que son biodegradables y bioplásticos no biodegradables.

Los recientes adelantos en la producción de plásticos a partir de la celulosa y la lignina, presentan la ventaja que pueden obtenerse bien de plantas no alimenticias, como la caña común, Arundo donax y el carrizo, Phragmites australis, cultivados en tierras marginales bien de desechos forestales o bien subproductos agrícolas sin gran utilidad.

La caña común es una especie silvestre y asexual, que solo crecía de forma salvaje, ahora, una empresa aragonesa ha logrado clonar y comercializar, el Arundo K12, para generación de energía térmica industrial.

La lignina puede ser separada selectivamente de la madera por ciertos líquidos iónicos, compuestos por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico muy asimétricos y voluminosos, para posteriormente ser tratada por enzimas diseñadas genéticamente que llevan la lignina disuelta a sus unidades básicas. Ya se producen plásticos biodegradables a partir de lignina para uso agrícola⁴⁴.

A manera de resumen: encontramos cuatro posibles tipos de plásticos en función de los materiales de origen y de su biodegradabilidad, además de los plásticos convencionales basados en materiales de origen fósil como PE, PP, PET, tenemos como bioplásticos: a los no biodegradables de base biológica PE, PET, poliamida (PA), politrimetilentereftalato (PTT), a los biodegradables basados en materiales de origen fósil como el polibutileno adipato tereftalato (PBAT) y la policaprolactona (PCL) y a los biodegradables de base biológica como el poliácido láctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA) y el polibutilen succinato (PBS). Los plásticos de origen biológico o biodegradables tienen actualmente una capacidad de producción global de solo 4 Mt⁹⁷.

Los plásticos nuestros amigos protectores

La terrible pandemia del coronavirus nos ha mostrado el trabajo de médicos, enfermeros y sanitarios provistos de guantes, mascarillas, gafas, gorros, viseras, batas, zuecos y calzas para protegerse de la infección, fabricados con diferentes materiales poliméricos. Les hemos visto utilizando, sondas, gomas, tubos, bolsas de sueros, pinzas y otros muchos instrumentos para tratar a los pacientes en sus camas protegidos con sábanas y mantas, todos estos objetos están fabricados con materia-

les poliméricos. Hemos podido ver hospitales construidos rápidamente con suelos, mamparas y mobiliario fabricados con materiales poliméricos. Hemos podido ver vajilla, menaje, envases de medicamentos, botellas de agua, tubos falcon, tubos eppendorf y carcasas de equipos fabricados con materiales poliméricos, hasta la tan nombrada prueba PCR se basa en la acción de una polimerasa cuyo objetivo es obtener un gran número de copias de un fragmento de ADN, partiendo de un fragmento original.

Si existiese esa monstruosa despolimerasa general, de la que hablamos al principio del texto que redujera a monómeros todos los materiales poliméricos, los médicos y los enfermos hubieran quedado literalmente desnudos ante el virus, sin ninguna protección ni medio de combatirlo.

Cuando todavía era un niño recuerdo que vi una película inglesa que se titulaba El hombre del traje blanco, rodada en 1951 y dirigida por Alexander Mackendrick. En ella un joven investigador, interpretado Alec Guinness, consigue inventar, después de estruendosas reacciones de polimerización, un polímero cuyas fibras permitían confeccionar un traje tan revolucionario que no se podía ni romper ni manchar ni por tanto teñir, de ahí su color.

A la alegría inicial pronto le sigue la gran decepción, pues tanto los empresarios como los trabajadores de la industria textil llegan a un acuerdo para impedir la fabricación y difusión del nuevo tejido, los primeros temen la ruina de sus empresas y los segundos la pérdida de sus puestos de trabajo.

La película que se clasificó de ciencia ficción en 1951, cuando la fabricación de polímeros estaba en sus inicios, es, en cierto modo, la historia de estos materiales, la alegría inicial por sus propiedades y los problemas posteriores por su mal uso. La película termina felizmente y los polímeros se desarrollaron cuando se dominaron los procesos de polimerización para todo tipo de productos, fibras incluidas. Las fibras sintéticas no destruyeron puestos de trabajo en la industria textil, al contrario, los aumentaron al proporcionar más prendas de vestir a una mayor clientela.

El mundo entraba en la era de los plásticos y como todo comienzo ha tenido sus errores, pero no nos cabe la menor duda que se resolverán satisfactoriamente en beneficio del gran polímero, el hombre.

Terminamos este trabajo como lo empezamos, con una cita de Yuval Harari, con la que él termina también, su libro *Somos más poderosos de lo que nunca fuimos, pero tenemos muy poca idea de qué hacer con todo ese poder. Peor todavía, los humanos parecen ser más irresponsables que nunca. Dioses hechos a sí mismos, con solo las leyes de la física para acompañarnos, no hemos de dar explicaciones a nadie, En consecuencia, causamos estragos a nuestros socios animales y al ecosistema que nos rodea, buscando poco más que nuestra propia comodidad y diversión, pero sin encontrar nunca satisfacción*⁴⁹.

BIBLIOGRAFIA

1. Akhbarizadeh R, Dobaradaran S, Schmidt T, Nabipour I, Spitz J. Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of the recent scientific literature. *Journal of Hazardous Materials*. 2020; 392: 122271.
2. Alpher R, Bethe H, Gamow G. The Origin of Chemical Elements. *Physical Review*. 1948; 73(7): 803-804.
3. Anderson J, Park B, Palace V. Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environmental Pollution*. 2016; 218: 269-280.
4. ANEABE- ECOEMBES. Guía de buenas prácticas en ecodiseño y sostenibilidad para envases de aguas minerales. Madrid: Asociación Nacional de Empresas de Aguas de Bebida Envasadas (ANEABE) y ECOEMBES, 2017.
5. Armijo F. Cien años de análisis de las aguas mineromedicinales. Madrid: Servicio de Publicaciones UCM, 2012.
6. Armijo F. Las moléculas de agua de su balneario son más antiguas que la Tierra. *Bol Soc Esp Hidrol Méd*. 2019; 34(2): 113-127.
7. Armijo F. Los polímeros como continente de los medicamentos. [Tesina]. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 1983
8. Avery O, MacLeod C, McCarty M. Studies on the chemical nature of the substance inducing transformation of pneumococcal types. *The Journal of Experimental Medicine*. 1944; 79(2): 137-158.
9. Babe S.G, De Abajo J. Poliuretanos. *Revista de Plásticos Modernos*. 1972; 1: 97-108.
10. Babe S.G, De Abajo J. Poliésteres lineales. *Revista de Plásticos Modernos*. 1972; 1: 85-96.
11. Bach C, Dauchy X, Chagnon MC, Etienne S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Res*. 2012; 46(3): 571-83.
12. Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*. 2013; 139(1-4): 672-80.
13. Baekeland L. The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. 1909; 1(3): 149-161.
14. Barron H. *Modern Plastics*. London: Chapman & Hall, 1949.
15. Baumann E. Ueber einige Vinylverbindungen. *Annalen der Chemie und Pharmacie*. 1872; 163(3): 308-322.
16. Bayer O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*. 1947; 59(9): 257-272.
17. Berzelius J. Jahres-Bericht uber die Fortschritte der physischen Wissenschaften 1832; 12: 6.
18. Bialy S, Sternberg A, Loeb A. Water formation during the epoch of first metal enrichment. *The Astrophysical Journal*. 2015; 804(2): L29.
19. Bielsa JL, Cazorla J, Lalaguna J, Callén O, Muñoz P, Pérez C, Benito JL. *Buceando en los ibones Asnos y Sabocos*. Jaca: Comarca Alto Gallego, 2005.
20. Bombelli P, Howe C, Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Current Biology*. 2017; 27(8): R292-R293.

21. Browne M, Crump P, Niven S, Teuten E, Tonkin A, Galloway T et al. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*. 2011; 45(21): 9175-9179.
22. Browne M, Galloway T, Thompson R. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. *Environmental Science & Technology*. 2010; 44(9): 3404-3409.
23. Bryan Price Aquatica Submarine to Conduct Blue Hole Expedition. Channel 5 Belize.com. Nov 26, 2018
24. Canals M, Lastras G. Basuras a mares. *Investig Cienc*. 2016; 481: 11-13.
25. Carothers W. Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 1929; 51(8): 2548-2559.
26. Catchpole RJ, Forterre P. The Evolution of Reverse Gyrase Suggests a Nonhyperthermophilic Last Universal Common Ancestor. *Mol Biol Evol*. 2019; 36(12): 2737-2747.
27. Catchpole R, Forterre P. Positively twisted: The complex evolutionary history of Reverse Gyrase suggests a non-hyperthermophilic Last Universal Common Ancestor. *bioRxiv preprint*. 2019. doi: doi.org/10.1101/524215
28. Christensen P, Scheuermann A, Loeffler K, Helms B. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds. *Nature Chemistry*. 2019; 11(5): 442-448.
29. Cobos RR. El polietileno tereftalato (PET) como envase de aguas minerales. *Bol Soc Esp Hidrol Med*. 2016; 31(2): 179-90.
30. Cozar A, Echevarria F, Gonzalez-Gordillo J, Irigoien X, Ubeda B, Hernandez-Leon S et al. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2014; 111(28): 10239-10244
31. Crawford C, Quinn B. *Microplastic pollutants*. Amsterdam: Elsevier; 2019.
32. Crawford R, Martin P. *Plastics Engineering*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2020.
33. Dodiuk H, Goodman S. *Handbook of Thermoset Plastics*. Boston: Elsevier, 2014.
34. Eerkes-Medrano D, Leslie H, Quinn B. Microplastics in drinking water: A review and assessment. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2019; 7: 69-75.
35. Elkins-Tanton L. Solar System Smashup. *Scientific American*. 2016; 315(6): 42-49.
36. Eriksen M, Lebreton L, Carson H, Thiel M, Moore C, Borerro J et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*. 2014; 9(12): e111913.
37. Fawcett E, Gibson R. The influence of pressure on a number of organic reactions in the liquid phase. *Journal of the Chemical Society*. 1934: 386-395.
38. Fernández Bayo I. Plásticos: ¿Ángeles o demonios? *Enlace*. 2019; 43; 5-11
39. Franklin R, Gosling R. Evidence for 2-Chain Helix in Crystalline Structure of Sodium Deoxyribonucleate. *Nature*. 1953; 172(4369): 156-157.
40. Franz R, Gmeiner M, Gruner A, Kemmer D, Welle F. Diffusion behaviour of the acetaldehyde scavenger 2-aminobenzamide in polyethylene terephthalate for beverage bottles. *Food Additives & Contaminants: Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*. 2016; 33(2): 364-72.
41. Gabaldón T. *El Origen de las Células*. *Investig Cienc* 2009; 398: 48-52.
42. Gamow G. *The creation of the universe*. New York: Viking Press, 1952.

43. Garcia J, Jones G, Virwani K, McCloskey B, Boday D, ter Huurne G et al. Recyclable, Strong Thermosets and Organogels via Paraformaldehyde Condensation with Diamines. *Science*. 2014; 344(6185): 732-735.
44. Garcia Martinez J. Bioplásticos para una economía circular. *Investig Cienc*. 2020; 521: 28-29.
45. Geyer R, Jambeck J, Law K. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017; 3(7): e1700782.
46. Gomez Fatou JM. Policloruro de vinilo. *Revista de Plásticos Modernos*. 1972; 1: 234-254
47. Gomez Fatou JM. Polietileno. *Revista de Plásticos Modernos*. 1972; 1: 199-210.
48. Güsten R, Wiesemeyer H, Neufeld D, Menten K, Graf U, Jacobs K et al. Astrophysical detection of the helium hydride ion HeH⁺. *Nature*. 2019; 568(7752): 357-359.
49. Harari YN. *Sapiens. De animales a dioses*. Barcelona: Debate, 2016.
50. Harper C. *Modern plastics handbook*. New York: McGraw-Hill, 2000.
51. Hawking S, Mlodinow L. *A brief history of time*. New York: Bantam Books, 2005.
52. Hawking S. *A brief history of time. From the Big Bang to black holes*. New York: Bantam Books, 1988.
53. Herman SK. Introducción a la ciencia de los polímeros. *Revista de Plásticos Modernos*. 1969; 1: 15-27.
54. Hermes M. *Enough for one lifetime*. Washington (D.C.): American Chemical Society and the Chemical Heritage Foundation, 1996.
55. Hlasiwetz H. Habermann J. Ueber die Proteinstoffe. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*. 1871; 6(2): 299-324.
56. Hoornweg D, Bhada-Tata P, Kennedy C. Environment: Waste production must peak this century. *Nature*. 2013; 502(7473): 615-617.
57. Hoppe M, Fornari R, de Voogt P, Franz R. Migration of oligomers from PET: determination of diffusion coefficients and comparison of experimental versus modelled migration. *Food Addit Contam Part Chem Anal Control Expo Risk Assess*. 2017; 34(7): 1251-60.
58. Horton A, Walton A, Spurgeon D, Lahive E, Svendsen C. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of The Total Environment*. 2017; 586: 127-141.
59. Hublin J, Ben-Ncer A, Bailey S, Freidline S, Neubauer S, Skinner M et al. New fossils from Jebel Irhoud, Morocco and the pan-African origin of *Homo sapiens*. *Nature*. 2017; 546(7657): 289-292.
60. Jehanno C, Sardon H. Dynamic polymer network points the way to truly recyclable plastics. *Nature*. 2019; 568(7753): 467-468.
61. Kankanige D, Babel S. Smaller-sized micro-plastics (MPs) contamination in single-use PET-bottled water in Thailand. *Science of The Total Environment*. 2020; 717: 137232.
62. Katime IA, Pérez Ortiz JA. Polímeros inorgánicos. *Investig Cienc*. 1981; 55: 6-15.
63. Koelmans A, Mohamed Nor N, Hermsen E, Kooi M, Mintenig S, De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res*. 2019; 155: 410-422.

64. Lavers J, Bond A. Exceptional and rapid accumulation of anthropogenic debris on one of the world's most remote and pristine islands. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2017; 114(23): 6052-6055.
65. Li W, Tse H, Fok L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of the Total Environment*. 2016; 566-567: 333-349.
66. Lindner C. From Land to Sea – a model for the documentation of land-sourced plastic litter. *Conversio Market & Strategy GmbH*, 2020.
67. López-Otín C. *La vida en cuatro letras*. Barcelona: Paidós, 2019.
68. Mappa J. *Les eaux minérales naturelles embouteillées [tesis]*. Burdeos: Universidad Victor Segalen Bodeaux 2, 2002.
69. Maraver F. Aguas minerales envasadas: Historia. *Med Naturista*. 2019; 13(1): 50-55
70. Marean C. The Most Invasive Species of All. *Scientific American*. 2015; 313(2): 32-39.
71. Martin A. *Physical Pharmacy*. Philadelphia: Lea & Febiger, 1960.
72. Martínez de las Marías P. *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*. Madrid: Ed. Alhambra, 1972.
73. Marvel C. *An introduction to the organic chemistry of high polymers*. New York: Wiley, 1959.
74. Mason S, Kammin L, Eriksen M, Aleid G, Wilson S, Box C et al. Pelagic plastic pollution within the surface waters of Lake Michigan, USA. *Journal of Great Lakes Research*. 2016; 42(4): 753-759.
75. Mason S, Welch V, Neratko J. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. *Front Chem*. 2018; 6: 407.
76. Mateo JL. Polipropileno. *Revista de Plásticos Modernos*. 1972; 1: 211-219
77. Natta G, Pino P, Mantica E, Danusso F, Mazzanti G, PeraldoM. Stereospecific Polymerization of α -Olefins. *Chim Ind (Milan)*. 1956; 38: 124.
78. Oßman B, Sarau G, Holtmannspötter H, Pischetsrieder M, Christiansen S, Dicke W. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res*. 2018; 141: 307-316.
79. Oßmann B, Schymanski D, Ivleva NP, Fischer D, Fischer F, Dallmann G, Welle F. Comment on "exposure to microplastics (<10 μ m) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study by Zuccarello et al. [*Water Research* 157 (2019) 365-371]". *Water Res*. 2019; 162: 516-517.
80. Parr C. *Magallanes. Un noble capitán*. Madrid: Sapiencia, 1955
81. Pellón I. *Un químico ilustrado Lavoisier*. Tres Cantos (Madrid): Nivola, 2002.
82. *PlasticsEurope, & EPRO. Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data*. 2016.
83. Ramos J. 90% Of Drinking Bottled Water Could Contain Microplastics. *Science Trends*. 2018.
84. *Reglamento (UE) n°10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos Texto pertinente a efectos del EEE*. Bruselas; 2011.
85. Rubio PM. *Tratado completo de las fuentes minerales de España*. Madrid; Rivera, 1853.
86. Ruzette A, Leibler L. Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*. 2005; 4(1): 19-31.

87. Sanchez W, Bender C, Porcher J. Wild gudgeons (*Gobio gobio*) from French rivers are contaminated by microplastics: Preliminary study and first evidence. *Environmental Research*. 2014; 128: 98-100.
88. Schmidt C, Krauth T, Wagner S. Export of Plastic Debris by Rivers into the Sea. *Environmental Science & Technology*. 2017; 51(21): 12246-12253.
89. Schymanski D, Goldbeck C, Humpf H, Fürst P. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res*. 2018; 129: 154-162.
90. Smallenburg F, Leibler L, Sciortino F. Patchy Particle Model for Vitrimers. *Phys Rev Lett*. 2013; 111(18): 188002
91. Statista. Producción de plástico a nivel mundial de 1950 a 2018 (en millones de toneladas métricas). 2020
92. Staudinger H. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1920; 53(6): 1073-1085.
93. Stillinger F. Water Revisited. *Science*. 1980; 209(4455): 451-457.
94. Trabucchi M. Isola di plastica, ecco le 7 più grandi del mondo. *GQ*. 20 agosto 2019
95. Tyson N, Goldsmith D. *Origins*. New York: W.W. Norton & Co., 2004.
96. Valley J. ¿A Cool Early Earth? *Scientific American*. 2005; 293(4): 58-65.
97. van der Oever M, Molenveld K, van der Zee M, Bos H. Bio-based and biodegradable plastics: facts and figures: focus on food packaging in the Netherlands. 2017. doi: 10.18174/408350
98. Watson J, Crick F. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*. 1969; 224(5218): 470-471.
99. Welle F, Franz R. Microplastic in bottled natural mineral water – literature review and considerations on exposure and risk assessment. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2018; 35: 2482-2492
100. Welle F, Franz R. Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data. *Food Additives & Contaminants: Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*. 2011; 28(1): 115-26.
101. Whinfield J. Chemistry of 'Terylene'. *Nature*. 1946; 158(4026): 930-931.
102. Whinfield JR, Dickson JT. *Pat Brit*; 578079, 1941.
103. Wiesheu A, Anger P, Baumann T, Niessner R, Ivleva N. Raman microspectroscopic analysis of fibers in beverages. *Analytical Methods*. 2016; 8(28): 5722-5725.
104. Winkler A, Santo N, Ortenzi M, Bolzoni E, Bacchetta R, Tremolada P. Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? *Water Res*. 2019; 166: 115082)
105. World Health Organization. *Microplastics in drinking-water*. Geneva: World Health Organization; 2019. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
106. Young R, Lovell P. *Introduction to polymers*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
107. Zarfl C, Matthies M. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Marine Pollution Bulletin*. 2010; 60(10): 1810-1814.
108. Zuccarello P, Ferrante M, Cristaldi A, Copat C, Grasso A, Sangregorio D, Fiore M, Oliveri Conti G. Exposure to microplastics (<10 µm) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study. *Water Res*. 2019; 157: 365-371.

109. Zuccarello P, Ferrante M, Cristaldi A, Copat C, Grasso A, Sangregorio D, Fiore M, Oliveri Conti G. Reply for comment on "Exposure to microplastics (<10 μm) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study by Zuccarello et al. [Water Research 157 (2019) 365-371]". *Water Res.* 2019; 166: 115077.