



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL PAPEL DE LOS MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO (ePS) COMO VECTORES DE TRANSPORTE DE COMPUESTOS
NITROGENADOS EN EL PROCESO DE EUTROFIZACIÓN

OSCAR DAVID SALAZAR RODRÍGUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2025



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL PAPEL DE LOS MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO (ePS) COMO VECTORES DE TRANSPORTE DE COMPUESTOS
NITROGENADOS EN EL PROCESO DE EUTROFIZACIÓN
(Modalidad: Tesis de grado)

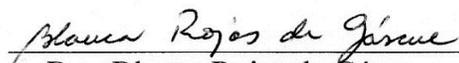
OSCAR DAVID SALAZAR RODRÍGUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2025

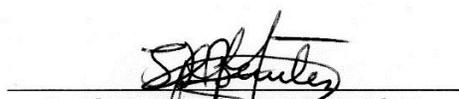
ESTUDIO DEL PAPEL DE LOS MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO (ePS) COMO VECTORES DE TRANSPORTE DE COMPUESTOS
NITROGENADOS EN EL PROCESO DE EUTROFIZACIÓN

APROBADO POR:


Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora


Prof. Jesús Lezama Sc.D.
Co-Asesor


Profa. Ivis Fermín Ph.D.
Jurado principal


Prof. José Luis Benítez Ph.D.
Jurado principal

DEDICATORIA

A:

Mis amados padres, Eglys Rodríguez y Valentín Salazar, que siempre me han apoyado de forma incondicional y me han brindado todo su amor sin medir, estando presentes en cada etapa de mi vida y guiando cada uno de mis pasos. No me alcanzaría la vida para agradecerles, por tanto, los amo.

Mis abuelas, Maita y Petra, aunque Dios no les permitió verme alcanzar esta meta, sé que con todo el amor que guardaban hacia mí, desde el cielo me observan orgullosas. Las llevare siempre presentes en mi corazón.

Mi novia, Sthefanny, por su amor y apoyo brindado durante estos años, siendo mi sustento emocional y compañía incondicional en todas las circunstancias. Te amo inmensamente.

Mi familia, por ser parte de mi crianza, amarme, protegerme y enseñarme los valores que me han hecho ser la persona que soy hoy.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, Dra. Blanca Rojas de Gascue y Dr. Jesús Lezama, que me apoyaron y guiaron en la realización de esta investigación con sus valiosos conocimientos en esta rama de ciencia.

A La Universidad de Oriente, por darme la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos, formarme académica y permitirme conocer nuevos compañeros tanto de vida como de profesión.

Al Departamento de Química y su Comisión de Trabajo de Grado, del cual forman parte la mayoría de los profesores que han transmitido sus conocimientos con dedicación y ética durante mi vida universitaria.

A la Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre “Clodosbaldo Russián”, por prestar su espacios e instrumentos, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros y futuros colegas Lcdo. Alejandro Materano, Lcdo. Valentín Britos e Ing. José Carlos Castañeda, por su apoyo para la realización de los análisis espectroscópicos que fueron parte de este trabajo.

ÍNDICE

DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMEN	XII
INTRODUCCIÓN	1
<u>1.1.</u> POLÍMEROS.....	1
1.2. FRAGMENTACIÓN Y DEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS: GENERACIÓN DE MICROPLÁSTICOS (MP)	4
1.3. MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS) Y SU IMPACTO AMBIENTAL	9
1.3.1. Fragmentación y degradación del poliestireno.....	12
1.3.2. Técnicas de análisis para el estudio de la fotooxidación del PS.....	13
1.4. MICROPLÁSTICOS COMO VECTORES DE CONTAMINACIÓN	14
1.4.1. Interacciones electrostáticas.....	16
1.5. EUTROFIZACIÓN DE LOS MEDIOS ACUÁTICOS	20
1.5.1. Compuestos nitrogenados	21
1.5.1.1. Amoníaco.....	22
1.5.1.2. Nitrito	23
1.5.1.3. Nitratos.....	23
1.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO INORGÁNICO	24
1.6.1 Nesslerización	24
1.6.2. Método de la sal de fenol	25
1.7. INTERACCIONES ENTRE LOS MP DE EPS Y NH ₄ ⁺	26
1.7.1. Interacciones Cación- π	27
1.7.2. Fuerzas de Van der Waals.....	27
1.7.3. Efecto hidrofóbico	28
1.7.4. Enlace de hidrógeno.....	29
1.8. MODELADO COMPUTACIONAL DEL SISTEMA EPS/NH ₄ ⁺	30
METODOLOGÍA	33

2.1. MATERIALES	33
2.2. PREPARACIÓN DE LOS MP Y TRATAMIENTO DE FOTOOXIDACIÓN	33
2.3. ANÁLISIS DE LOS MP FOTOOXIDADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	35
2.4.1. <i>Método de la sal de fenol</i>	36
2.4.2. <i>Curva de calibrado</i>	37
2.4.2. <i>Estudios cinéticos</i>	38
2.5. EVALUACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) DE LA MORFOLOGÍA EN LOS MP DEBIDO A LA FOTOOXIDACIÓN Y DESPUÉS DE SOMETERLO AL SISTEMA EPS/ NH ₄ ⁺	40
2.6. MODELADO COMPUTACIONAL DE LOS SISTEMAS MP-NH ₄ ⁺	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1. ANÁLISIS DE LOS MP FOTOOXIDADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NH ₄ ⁺	50
3.3. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	60
3.4. MODELADO COMPUTACIONAL DE LOS SISTEMAS MP-NH ₄ ⁺	67
3.5. MP DE EPS COMO VECTORES DE TRANSPORTE PARA COMPUESTOS NITROGENADOS	72
CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Categorías de tamaño para piezas de plástico. (Crawford y Quinn, 2017).....	9
Tabla 2. Reactivos empleados en la cinética de adsorción en el sistema PS/NH ₄ ⁺	33
Tabla 3. Señales reportadas en el espectro FTIR del ePS.....	44
Tabla 4. Índice de carbonilo para las muestras de ePS _{ox-UV}	47
Tabla 5. Índice de carbonilo para las muestras de ePS _{ox-Sol}	50
Tabla 6. Absorciones obtenidas para los patrones de calibrado por el método de la sal de fenol	50
Tabla 7. Variación de la concentración de NH ₄ ⁺ en función del tiempo en cada una de las muestras de ePS _{ox-Sol}	51
Tabla 8. Variación de la concentración de NH ₄ ⁺ en función del tiempo para las muestras de ePS _{ox-UV} durante 60 días	55
Tabla 9. Capacidad de adsorción máxima y coeficiente de rapidez para el ePS _{ox1}	59
Tabla 10. Parámetros termodinámicos de los componentes de los sistemas calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa	70
Tabla 11. Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-NH ₄ ⁺ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los plásticos (Beltrán y Marcilla, 2012)	2
Figura 2. Identificación de los productos plásticos (SPI, 2015)	4
Figura 3. Mecanismo de reacción general para la fotooxidación (San Andrés <i>et al.</i> 2010)	7
Figura 4. Factores que afectan el proceso de fragmentación de los plásticos en el medio ambiente (Sascha et al., 2018)	8
Figura 5. Reacción de síntesis del estireno (Ulrich, 1982)	10
Figura 6. Macromolécula de PS y su unidad repetitiva (Wade, 2012)	10
Figura 7. Mecanismo de reacción para la fotooxidación del PS (Yousif et al., 2011)	13
Figura 8. Representación esquemática de los procesos de fisisorción y quimisorción de contaminantes sobre microplásticos (Berger y Bhowan, 2011)	18
Figura 9. Fenómeno de absorción y adsorción de contaminantes sobre microplásticos (Crawford y Quinn, 2017)	19
Figura 10. Reacción del reactivo de Nessler con el amonio	25
Figura 11. Reacción de Berthelot para el desarrollo de la sal de indofenol (Valdés et al., 1998)	26
Figura 12. Tipos de interacciones electrostáticas: a) ion-ion. b) ion-dipolo. c) dipolo- dipolo (Anslyn y Dougherty, 2006)	27
Figura 13. Interacción entre el catión potasio y la nube π de una molécula de benceno (Ma et al., 1997).....	27
Figura 14. Representación de las fuerzas de Van der Waals entre moléculas de agua (Cocoba, 2015).....	28
Figura 15. Representación gráfica del enlace de hidrógeno entre moléculas de etanol (Juan Aude, 2017).....	30
Figura 16. MP de ePS comercial	34
Figura 17. Lámpara UV-B empleada para fotooxidar muestras de ePS.....	34
Figura 18. Espectrómetro FTIR empleado para la caracterización de los MP	35
2.4. Medidas de la adsorción de nh_4^+ por parte de los mp antes y después de ser oxidados	36

Figura 19. Patrones de calibración de la sal de fenol.....	38
Figura 20. Espectrofotómetro Jenway 6405 UV-Vis.....	38
Figura 21. Muestras de MP de ePS pesadas y clasificadas en viales de vidrio	39
Figura 22. Espectro FTIR del ePS	44
Figura 23. Espectros FTIR de las muestras de ePS _{ox-UV} : a) 5 días y b) 15 días	45
Figura 24. Región del carbonilo en el espectro FTIR de las muestras de: a)ePS,, b) ePS _{ox-UV} 5D y c) ePS _{ox-UV} 15D.....	46
Figura 25. Identificación de los picos en la región del carbonilo a) ePS _{ox-UV} 5D y b) ePS _{ox-UV} 15D.....	46
Figura 26. Espectro FTIR de las muestras de ePS _{ox-Sol} : a) 5 días, b) 15 días, c)30 días y d)45 días.....	48
Figura 27. Espectro FTIR entre 1800 cm-1 y 1620 cm-1 de los ePS _{ox-Sol}	49
Figura 28. Curva de calibrado para el NH4Cl obtenida por el método de la sal de fenol51	
Figura 29. Curvas de adsorción en función del tiempo en las muestras de: a) ePS y ePS _{ox-Sol} : b) 30 días, c) 60 días y d) 90 días.	53
Figura 30. Variación de la capacidad máxima de adsorción (Q)en función del tiempo de oxidación de las muestras de ePS _{ox-Sol}	55
Figura 31. Curva de adsorción para la muestra de ePS _{ox-UV} durante 60 días.....	56
Figura 32. Comparación de las curvas de adsorción para las muestras de ePS _{ox-UV} durante 60 días vs ePS sin oxidar.....	57
Figura 33. Comparación de las cinéticas de adsorción para las muestras de ePS _{ox-UV} vs ePS _{ox-Sol} durante 60 días.....	58
Figura 34. Perfiles cinéticos de pseudo segundo orden para los procesos de adsorción .	59
Figura 35. Micrografías obtenidas por MO del ePS: a) Vista superficial, b) Celdas cerradas y c) Vista interior de la celda cerrada.....	61
Figura 36. Micrografías obtenidas por MO de ePS _{ox-UV} 15 días: a) Vista superficial y b) Vista interna.....	61
Figura 37. Micrografía obtenida por MO de ePS _{ox-UV} 30 días.....	62
Figura 38. Micrografías obtenidas por MO para muestras de ePS _{ox-UV} durante 60 días	63

Figura 39. Micrografías obtenidas por MO para muestras de ePSox-UV durante 90 días	63
Figura 40. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 15 días	64
Figura 41. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 30 días	64
Figura 42. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 60 días	65
Figura 43. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 90 días	65
Figura 44. Micrografías obtenidas por MO de las muestras de: a) ePS sin oxidar, b) ePSox-Sol 90 días y c) ePSox-UV 90 días	66
Figura 45. Modelaje computacional de: a) dímero de PS y b) NH_4^+	67
Figura 46. Modelaje computacional del sistema dímero de PS- NH_4^+	68
Figura 47. Modelaje computacional de dímeros de poliestireno oxidado de tipo: a) cetona y b) ácido carboxílico	68
Figura 48. Modelaje computacional del sistema dímero de PSox-(cetona)- NH_4^+	69
Figura 49. Modelaje computacional del sistema dímero de PSox-(Ac. Carboxílico)- NH_4^+	69

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR: Reflectancia total atenuada
DFT: Teoría del funcional de la densidad
DSC: Calorimetría diferencial de barrido
ePS: Poliestireno expandido
ePS_{ox}: Poliestireno oxidado
ePS_{ox-Sol}: Poliestireno oxidado bajo el sol
ePS_{ox-UV}: Poliestireno oxidado bajo radiación ultravioleta
FTIR: Infrarrojo por transformada de Fourier
IC: Índice de carbonilo
IR: Infrarrojo
k: coeficiente de rapidez
MO: Microscopía óptica
MP: Microplásticos
PP: Polipropileno
PS: Poliestireno
Q: Cantidad adsorbida
Q_e: Cantidad máxima adsorbida en el equilibrio
TGA: Termogravimetría
UV: Ultra violeta
UV-Vis: Ultravioleta visible

RESUMEN

Este trabajo se enfoca en el estudio de las interacciones entre microplásticos de poliestireno expandido (ePS) y contaminantes nitrogenados, particularmente el ion amonio (NH_4^+), en ambientes acuáticos propensos a eutrofización. Para ello se realizaron procesos de oxidación y envejecimiento de MP de ePS mediante exposición a radiación ultravioleta (UV) y luz solar, con la finalidad de evaluar los cambios físicos, químicos y morfológicos sobre el ePS y su posible acción como vector de transporte para contaminantes nitrogenados en cuerpos de agua. Para llevar a cabo este estudio el ePS fue sometido a un proceso controlado de oxidación mediante radiación UV y luz solar, con tiempos de exposición de 5, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 días. La caracterización química del ePS antes y después de la oxidación se realizó mediante espectroscopia FTIR, donde los resultados obtenidos demostraron la aparición de nuevas bandas en los espectros correspondiente a varios derivados de grupos carbonilo como cetonas alifáticas, aldehídos conjugados, ácidos carboxílicos, cetonas saturadas y ácidos carboxílicos conjugados. Además, se calculó el índice de carbonilo (*IC*) como una medida cuantitativa referencial de la oxidación. También, se evaluó la capacidad de adsorción de NH_4^+ mediante ensayos de cinética de adsorción. Sabiendo que el volumen y área superficial de los MP son factores fundamentales para los procesos de adsorción, se realizaron estudios morfológicos empleando microscopia óptica, donde se observó como la superficie de los MP, se envejecía, provocando microgrietas y la ruptura de las celdas características del ePS. Finalmente, se realizaron simulaciones de química computacional para modelar las posibles interacciones moleculares entre el PS oxidado y el ion NH_4^+ . Los resultados demostraron que la oxidación del ePS provoca un aumento significativo en la capacidad de adsorción de NH_4^+ , en el caso del ePS sin oxidar, la adsorción fue de 19,35 mg/g; sin embargo, las muestras oxidadas presentaron un incremento notable en la capacidad de adsorción, alcanzando valores máximos de 273,16 mg/g después de 90 días de exposición al sol. El análisis FTIR mostró la aparición de bandas de carbonilo entre los 1750 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} , indicando la formación de grupos carbonilo de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Estos grupos facilitaron interacciones electrostáticas con el ion NH_4^+ y su retención en la superficie del MP. La capacidad que poseen los MP de ePS de adsorber NH_4^+ los convierten en un vector de transporte para este tipo de compuestos pudiendo desplazarse de un lugar contaminado a otro libre de actividades antropogénicas y así, promover el incremento de esta especie causante de los procesos de eutrofización.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos han cobrado una relevancia protagónica en la cotidianidad de la sociedad, además, tienen un rol primordial en áreas de aplicación tan diversas e influyentes como la industrial, salud, tecnología y automotriz. A razón de esto, se estima que el consumo anual a nivel global de plásticos ha alcanzado los 320 millones de toneladas generando un problema ambiental, casi el 10 % de la producción anual termina en los océanos (Plastics Europe *et al.*, 2016). Por ello, se ha mostrado preocupación por los problemas relacionados a la contaminación de los cuerpos de agua, a causa de efluentes líquidos provenientes de uso doméstico, comercial e industrial de las aguas de abastecimiento. De tal forma, que la Organización Internacional de Energía Atómica (IAEA) (2020), considera que una contaminación prolongada puede afectar a los ecosistemas acuáticos y hacer peligrar los medios de vida de comunidades enteras.

Para 2016, se han reportado alrededor de 150 millones de toneladas de plástico en el océano y se estima que anualmente ingresarían 8 millones de toneladas adicionales. Esto es el equivalente a arrojar alrededor de 15 toneladas de plástico al océano cada minuto. Se pronostica que la cantidad de plástico que ingresa a los mares cada año aumente a alrededor de 16 millones de toneladas para 2030, y aproximadamente 32 millones de toneladas para 2050. De hecho, se prevé que, en términos de peso, habrá más plásticos en el océano que peces para 2050 (Crawford y Quin, 2017).

Los plásticos ya son contaminantes del medio acuático por su insolubilidad en agua, alta masa molar y con elevadas resistencias química y mecánica que lo hace un material no biodegradable. La desintegración que sufren los plásticos, una vez entran al medio ambiente, hace que estos se fragmenten, generando pedazos de plástico más pequeños con una peligrosidad mayor para el ecosistema acuático debido que pueden convertirse en vectores contaminantes por su capacidad de asociarse con otras sustancias nocivas que se encuentren en el mismo sistema. (Pastor y Agulló, 2019)

1.1. POLÍMEROS

Los polímeros son un tipo particular de macromoléculas que se caracterizan por

estar formados por una unidad repetitiva, la cual proviene de los monómeros a partir de los cuales son sintetizados. Estos monómeros se combinan entre sí mediante un proceso químico llamado reacción de polimerización para formar un polímero (López-Carrasquero, 2014).

Estas macromoléculas pueden tener un origen tanto biológico como sintético. El grupo de polímeros biológicos está constituido, entre otras sustancias, por los polisacáridos como el almidón y la celulosa, las proteínas y los ácidos nucleicos. La gran mayoría de los polímeros sintéticos son plásticos creados por humanos y sus propiedades dependen de la unidad repetitiva que los integre. En este sentido, es importante señalar que, aunque todos los plásticos son polímeros, no todos los polímeros son plásticos (Crawford y Quinn, 2017).

Los plásticos comúnmente contienen aditivos como fibras, cargas, pigmentos y otros similares que mejoran sus propiedades. Estos se clasifican generalmente dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas (Pons, 2012). Los plásticos pueden agruparse de la forma que sugiere la figura 1.

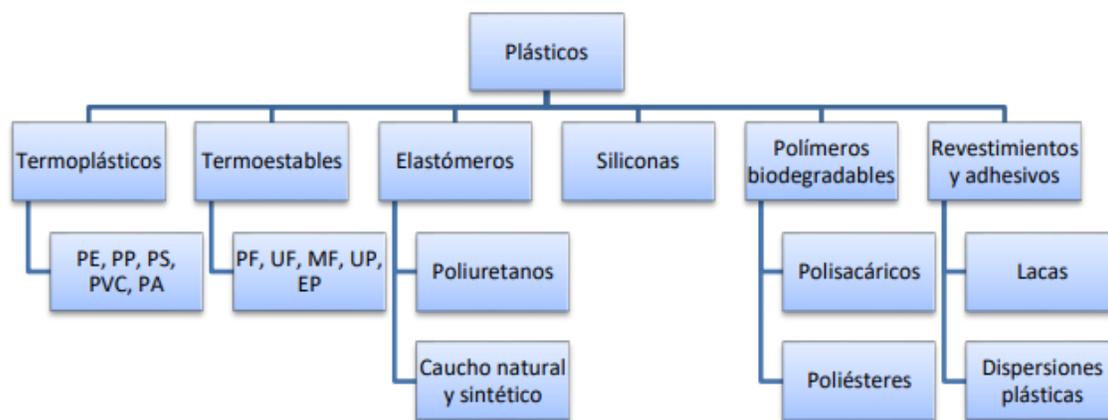


Figura 1. Clasificación de los plásticos (Beltrán y Marcilla, 2012)

Entre los plásticos se encuentran los termoplásticos, los termoestables y los elastómeros (Díaz del Castillo, 2012). Los termoplásticos, formados por polímeros lineales o ramificados, pueden fundirse, estos se ablandan cuando se calientan y se endurecen al enfriarse. Mientras que la mayoría de los termoestables ganan dureza

cuando se calientan; el entrecruzado final que los vuelve rígidos se produce cuando se ha dado forma al plástico.

Entre las principales características de los termoplásticos se encuentran que pueden fundir o ablandarse con aplicación de calor, son reciclables y reprocesables, ya que son fáciles de transformar, debido a que pueden fundir. Su comportamiento mecánico abarca un rango muy amplio, dependiendo del tipo de plástico, desde plásticos rígidos hasta plásticos muy blandos (Fombuena Borrás *et al.*, 2016).

Dentro de los polímeros termoplásticos existen dos grandes grupos con comportamientos bien diferenciados: amorfos y semicristalinos. Los materiales termoplásticos poseen una estructura formada por cadenas poliméricas unidas mediante enlaces secundarios. La distinción entre un termoplástico amorfo y uno semicristalino radica precisamente en la disposición de estas cadenas poliméricas. Mientras que en los termoplásticos semicristalinos las cadenas presentan cierto orden (cadenas paralelas, cadenas plegadas), en los termoplásticos amorfos las cadenas se encuentran completamente desordenadas. (Fombuena Borrás *et al.*, 2016).

En lo referente al reciclaje, existen plásticos que no son fácilmente reconocibles bajo la forma de envases rígidos, flexibles o films de polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET), policloruro de vinilo (PVC) y poliamidas (PA). Para identificar visualmente los envases plásticos de diversos productos, la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI, por sus siglas en inglés *Society of the Plastics Industry*), a partir de 1988, creó un código y clasificación de los más utilizados en la industria con la finalidad de facilitar su identificación y valorar sus condiciones de reciclaje. Dicha identificación se describe en la figura 2. (Ruiz Molina, 2024)

La durabilidad de los plásticos, favorable desde el punto de vista aplicativo, es lo que lo convierte en un problema cuando este es desechado. La basura generada por las actividades humanas hasta mediados del siglo XX consistía principalmente en desechos biodegradables o reciclables. Al incorporarse el plástico a la vida cotidiana, una parte considerable de los desechos producidos comenzó a acumularse en el ambiente, precisamente por la resistencia de los plásticos a la corrosión, la intemperie y la degradación por microorganismos (biodegradación). (Badia Valiente *et al.*, 2017)



Figura 2. Identificación de los productos plásticos (SPI, 2015)

La degradación de los plásticos sintéticos es muy lenta. Como ejemplo, la descomposición de productos orgánicos tarda 3 o 4 semanas, la de telas de algodón 5 meses, mientras que la del plástico puede tardar 500 años. Además, en buena medida, la "degradación" de estos plásticos simplemente genera partículas de plástico más pequeñas que, a pesar de ya no ser evidentes, se acumulan en los ecosistemas (Segura *et al.*, 2007).

1.2. FRAGMENTACIÓN Y DEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS: GENERACIÓN DE MICROPLÁSTICOS (MP)

La degradación es un proceso dirigido a modificar la estructura del polímero, haciéndolo vulnerable y perecedero. Según el fenómeno en el que se basan, los procesos de degradación se pueden clasificar en:

- Fotodegradación, por acción de la luz.
- Degradación térmica o termodegradación, por acción del calor.
- Degradación oxidativa, por acción de la atmósfera.
- Degradación hidrolítica, por acción de la humedad.
- Biodegradación, por la acción de microorganismos.

La principal consecuencia de la degradación en los polímeros es la disminución de su masa molecular y, en ocasiones, la aparición de una reticulación (formación de una red tridimensional formada por la unión de diferentes cadenas poliméricas). También se

observan variaciones tanto físicas como químicas. Entre las modificaciones físicas se encuentran la pérdida de brillo y color, la formación de grietas, la aparición de zonas pegajosas y el endurecimiento (La Rubia-García *et al.*, 2014).

La degradación térmica de polímeros es un conjunto de reacciones químicas que producen el deterioro de las propiedades del mismo en ausencia de radiación. Durante el tratamiento térmico pueden ocurrir cambios químicos caracterizados por la disminución del peso molecular y, a elevadas temperaturas, por la producción de compuestos gaseosos de bajo peso molecular. Las reacciones químicas típicas son reacciones cíclicas y eliminaciones. En polímeros lineales puede ocurrir entrecruzamiento, dando como resultado un aumento en el peso molecular. A temperaturas muy altas (de 400 °C a 600 °C) el polímero se puede descomponer en monómeros, lo que se conoce como despolimerización (Franco-Lespinasse, 2010).

La fotodegradación o degradación por radiación inducida concierne a los cambios físicos y químicos causados por la irradiación de polímeros con radiación visible o ultravioleta (UV). Para que ocurra la degradación, la radiación debe ser absorbida por el sustrato. La existencia de grupos cromóforos (que absorben radiación selectiva) en las macromoléculas (o en los aditivos) acelera la iniciación de las reacciones fotoquímicas. Generalmente, los cromóforos importantes absorben en el rango de UV (longitudes de onda por debajo de 400 nm). La importancia de la fotodegradación del polímero deriva, por consiguiente, del hecho de que parte de la radiación ultravioleta en el espectro electromagnético del sol puede ser absorbida por varios materiales poliméricos. El resultado del proceso fotoquímico lleva a un severo deterioro de las propiedades. (Catarí *et al.*, 2024)

San Andrés *et al.* (2010), explican que la fotodegradación es uno de los procesos químicos más comúnmente asociado al deterioro de polímeros. Adicionalmente, en sus resultados se muestra una relación directa entre el envejecimiento del ePS y su variación cromática, asociando este fenómeno a los cambios químicos que experimenta el ePS, los cuales dan lugar a la formación de compuestos oxigenados, especialmente grupos carbonilo (C=O) y también hidroperóxidos (-OOH). Estos grupos carbonilos pueden ser detectados mediante espectroscopia FTIR y cuantificados empleando el cálculo del

índice de carbonilo.

La región ultravioleta del espectro electromagnético es la fuente de energía para las fotoreacciones. El sol es la fuente de radiación más importante; el espectro electromagnético del sol penetra a la superficie de la tierra en rangos de 290 nm a 3000 nm. Este espectro se clasifica en tres regiones: radiación ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR). A su vez, la radiación ultravioleta se subdivide en tres regiones: A, B y C. La distribución del espectro depende de las condiciones atmosféricas y la latitud; un poco menos del 10 % de la radiación solar en la superficie de la tierra es ultravioleta, cerca de 50 % es radiación visible y 40 % es infrarroja. Además, la exposición de los polímeros a la radiación ultravioleta, en una atmósfera que contenga oxígeno, da como resultado la fotooxidación, manifestándose esta con la aparición de una serie de efectos físicos y químicos. (Fontal *et al.*, 2005)

Una vez que el periodo de vida útil del material plástico ha culminado, se generan cambios químicos en la estructura polimérica como resultado de la oxidación en aire, causando la ruptura de la molécula en fragmentos de menor peso molecular y la introducción de grupos funcionales como ésteres, ácidos, alcoholes y cetonas que favorecen la interacción con otras sustancias presentes en el medio ambiente (Arráez *et al.*, 2018).

La fotooxidación se da en etapas análogas a las reacciones de adición (figura 3).

1) Iniciación: la radiación a la cual es expuesto el material puede ser absorbida y acumulada por el mismo, hasta el punto de alcanzar la energía necesaria para romper un enlace. La ruptura del enlace covalente como consecuencia genera un radical libre altamente reactivo.

2) Propagación: la alta reactividad del radical libre generado es capaz de interactuar tanto con la misma cadena polimérica como con el oxígeno del medio, dando paso a una reacción de propagación en cadena. Esto se debe a que el radical libre generado es incapaz por sí solo de estabilizarse. Pero la reacción de propagación no es de adición sino de división de cadena: donde el radical hidroxilo formado en la etapa anterior extrae un hidrógeno de la cadena polimérica más cercana, lo cual induce una escisión de la cadena del radical oxi. Esta escisión es la responsable de la formación de

grupos carbonilo.

3) Terminación: en esta etapa los radicales libres interactúan entre sí para formar moléculas neutras. Existen varias formas en la cual la reacción puede detenerse, una de ellas es la recombinación biomolecular, donde se producen entrecruzamientos con otras cadenas del polímero para formar reacciones de entrecruzamiento a productos inactivos. Otra de ellas es la producción de grupos epoxi al combinarse dos radicales peroxi vecinos (Haddad *et al.*, 2013).

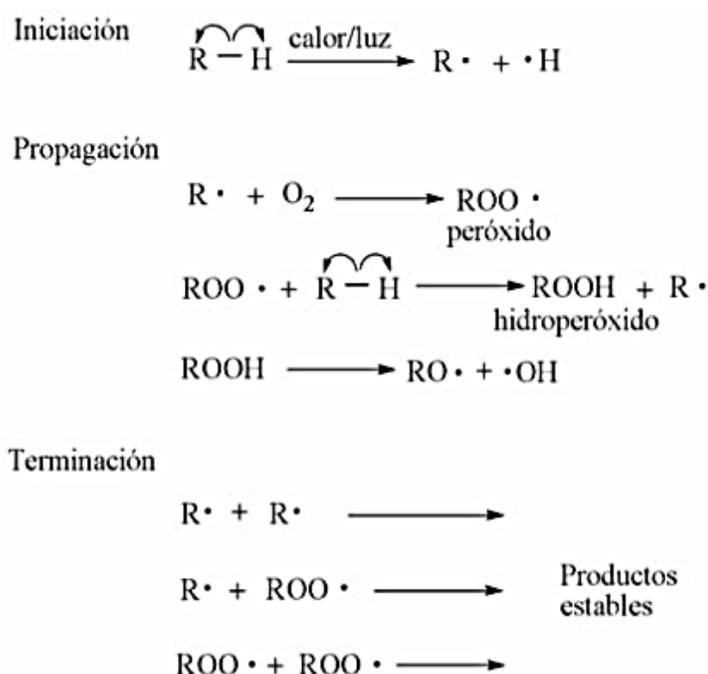


Figura 3. Mecanismo de reacción general para la fotooxidación (San Andrés *et al.* 2010)

Muchos polímeros son estables frente a la acción de la luz. Sin embargo, hay que recordar que en su fabricación pueden sufrir ciertas degradaciones, tanto mecánicas como termoxidativas, al darle forma en la boquilla de la extrusora. Esta degradación inducida provoca la aparición de grupos peróxido inestables ($-\text{O}-\text{O}-$) ($E_{\text{Enlace}} \sim 150$ kJ/mol) y grupos cromóforos absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso de los grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) y dobles enlaces conjugados ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$), de manera similar a los polímeros expuestos a la radiación UV. Estos grupos absorbentes pueden

estar presentes en la estructura original del polímero, tal es el caso del anillo aromático del poli(estireno). La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo, una unión C–H, y provoca su ruptura.

Los procesos de biodegradación hacen referencia a organismos que transformen dicho material en materia orgánica. Sin embargo, el hecho de que el plástico no sea biodegradable no significa que permanezca intacto por siglos. El plástico se fragmenta, degrada y desintegra, permaneciendo en el ambiente a medida que se va haciendo cada vez más pequeño. La acción de la temperatura, los rayos ultravioletas, el viento, entre otros, lo rompen mecánicamente hasta transformarlo en micro y nanopartículas plásticas, proceso que se muestra en la figura 4 (Buteler, 2019).

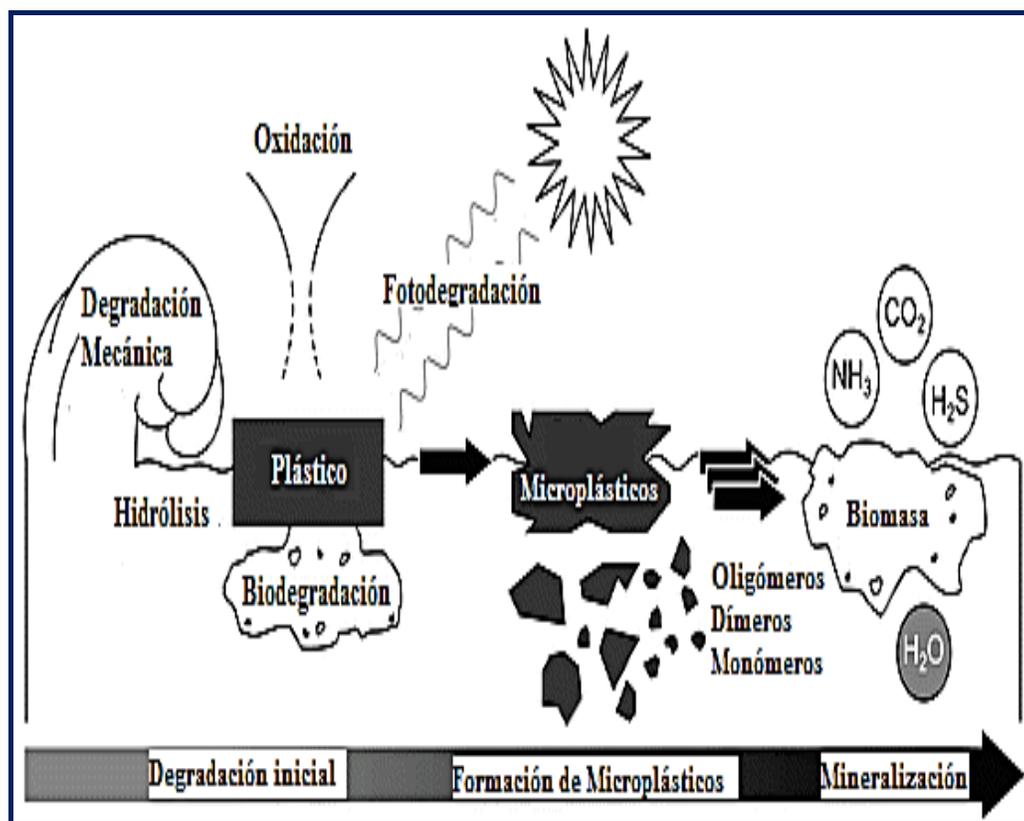


Figura 4. Factores que afectan el proceso de fragmentación de los plásticos en el medio ambiente (Sascha et al., 2018)

Es importante definir y clasificar los tipos de plásticos según su tamaño: una

pieza de plástico de tamaño igual o superior a 25 mm se denomina macroplástico. Además, las piezas de plástico de menos de 25 mm, según su tamaño, se clasifican como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Categorías de tamaño para piezas de plástico. (Crawford y Quinn, 2017)

Categoría	Abreviatura	Tamaño	Definición de tamaño
Macroplástico	MAP	$\geq 25\text{mm}$	Cualquier pieza de plástico igual o mayor a 25 mm de tamaño en su dimensión más larga.
Mesoplástico	MEP	$<25\text{ mm}-5\text{ mm}$	Cualquier pieza de plástico de menos de 25 mm a 5 mm de tamaño en su dimensión más larga.
Plástico	PLT	$<5\text{mm}$	Todas las piezas de plástico de menos de 5 mm de tamaño en su dimensión más larga.
Microplástico	MP	$<5\text{ mm}-1\text{ mm}$	Cualquier pieza de plástico de menos de 5 mm a 1 mm de tamaño en su dimensión más larga.
Mini Microplástico	MMP	$<1\text{ mm}-1\text{ }\mu\text{m}$	Cualquier pieza de plástico de menos de 1 mm a 1 μm de tamaño a lo largo de su dimensión más larga
Nanoplástico	NP	$<1\text{ }\mu\text{m}$	Cualquier pieza de plástico de menos de 1 μm de tamaño a lo largo de su dimensión más larga

1.3. MICROPLÁSTICOS DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS) Y SU IMPACTO AMBIENTAL

El poliestireno (PS) es miembro del grupo bencenoide de hidrocarburos. Es obtenido a partir del monómero de estireno. El proceso usual para la obtención industrial del estireno es la deshidrogenación del etilbenceno a 600 °C, con adición de catalizadores como el óxido de zinc o de aluminio y presenta una estructura como la que se refiere en la figura 5 (Ulrich, 1982).

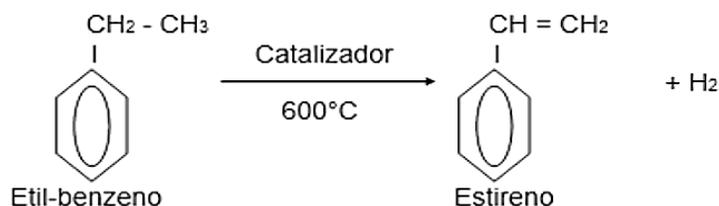


Figura 5. Reacción de síntesis del estireno (Ulrich, 1982)

El poliestireno expandido (ePS) es un producto convencionalmente atáctico, amorfo y, por lo tanto, transparente, y posee una superficie brillante y buena transmisión de la luz, junto con unas buenas propiedades de aislamiento térmico. Además, es relativamente inerte a los productos químicos inorgánicos, y resistente a los álcalis, ácidos y agentes oxidantes y reductores. Presenta una resistencia mecánica y dureza media, rigidez elevada y baja resistencia al impacto. La estructura molecular del PS se muestra en la figura 6 (Wade, 2012).

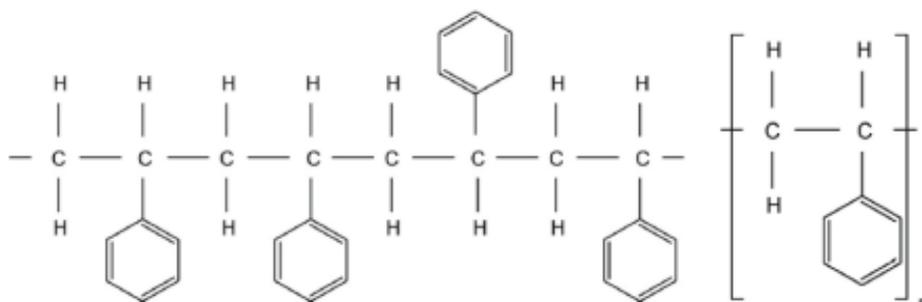


Figura 6. Macromolécula de PS y su unidad repetitiva (Wade, 2012)

En general, el ePS tiene buena estabilidad dimensional, baja contracción en moldeo y, además, se pueden procesar fácilmente con un bajo costo. Sin embargo, son sensibles a la intemperie y al ataque químico por disolventes orgánicos y aceites. Además, poseen buenas propiedades mecánicas en el rango de las temperaturas de trabajo. Algunas de sus aplicaciones incluyen el recubrimiento de interiores de automóviles, electrodomésticos, discos, manillares y utensilios de cocina en general (Lopez y Caneja, 2013).

El ePS es un material químicamente inerte y no biodegradable, es decir, no se descompone, no se desintegra y no desaparece en el medio ambiente. Por consiguiente,

el ePS no puede químicamente contaminar el suelo, el agua o el aire. Sin embargo, puede ser un problema ambiental si no se recicla (Lopez y Caneja, 2013).

Una tonelada de poliestireno desechado abarca un volumen de 200 m³ (2x10⁵ l), que resulta significativamente grande, y es debido a que está compuesto por 98 % de aire y 2 % de poliestireno (Schmidt *et al.*, 2011).

Si bien la característica de los plásticos no representa un problema directo para el ambiente, sí representa un problema mayor porque no se degradan en su entorno. Su eliminación es un problema de grandes dimensiones, ya que es acumulativo. Además, se enfrenta la problemática de la contención y el destino final de estos. Después de su uso, el ePS termina en vertederos o se incinera, lo cual causa problemas ambientales graves.

En este sentido, en un estudio de campo regional en las zonas costeras del oriente venezolano realizado para la recolección de partículas plásticas sedimentadas en las costas de dos playas del estado Sucre, titulado Basura plástica y microplásticos: contaminantes emergentes presentes en sedimentos de una playa urbana del oriente venezolano, reportaron que existe una gran cantidad de MP contaminando las playas venezolanas. Éstos contaminantes plásticos están en forma de fragmentos, fibras, gomas espumosas y láminas de colores diversos, principalmente constituidos en su mayoría por polipropileno, poliestireno y polietileno. Ésta alta contaminación se le atribuye a las diferentes actividades deportivas, pesqueras y turísticas-económicas formales e informales, que se concentran en algunas zonas del litoral, contribuyendo de esta manera a la acumulación de plásticos a lo largo de la costa (Gamboa *et al.*, 2019).

Se considera que el ePS es totalmente reciclable; sin embargo, su baja densidad (<0,05 g/cm³) reduce la rentabilidad durante su recolección y transporte, contribuyendo a bajos niveles de reciclaje (Gallego-Schmid *et al.*, 2019). En Estados Unidos, solo el 3,6 % de los envases y materiales de embalaje de ePS se reciclan, cifra mucho menor que las botellas de PET (29,1 %) y las cajas de cartón corrugado (96,5 %) (EPA, 2018). La combinación de baja resistencia a la tracción y baja tasa de reciclaje, además de ser extremadamente liviano, lo que implica la posibilidad de escapar de los sistemas de gestión de residuos por el viento, conduce potencialmente a la presencia de desechos de

ePS en el medio ambiente (Gallego-Schmid *et al.*, 2019).

Es de resaltar que el ePS representa una cuarta parte de la basura plástica, lo que refleja la prominencia del ePS en la basura plástica en diferentes entornos. Además, enfatizan la relación que existe entre las actividades pesqueras y gestión de residuos con los altos índices de ePS presentes en los medios acuáticos. También, se describe al ePS como un material con una resistencia a la tracción muy limitada en comparación con los plásticos de poliolefina por lo que es más susceptible a fragmentarse en MP en comparación con otros plásticos como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE). Estas partículas más pequeñas de plásticos son las que se ingieren con mayor frecuencia por especies marinas entrando a la cadena trófica y siendo de alto riesgo para la seguridad alimentaria (Hamsun y Christelle, 2023).

1.3.1. Fragmentación y degradación del poliestireno

En general los polímeros pasan por las etapas ya explicadas cuando sufren una fotooxidación (figura 3). Sin embargo, para el caso específico del poliestireno se dispone de las reacciones esquematizadas en la figura 7.

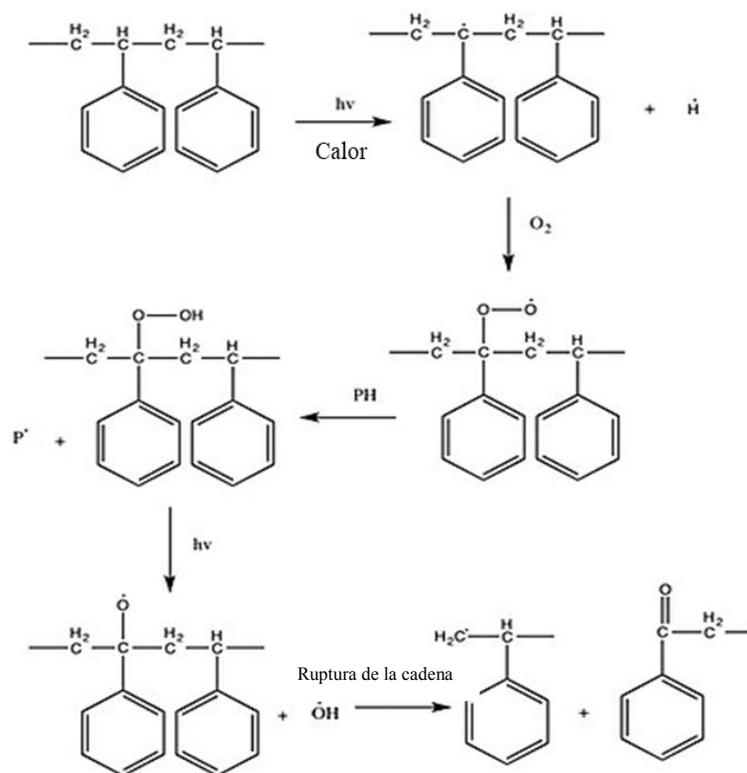


Figura 7. Mecanismo de reacción para la fotooxidación del PS (Yousif et al., 2011)

La energía de la radiación UV rompe los enlaces C-H en los carbonos terciarios del poliestireno, creando radicales libres en esos sitios. Al romperse el enlace C-H, el carbono terciario se convierte en un sitio de radical libre debido a la estabilidad relativa del radical terciario. Y posteriormente, al igual que en los mecanismos ya desarrollados, los radicales libres generados reaccionan con el oxígeno del ambiente, formando peróxidos y otros productos oxidados que promueven la ruptura de la cadena polimérica del PS (Catarí *et al.*, 2024).

1.3.2. Técnicas de análisis para el estudio de la fotooxidación del PS

La fotooxidación ya mencionada produce cambios químicos en la estructura del polímero, sin embargo, estas no son notorias a simple vista sino hasta que ya se ha alcanzado un estado de oxidación significativamente grande. Es por ello, que se disponen de ciertas técnicas para poder cuantificar este proceso oxidativo. Entre ellas se pueden mencionar: Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido

(DSC), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), entre otras.

El uso de espectroscopia FTIR para el análisis de muestras fotooxidadas de ePS ofrece varios beneficios claves. En primer lugar, permite la identificación específica de los nuevos grupos funcionales formados durante la fotooxidación, tales como carbonilos y peróxidos. Como resultado, se puede obtener información detallada sobre los cambios ocurridos a nivel químico. En segundo lugar, la técnica es no destructiva y no requiere demasiada o ninguna preparación de la muestra. Por lo tanto, es posible realizar otro tipo de análisis a la misma muestra. En tercer lugar, la FTIR es muy sensible en relación a los productos de oxidación, lo que es crítico para comprender los mecanismos de oxidación y degradación. Finalmente, la capacidad de cuantificar los nuevos grupos funcionales formados de la cantidad de productos es igualmente esencial, ya que permite el cálculo del índice de carbonilo, que indica el grado de oxidación en base a la banda de C=O que crece en el espectro en cuanto más oxidada está la muestra (Ávila y De Jesús, 2018).

El índice de carbonilo (ecuación 1) se puede emplear para dar un seguimiento al proceso oxidativo de los polímeros, este proporciona una medida cuantitativa utilizada para evaluar el grado de oxidación de polímeros. Este índice se calcula a partir de las áreas de las bandas de absorbancia específicas en un espectro infrarrojo (IR) que corresponden a grupos funcionales carboxílicos, como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres, que se forman como productos de la oxidación del polímero y se compara con una banda de referencia, generalmente una banda que permanece constante y no cambia significativamente durante la degradación (San Andrés *et al.*, 2010).

$$IC = \frac{A_{(C=O)}}{A_{(\text{señal de referencia})}} \quad [\text{Ec. 1}]$$

1.4. MICROPLÁSTICOS COMO VECTORES DE CONTAMINACIÓN

Los microplásticos se acumulan en los ecosistemas marinos y terrestres representando una amenaza significativa para la fauna marina. Estos microfragmentos son ingeridos por organismos marinos, causando daños físicos y potencialmente mortales. La investigación ha demostrado que los plásticos acumulan compuestos

tóxicos como bifenilos policlorados y diclorodifenil dicloroetano, que no son solubles en agua y se adhieren a los plásticos, convirtiéndolos en vectores de contaminantes. Los microplásticos actúan como transportadores de estos tóxicos, afectando a organismos planctónicos y filtradores, que luego pueden bioacumularse y entrar en la cadena alimentaria (Solomando *et al.*, 2022).

En un trabajo reportado acerca de la ingestión y caracterización de residuos plásticos por la tortuga boba, *Caretta caretta*, en las Islas Baleares, se destaca que las especies marinas, cuya estrategia alimentaria es oportunista, como algunos peces y tortugas, son más propensas a ingerir MP. De esta manera, en su estudio de necropsia encontraron que el 60 % de las tortugas estudiadas presentaron elementos plásticos en su tracto digestivo. Una vez analizados empleando espectroscopia FTIR se determinó que las partículas plásticas encontradas en el tracto digestivo de las tortugas fueron PE, PP y PS, en ese orden de abundancia. Además, se resalta que una permanencia muy prolongada de desechos en el tracto digestivo de la tortuga puede aumentar el riesgo de efectos subletales relacionados con contaminantes químicos, y señalan al ePS como un polímero con gran potencial para adsorber otros contaminantes y provocar efectos negativos tras su ingestión (Solomando *et al.*, 2022).

Se sabe que los microplásticos interactúan con una variedad de sustancias químicas en el medio ambiente. Estos pueden ser tanto metales pesados como contaminantes orgánicos. Por lo tanto, debido a su capacidad para absorber sustancias químicas xenobióticas, los microplásticos se consideran vectores de contaminantes peligrosos. Este fenómeno ocurre debido a uno o varios mecanismos de adsorción, como interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas, entre el sorbente y el sorbato (Yu *et al.*, 2019).

Rubín y Zucker (2022), en su trabajo de investigación acerca de las interacciones de microplásticos y compuestos orgánicos en ambientes acuáticos demostraron de forma experimental la asociación de los MP de PS con el triclosan, evaluando la sorción y desorción entre ambas sustancias. Reportaron, adicionalmente, que la funcionalización de la superficie de las microesferas de ePS aumentó considerablemente su capacidad de adsorción de triclosan. Además, propusieron que empleando microplásticos no

funcionalizados, las interacciones son "similares a las hidrofóbicas" no específicas y las interacciones π - π dominaron el mecanismo de sorción de triclosan; sin embargo, la adición de interacciones de hidrógeno entre microesferas funcionalizadas y triclosan aumentó la capacidad de sorción hasta en un 50 %.

En términos de peligrosidad para los humanos, la mayor preocupación para los investigadores es la bioacumulación de contaminantes en organismos marinos que son parte de la dieta humana. Los microplásticos pueden transferir contaminantes tóxicos a través de la cadena trófica, llegando eventualmente a los humanos. Estudios han indicado que la ingestión de microplásticos contaminados puede tener efectos adversos en la salud humana, incluyendo problemas gastrointestinales y la introducción de químicos tóxicos en el cuerpo (Álvarez, 2022).

1.4.1. Interacciones electrostáticas

El poliestireno, en su forma prístina, tiene una capacidad limitada para interactuar electrostáticamente con otros contaminantes. Sin embargo, la nube de electrones π de los grupos fenilos en el PS puede generar interacciones electrostáticas con dichos contaminantes, estas interacciones son relativamente débiles en comparación con las interacciones electrostáticas más fuertes que ocurren cuando el poliestireno está oxidado. Dentro de las interacciones electrostáticas que puede ofrecer el poliestireno prístino están: las interacciones de tipo π -catión, junto con fuerzas de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas e interacciones de dispersión de London (Rubin y Zucker, 2022).

Los MP, en su trayecto desde las fuentes principales a los medios acuáticos, pueden adsorber en su superficie distintos tipos de moléculas entre las cuales destacan contaminantes, monómeros y aditivos plásticos, siendo capaces también de formar biopelículas de microorganismos en su superficie. La interacción de las distintas sustancias, generará la actuación de los MP como vectores de sustancias químicas tóxicas, pudiendo llegar a los distintos organismos a través de la cadena trófica, provocando consecuencias perjudiciales en la salud no conocidas (Imran *et al.*, 2019).

Abdurahman (2020), en su estudio hace énfasis en cómo el poliestireno

interactúa con diferentes tipos de materia orgánica disuelta en ambientes acuáticos. Observando mediante isotermas de adsorción que el ácido húmico (HA) y el ácido fúlvico (FA) poseen cierta afinidad de adsorción con respecto a los microplásticos de PS debido a su hidrofobicidad y a interacciones de tipo donador-aceptor de electrones π - π , que pueden ocurrir entre los anillos aromáticos del PS y la mezcla de ácidos orgánicos débiles alifáticos y aromáticos. Los dos ácidos estudiados son empleados en el sector agrícola para mejorar la capacidad de intercambio catiónico de los suelos. Por lo que, al igual que el nitrógeno inorgánico, es un producto de origen antropogénico que mediante aguas fluviales terminan contaminando los medios acuáticos y pueden promover el proceso de eutrofización en los mismos.

Estos procesos dependen del tipo de interacción que puedan tener los MP con los contaminantes en cuestión, es por eso que se deben analizar cada uno de ellos.

1.4.1.1. Adsorción

Se define como el proceso a través del cual una sustancia llamada adsorbato se traslada de una fase líquida o gaseosa a una fase sólida (adsorbente) en cuya superficie forma una capa mono-molecular (Crawford y Quinn, 2017). Durante este proceso se producen una serie de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente a través de enlaces iónicos o covalentes, o fuerzas de Van der Waals que contribuyen a que la sustancia pueda quedar adherida a la superficie. Este proceso está condicionado por la hidrofobicidad del adsorbato (contaminante), las propiedades físico-químicas del adsorbente (MP) y la relación superficie específica-volumen (Fred-Ahmadu *et al.*, 2020). Además, también influye el hecho de que el carbono es el principal elemento de los polímeros y a menudo forma grupos funcionales con el hidrógeno. Finalmente, de acuerdo con el tipo de enlaces que forman los contaminantes con los microplásticos, la adsorción puede ser de dos tipos (Hartmann *et al.*, 2017):

- Adsorción física (fisisorción): la unión entre adsorbente y adsorbato se produce en la superficie del microplástico por interacciones de Van der Waals. En este caso las partículas del contaminante son atraídas hacia la pared porosa de microplásticos que tienen una superficie específica elevada. Esta unión es débil y

puede dar lugar a la rotura de los enlaces y la desorción del contaminante en el interior de organismos marinos cuando los microplásticos son ingeridos.

- Adsorción química (quimisorción): en este caso, el adsorbato interactúa con el adsorbente y se une a lugares concretos de la superficie a través de enlaces covalentes. Este proceso puede ser irreversible al no producirse rotura de los enlaces con facilidad, y puede dificultar la desorción del contaminante (figura 8).

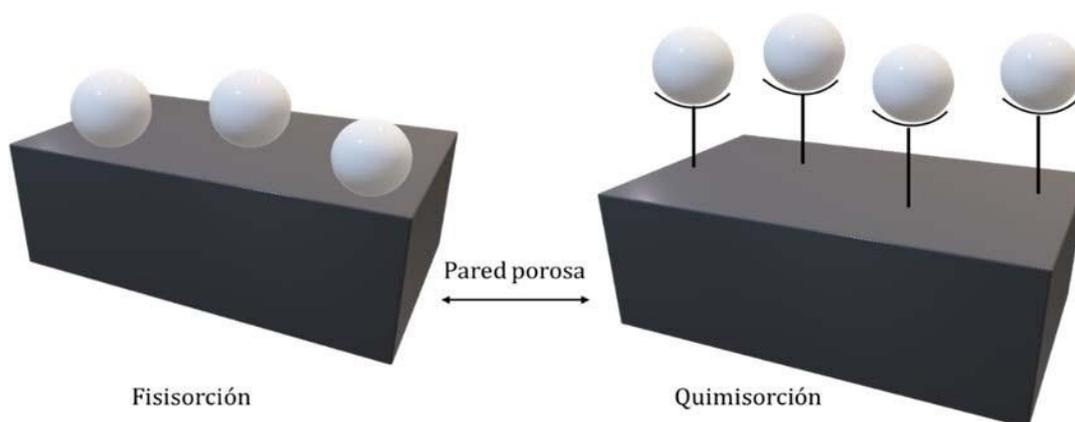


Figura 8. Representación esquemática de los procesos de fisiorción y quimisorción de contaminantes sobre microplásticos (Berger y Bhowan, 2011)

1.4.1.2. Absorción

En este caso, el adsorbato (contaminante) presente en el agua se introduce en la estructura del adsorbente (polímero) y se difunde a través de ella (figura 9). Esta difusión puede ser más superficial o más profunda dependiendo de la geometría molecular del polímero y de su grado de empaquetamiento (Crawford y Quinn, 2017).

Normalmente esta interacción se produce mediante fuerzas de Van der Waals, que son más débiles que los enlaces covalentes y permiten que las moléculas se introduzcan en la matriz del polímero. Este proceso suele ser menos común que la adsorción en el caso de la interacción de contaminantes con microplásticos, ya que los contaminantes en medios acuáticos suelen encontrarse en bajas concentraciones y la absorción es un proceso más susceptible de ocurrir cuanto más alta es la concentración (Fred-Ahmadu *et al.*, 2020).

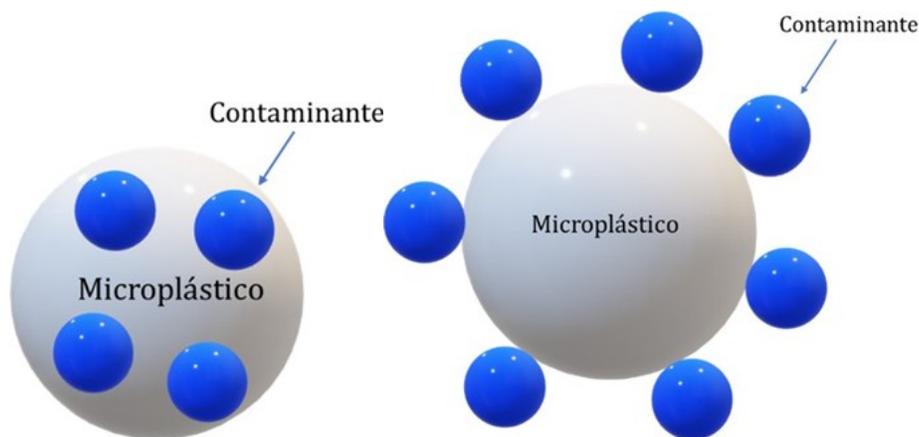


Figura 9. Fenómeno de absorción y adsorción de contaminantes sobre microplásticos (Crawford y Quinn, 2017)

Debido a la relación superficie/volumen, los microplásticos son más propensos a adsorber los contaminantes que los meso o macroplásticos (Gewert *et al.*, 2015). Con el tiempo, los contaminantes que se van adsorbiendo, van acumulándose en la superficie de los microplásticos hasta llegar a un punto en el que la concentración es mayor en la superficie de los microplásticos que en el medio marino (Alomar *et al.*, 2017).

1.4.1.3. Desorción

Se define como el proceso por el cual una sustancia es liberada de la matriz o de la superficie de otra sustancia, dependiendo si en ella estaba actuando un proceso de adsorción o de absorción. Es un proceso común en las interacciones entre contaminantes y microplásticos cuando estos son ingeridos por los organismos. Normalmente, las condiciones de *pH* y temperatura en el interior del organismo favorecen la liberación de partículas al medio (Crawford y Quinn, 2017). La desorción depende de numerosos factores, pero normalmente es más elevada cuando los enlaces entre las partículas y el polímero son más débiles. Esto es consistente con el hecho de que las moléculas que experimentan absorción en la matriz del polímero se liberan al medio más fácil y rápidamente que aquellas que experimentan adsorción (quimisorción) (Hartmann *et al.*, 2017).

Una particularidad de los MP es que poseen una mayor superficie específica con respecto al plástico original, por tanto, más lugares disponibles para que se produzca la

adsorción por parte de los contaminantes presentes en el medio. La superficie específica ha sido estudiada de forma individual por numerosos autores, encontrando que los MP de polímeros como el PE, el PP o el PS tienen una superficie específica elevada y, por tanto, mayor capacidad de adsorción (Zhang *et al.*, 2020).

Además, la hidrofobicidad es una propiedad relacionada a los procesos de sorción y las interacciones entre superficies no polares de las sustancias. Concretamente, la polaridad de los microplásticos determina con qué fuerza se van a adherir los contaminantes orgánicos a ellos. Los contaminantes hidrofóbicos se adhieren a superficies no polares que suelen ser frecuentes en los microplásticos, especialmente en el caso del PE, PS o PVC (Hüffer y Hofmann, 2016).

La degradación de los plásticos como ya se había mencionado influye directamente en sus propiedades fisicoquímicas. La acción de los agentes meteorológicos o la acción química del medio acuoso en el que se encuentran, promueven la ruptura de la superficie, generación de arrugas o grietas (Auta *et al.*, 2017). Cuando esto ocurre, se produce un aumento de la superficie específica y de la porosidad del microplástico, que tiende por tanto a ser más reactivo con las sustancias contaminantes que tiene alrededor. Además, las superficies degradadas de los microplásticos presentan una mayor concentración de grupos carbonilo, lo que produce un aumento de la polaridad y, en consecuencia, una mayor afinidad por contaminantes hidrofóbicos (Rochman *et al.*, 2014).

1.5. EUTROFIZACIÓN DE LOS MEDIOS ACUÁTICOS

En los medios acuáticos la eutrofización de las aguas superficiales es producida por una carga excesiva de fósforo (P) y nitrógeno (N), además de otros nutrientes en menor proporción que desorganizan el normal funcionamiento de los ecosistemas acuáticos (Carpenter *et al.*, 1998). Un incremento de la magnitud de ambos nutrientes conlleva al aumento de la biomasa de las algas, a la pérdida de oxígeno y a la mortandad de algunas especies acuáticas (Brewer, 1994). La eutrofización puede producir diversos efectos ecológicos y toxicológicos los cuales están directa o indirectamente relacionados con la proliferación de los productores primarios, entre los cuales destacan los

siguientes:

- Incremento de la biomasa de los productores primarios (proliferación de algas tóxicas en ciertas situaciones).
- Reducción de la transparencia y la disponibilidad de luz.
- Aumento de la materia orgánica sedimentada.
- Disminución de la concentración de oxígeno disuelto en las aguas del fondo y los sedimentos.
- Formación de compuestos reducidos (H_2S , por ejemplo) en las aguas del fondo y los sedimentos.
- Cambios (aumento o disminución) en la biomasa de los productores secundarios.
- Disminución de la diversidad de especies en las comunidades de productores primarios y secundarios.

Esta proliferación, y su posterior muerte y descomposición, suelen conducir a una marcada disminución de la concentración de oxígeno disuelto en aquellos ecosistemas con una reducida tasa de renovación de agua. Las muertes masivas de peces (y de otros animales) son probablemente la manifestación más dramática de hipoxia o anoxia en ecosistemas eutróficos e hipertróficos que experimentan estratificación. La pérdida de hábitat para la supervivencia y reproducción de los animales acuáticos puede llegar a ser enorme como consecuencia del déficit de oxígeno (Carpenter *et al.*, 2007).

Cuando las concentraciones de nitrógeno total superan el umbral de los 1,5 mg/l, se considera que el cuerpo de agua está en riesgo de eutrofización. Sin embargo, algunos estudios sugieren que la eutrofización puede comenzar a ocurrir a concentraciones de nitrógeno total tan bajas como 500 $\mu g/l$, en ciertos ecosistemas sensibles (García y Rosales, 2020).

1.5.1. Compuestos nitrogenados

Las formas iónicas (reactivas) de nitrógeno inorgánico más comunes en los ecosistemas acuáticos son amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-). Estos son esenciales para el ciclo del nitrógeno en los ecosistemas acuáticos. Sin embargo, al

encontrarse en altas concentraciones puede causar serios problemas medioambientales, incluyendo la eutrofización y toxicidad para los ecosistemas acuáticos.

Las formas iónicas del nitrógeno inorgánico pueden actuar como nutrientes limitantes, sobre todo en aquellos casos de sobreenriquecimiento por fósforo y disminuir el valor del cociente N:P. Contrariamente, en estuarios y ecosistemas costeros, el nitrógeno ha sido identificado generalmente como el principal nutriente limitante.

Las formas de nitrógeno de mayor interés en las aguas naturales y residuales son, por orden decreciente de su estado de oxidación, nitrato, nitrito, amoníaco y nitrógeno orgánico. Todas esas formas del nitrógeno, lo mismo que el nitrógeno gaseoso (N_2), son interconvertibles bioquímicamente y forman parte del ciclo del nitrógeno. El exceso de estas sustancias es de origen antropogénico, como lo son la agricultura, que utiliza fertilizantes nitrogenados, y el vertido de aguas residuales sin tratar.

La contaminación por especies nitrogenadas puede generar un impacto significativo en la salud de los ecosistemas y de los humanos que dependen de estos cuerpos de agua para consumo y recreación. Concentraciones elevadas de NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- pueden, por tanto, promover el desarrollo, mantenimiento y proliferación de los productores primarios (fitoplancton, algas bentónicas, macrófitos), contribuyendo al muy extendido fenómeno de la eutrofización de los ecosistemas acuáticos (Camargo y Alonso, 2007).

1.5.1.1. Amoníaco

El amoníaco ionizado o ion amonio (NH_4^+) y el amoníaco no ionizado (NH_3) se encuentran estrechamente relacionados a través del equilibrio químico, mostrado en la ecuación 2.



Las concentraciones relativas de NH_4^+ y NH_3 dependen básicamente del pH y la temperatura del agua. A medida que los valores de pH y temperatura aumentan, la concentración de NH_3 también aumenta, pero la concentración de NH_4^+ disminuye.

El amoníaco no ionizado es muy tóxico para los animales acuáticos, en especial para los peces, mientras que el ion amonio es apreciablemente mucho menos tóxico. La acción tóxica de NH_3 puede ser debida a una o más de las siguientes causas: (1) destrucción del epitelio branquial, (2) estimulación de la glucólisis y supresión del ciclo de Krebs, (3) inhibición de la producción de ATP y reducción de sus niveles, (4) alteración de la actividad osmorreguladora y (5) disrupción del sistema inmunológico (Cárdenas y Sánchez, 2013).

1.5.1.2. Nitrito

El ion nitrito (NO_2^-) y el ácido nitroso (HNO_2) están estrechamente relacionados a través del equilibrio químico, representado en la ecuación 3.



Las concentraciones relativas de NO_2^- y HNO_2 dependen básicamente del pH del agua, a medida que el valor de pH aumenta, la concentración de NO_2^- también puede incrementar, pero la concentración de HNO_2 disminuye. Tanto el ion nitrito como el ácido nitroso son bastante tóxicos. Sin embargo, debido a que en los ecosistemas acuáticos la concentración de NO_2^- suele ser mucho mayor que la concentración de HNO_2 , los iones nitrito son considerados los principales responsables de la toxicidad para los animales.

La acción tóxica de NO_2^- es debida fundamentalmente a la conversión de los pigmentos respiratorios (hemoglobina, hemocianina) en formas que son incapaces de transportar y liberar oxígeno (meta-hemoglobina, meta-hemocianina), lo cual puede causar asfixia y, en último término, la muerte.

1.5.1.3. Nitratos

Su efecto es similar al de los nitritos, aunque con una mayor toxicidad, algunos crustáceos, insectos y peces son más sensibles a este contaminante. Estudios de campo y laboratorio indican que por su uso generalizado los fertilizantes nitrogenados (NH_4NO_3 ,

KNO_3 , NaNO_3) son las principales fuentes de la presencia de estos compuestos en el medio acuático (Albert, 1998).

Al considerar la capacidad de los MP de introducir ciertos contaminantes a la cadena trófica, es importante mencionar los efectos que estos compuestos pueden tener sobre los humanos una vez ingeridos. El principal problema de salud que inducen las especies nitrogenadas es la metahemoglobinemia, manifestando los síntomas típicos de cianosis, taquicardia, convulsiones, asfixia y, en último término, la muerte. Además, la ingestión prolongada de nitratos y nitritos podría contribuir al desarrollo de linfomas y cánceres, enfermedades coronarias, infecciones del tracto respiratorio, y malformaciones en los recién nacidos (Rubín y Zucker, 2022).

Puesto que la eutrofización se produce mayormente en aguas estancada. Y que los desechos plásticos por su baja densidad tienden a quedarse en la superficie, estos pueden contribuir al estancamiento de fluviales por su acumulación. La mezcla de estos dos componentes es un peligro latente contra los ecosistemas de los cuerpos de agua.

1.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO INORGÁNICO

El nitrógeno orgánico se define funcionalmente como nitrógeno ligado orgánicamente en el estado de oxidación -3. No incluye todos los compuestos orgánicos del nitrógeno. Analíticamente, el nitrógeno orgánico y el amoníaco se pueden determinar juntos y se han denominado nitrógeno Kjeldahl, un término que refleja la técnica utilizada en su determinación. La concentración típica del nitrógeno orgánico varía desde unos cientos de microgramos por litro en algunos lagos hasta más de 20 mg/l en las aguas residuales brutas. La determinación manual directa de concentraciones bajas de amoníaco se limita a las aguas potables, aguas superficiales limpias y diluyentes residuales nitrificados de buena calidad. A continuación, se describen las técnicas colorimétricas manuales: Nesslerización y método de la sal de fenol (APHA, 2018).

1.6.1 Nesslerización

El método de la Nesslerización es un procedimiento analítico para la

determinación de amoníaco (NH_3) en soluciones acuosas. La técnica se basa en la reacción del NH_3 con el reactivo de Nessler, que contiene ioduro de mercurio (HgI_2) e ioduro de potasio (KI) en solución alcalina. Ésta reacción (figura 10) produce un compuesto de color amarillo a marrón, dependiendo de la concentración de amoníaco presente, con un pico de máxima absorción alrededor de los 400 nm a 425 nm (Ramos *et al.*, 2021).

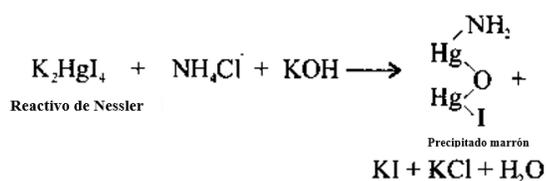


Figura 10. Reacción del reactivo de Nessler con el amonio

1.6.2. Método de la sal de fenol

El método de indofenol es un procedimiento analítico para la determinación de amoníaco, basado en la reacción de Berthelot. En este método, el amoníaco reacciona con el ácido hipocloroso y la sal de fenol en presencia de cloruro de manganeso como catalizador, formando un complejo coloreado azul de indofenol (figura 11), con una absorción máxima a 640 nm. Este método posee una alta sensibilidad y especificidad para el amoníaco, y es menos tóxico que el método de la Nesslerización, ya que no utiliza mercurio (Share *et al.*, 2018).

Para la determinación de la concentración de amonio disuelto en medio acuoso se puede aplicar ambos métodos, mediante un espectrofotómetro UV-Vis. El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (Galache, 2012).

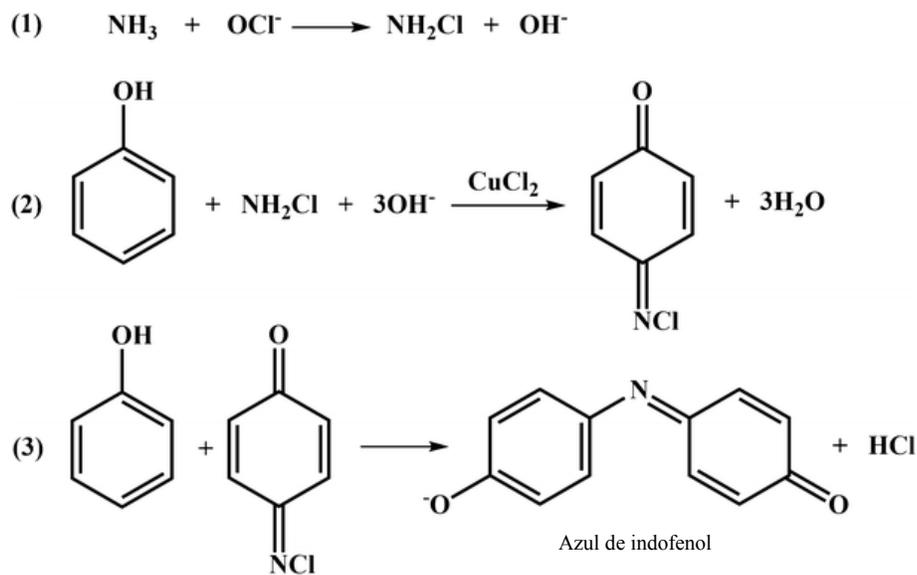


Figura 11. Reacción de Berthelot para el desarrollo de la sal de indofenol (Valdés et al., 1998)

1.7. INTERACCIONES ENTRE LOS MP DE ePS Y NH_4^+

La estructura química y morfología del ePS lo hace un material con mayor capacidad de adsorción con respecto a otros plásticos. Su forma expandida le da un mayor volumen, su superficie rugosa de celdas cerradas una mayor superficie y las nubes de electrones π una ligera carga negativa, capaz de atraer compuestos cargados positivamente, como NH_4^+ . Sin embargo, las posibles interacciones no se consideran suficientemente fuertes como para retener dicho compuesto, y al estar sometido a procesos físicos y/o mecánicos en el medio acuático, es probable que se produzca una desorción del mismo (Crawford y Quinn, 2017).

Se ha reportado que, en presencia de compuestos orgánicos dentro del medio acuático, el ePS sufre reacciones de competencia por ocupar los sitios activos para la interacción electrostática con otros contaminantes. Por lo que, la capacidad de adsorción del ePS con respecto a antibióticos y otros compuestos se ve reducida. Además, estiman los efectos del pH y la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción del ePS, promoviendo las interacciones de tipo enlace de hidrógeno en caso del ePS oxidado (Abliz *et al.*, 2020).

Los distintos tipos de interacciones no covalentes se clasifican teniendo en cuenta

su direccionalidad, su fuerza y distancia o ángulo de enlace. Las interacciones electrostáticas se pueden clasificar en interacciones ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo, basadas en la atracción o repulsión coulombica (figura 12).

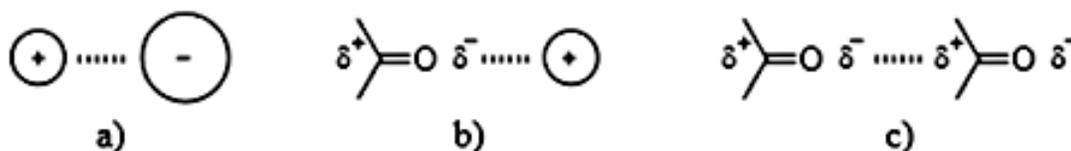


Figura 12. Tipos de interacciones electrostáticas: a) ion-ion. b) ion-dipolo. c) dipolo-dipolo (Anslyn y Dougherty, 2006)

Las interacciones ion-ion son no-direccionales, por lo que resultan poco útiles en procesos de auto-ensamblaje, al no ser fácil el control de la estructura final. Mientras que las interacciones ion-dipolo y dipolo-dipolo sí lo son, situándose el dipolo perfectamente alineado para una óptima eficiencia del enlace. A continuación, se describen las principales interacciones electrostáticas que el poliestireno prístino puede tener con el ion amonio (Aragón, 2023).

1.7.1. Interacciones Cation- π

Estas interacciones presentan una fortaleza entre 5 kJ/mol y 80 kJ/mol y se producen entre un catión y un sistema aromático, principalmente mediante fuerzas electrostáticas. Esta interacción se produce, por ejemplo, entre el ion K^+ y el benceno, surgiendo fuerzas electrostáticas entre el K^+ y la nube π del benceno (figura 13).

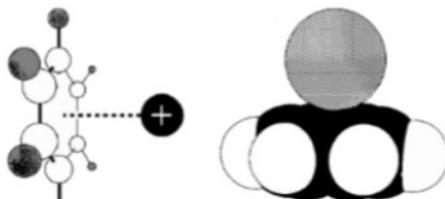


Figura 13. Interacción entre el catión potasio y la nube π de una molécula de benceno (Ma et al., 1997)

1.7.2. Fuerzas de Van der Waals

Estas fuerzas se producen debido a la polarización de una nube electrónica por

efecto de la proximidad de otro núcleo que causa una interacción electrostática débil. Este tipo de interacción entre moléculas electrónicamente neutras disminuye de manera brusca con la distancia. Es una interacción dipolo-dipolo, entre dipolos inducidos de moléculas adyacentes (figura 14). Incluye las fuerzas de dispersión de London (dipolo instantáneo-dipolo inducido) y las fuerzas de Debye (dipolo permanente-dipolo inducido). Esta interacción es poco útil para el diseño de estructuras supramoleculares, debido a que es no direccional y poco intensa (5 kJ/mol). Aun así, debido a su marcado carácter cooperativo contribuye a la formación de complejos de inclusión, que son agregados supramoleculares en los cuales una molécula orgánica se introduce en la cavidad hidrofóbica de un receptor. (Dean, 2024)

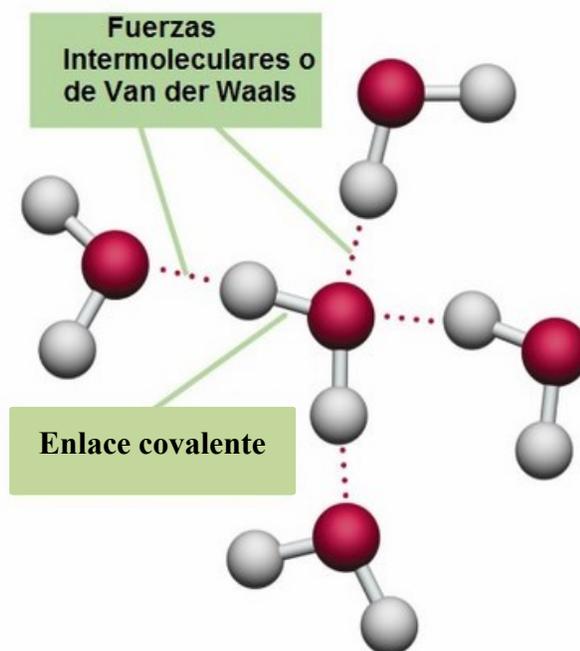


Figura 14. Representación de las fuerzas de Van der Waals entre moléculas de agua (Cocoba, 2015)

1.7.3. Efecto hidrofóbico

Cuando una molécula apolar se encuentra en un medio polar, por ejemplo, acuoso, las moléculas de disolvente alrededor del sustrato apolar se encuentran formando una estructura rígida que interacciona débilmente con el sustrato, siendo

favorable la exclusión de esos grupos o moléculas apolares del seno de la disolución polar (Shevtsova, 1995).

El ePS al ingresar al medio ambiente empieza a sufrir degradaciones, y la posible oxidación del mismo potencia sus propiedades de adsorción. La degradación induce a la fragmentación, es decir, más superficie, por tanto, mayor adsorción. La fotooxidación genera grupos funcionales como carbonilos (C=O) y otros oxígenos funcionales en la superficie del polímero, los cuales pueden alterar significativamente la naturaleza de las interacciones electrostáticas de varias maneras entre ellas, aumentando la cantidad de sitios activos en el ePS que puedan interactuar con los contaminantes. Además, los grupos carbonilos y otros grupos funcionales oxigenados pueden inducir momentos dipolares adicionales en la superficie del poliestireno incrementando la capacidad del mismo para interactuar con el ion amonio a través de interacciones ion-dipolo más fuertes (Gonzales, 2016).

1.7.4. Enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno (figura 15) puede considerarse como un tipo particular de interacción dipolo-dipolo. Se trata de una interacción atractiva entre un dador de enlace de hidrógeno y un aceptor de enlace de hidrógeno (base de Lewis). Los dadores de hidrógeno normalmente se encuentran en átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos, como son el oxígeno o el nitrógeno. Los aceptores de hidrógeno normalmente son grupos que poseen un par de electrones no compartido. La direccionalidad de este tipo de enlace y su fortaleza (4 kJ/mol a 120 kJ/mol) lo hacen muy útil en química supramolecular. La fortaleza depende tanto del átomo electronegativo al que está unido el hidrógeno como de la geometría de la interacción (Gonzales, 2016).

Particularmente en el poliestireno expandido oxidado (ePS_{ox}), en el caso del sistema ePS_{ox}/NH₄⁺, al poseer en su estructura hidrógenos disponibles enlazados a átomos electronegativos como lo son el oxígeno y el nitrógeno se favorece este tipo de interacciones.

Adicionalmente, la oxidación del ePS puede influir en la densidad electrónica de

los anillos aromáticos en su estructura, potenciando la interacción de tipo catión- π con el ion amonio, haciendo de esta una interacción más favorable debido a la mayor electronegatividad de los átomos oxigenados adjuntos, esto puede intensificar la atracción electrostática entre el ion amonio y las nubes π del poliestireno oxidado.

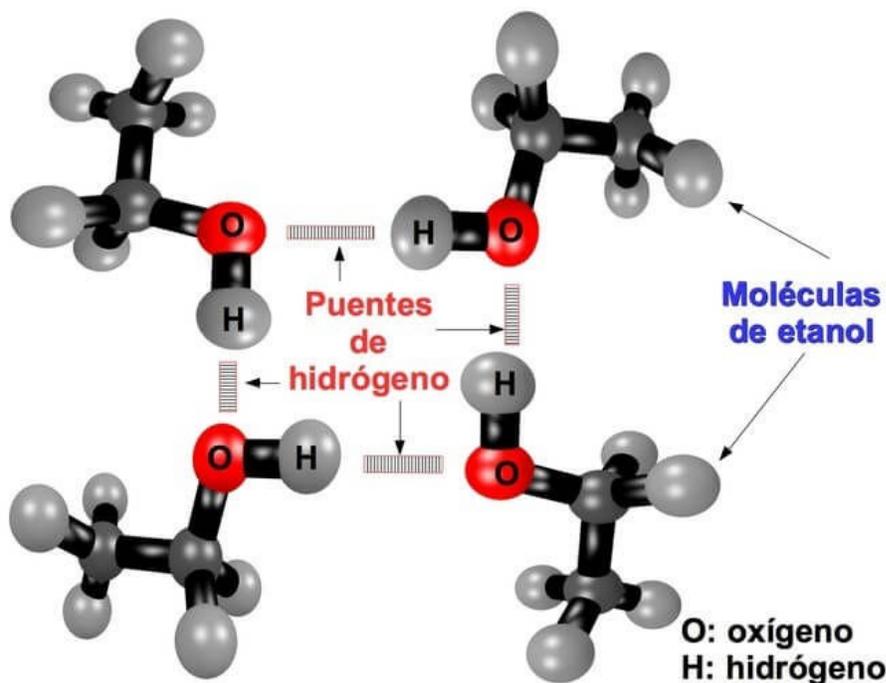


Figura 15. Representación gráfica del enlace de hidrógeno entre moléculas de etanol (Juan Aude, 2017)

1.8. MODELADO COMPUTACIONAL DEL SISTEMA ePS/ NH_4^+

Con el avance de la tecnología, la química computacional se ha convertido en pieza clave de las investigaciones científicas. Hoy en día, la química computacional ha logrado métodos de obtención y algoritmos capaces de reducir errores en la predicción de propiedades y simulación de eventos químicos, llegando a ser comparables con resultados experimentales (Cuesta y Meneses, 2020).

El modelamiento molecular trata de imitar el comportamiento de las moléculas estudiando, así, desde pequeños sistemas orgánicos en fase gaseosa, hasta el estudio de complejas interacciones químicas en sistemas biológicos (Karlström *et al.*, 2003).

Dependiendo del problema que se quiera estudiar, la química computacional

ofrece una gran variedad de algoritmos teóricos y métodos para que se puedan abarcar, tales como son los mecánico-cuánticos, estadísticos, *ab initio*, dinámica molecular, funcionales semiempíricos y de densidad, entre otros (Lewars y Lewars, 2016).

Para el estudio de moléculas pequeñas, se utilizan modelos mecanocuánticos sofisticados y costosos computacionalmente (Lewars y Lewars, 2016). Sin embargo, sistemas un poco más grandes son estudiados con modelos que usan cierto tipo de aproximaciones para no hacerlos tan demandantes computacionalmente, como es el caso de la teoría del funcional de la densidad.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, constituye un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica (Leach, 2001).

De esta manera, empleando la química computacional se pueden estimar de forma teórica las posibles interacciones que puedan llegar a tener los MP de ePS con respecto a moléculas de NH_4^+ y tener una referencia sobre los mecanismos de interacción en los sistemas estudiados.

Teniendo en consideración los conceptos explicados, en este trabajo se plantea estudiar la problemática que supone la contaminación por materiales plásticos, debido a que existe la presencia de múltiples microplásticos sedimentados en los cuerpos de agua de los estados Sucre y Anzoátegui. Los cuales son estados de alta actividad petrolera, agrícola y pesquera, por lo que se convierten en un sumidero de desechos plásticos y desechos orgánicos.

Se conoce que el ePS es el tercer MP más abundante en las costas del oriente venezolano, esto se debe a sus propiedades ya descritas, que lo hace un material muy empleado en distintos ámbitos. Por sí solo, los MP representan un gran problema de contaminación en los cuerpos de agua, sin embargo, se puede sumar a esta problemática la presencia de nutrientes provenientes de los desechos orgánicos que llegan a estos por medio de las aguas servidas que desembocan en ellos, incrementando las concentraciones de N y P, los cuales son la principal causa de la eutrofización.

La eutrofización se produce mayormente en cuerpos de agua con poca

circulación, es decir, estancada. Por otra parte, los desechos plásticos por su baja densidad tienden a quedarse en la superficie y contribuyen al estancamiento de los fluviales por su acumulación. Por lo que la mezcla de estos dos componentes es un peligro latente contra los ecosistemas de los cuerpos de agua. Sumado a eso, varios estudios han observado numerosas relaciones de causa-efecto entre el consumo de aguas contaminadas con nutrientes y el deterioro de la salud de los consumidores. Estos compuestos representan un peligro tanto para la vida en los medios acuáticos como para los propios seres humanos que consumen de estas aguas, ya que una gran parte de la población de esta zona consume organismos acuáticos, los cuales pueden estar infectados por los excesos de estos nutrientes.

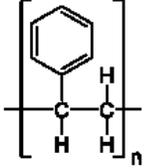
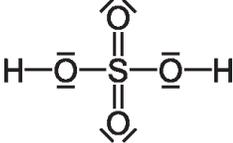
La composición de poliestireno de tipo expandido lo hace un material con alto índice de adsorción, aún más que otro tipo de plásticos como el polipropileno, pudiendo formar interacciones de tipo electrostáticas con los contaminantes ya mencionados, por la cual se adhieren a su superficie. Además, el envejecimiento por radiación UV mencionado anteriormente, puede crear microfracturas que conllevan a la funcionalización de la estructura del poliestireno siendo capaz de crear otro tipo de interacciones electrostáticas. Por esta propiedad, los microplásticos sirven como vectores de transporte, recorriendo así largas distancias en el medio acuático y llevando consigo contaminantes a zonas remotas donde no debería haber presencia de ellos. Estudios confirman que los MP pueden ser ingeridos por los peces como alimento, y aunque estas sustancias no son metabolizadas por los organismos, estos pueden liberar los contaminantes adheridos a él por medio de un proceso de desorción, produciendo graves daños a la salud.

METODOLOGÍA

2.1. Materiales

En la tabla 2, se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados para los estudios cinéticos de adsorción. En el caso del poliestireno expandido, se utilizó una presentación de grado comercial (anime).

Tabla 2. Reactivos empleados en la cinética de adsorción en el sistema PS/NH₄⁺

Reactivo	T_{eb} (°C)	T_f (°C)	M (g/mol)	ρ (g/ml)	Estructura química
Poliestireno	-	80	$(1 - 4) \times 10^5$	1,04	
Cloruro de amonio	-	338	53,49	1,53	NH ₄ Cl
Fenol	181,7	40,5	94,11	1,07	
Cloruro manganoso	-	135	161,874	2,27	MnCl ₂
Hipoclorito de sodio	101	18	74,44	1,11	NaOCl
Hidróxido de sodio	-	318	39,997	2,10	NaOH
Ácido sulfúrico	337	10	98,08	1,83	

2.2. Preparación de los mp y tratamiento de fotooxidación

Las muestras de poliestireno expandido (ePS) comerciales (bandejas de anime), fueron reducidas de forma mecánica a muestras de tamaño micro tratando de que su mayor longitud no excediera los 5 mm y posteriormente colocadas en cápsulas de Petri tapadas y selladas con cinta adhesiva para evitar contaminación de agentes externos. (figura 16).

Los microplásticos de ePS se sometieron a procesos de fotooxidación durante diferentes tiempos de exposición (5; 15; 30; 45; 60; 75 y 90 días), a temperatura

ambiente y utilizando como fuente de radiación:

1. Luz solar: ubicando las capsulas en la localidad de La llanada, Cumaná, estado Sucre, Venezuela. En esta zona generalmente hay incidencia del sol desde las 6:30 am hasta la 6:30 pm, por lo que las muestras en promedio estuvieron expuestas durante 12 horas diarias a la radiación solar, condicionado por factores ambientales no controlables como la nubosidad, lluvia, vientos, entre otros.
2. Luz UV: empleando una lámpara UV-B, la cual emite una radiación constante con una longitud de onda entre 280 nm y 320 nm (figura 17).

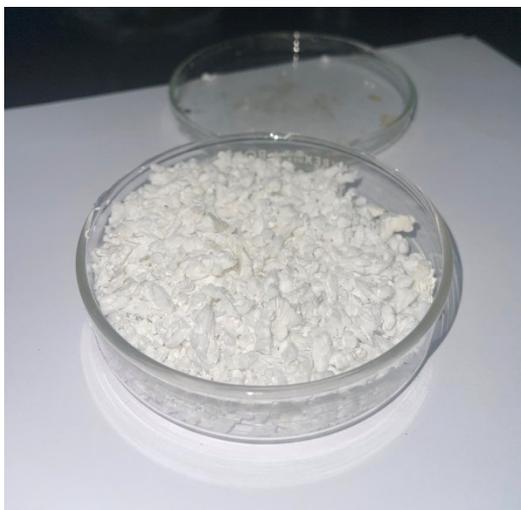


Figura 16. MP de ePS comercial



Figura 17. Lámpara UV-B empleada para fotooxidar muestras de ePS.

Una vez alcanzado el tiempo previsto de exposición, en cada caso, las muestras

fotooxidadas fueron almacenadas en sobres cerrados y guardados en un lugar seco, fresco y en ausencia de luz, para evitar que se siguieran oxidando.

2.3. Análisis de los mp fotooxidados por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (ftir)

La identificación de los polímeros que constituyen las muestras y la evaluación de los cambios tras la oxidación, se desarrollaron empleando un equipo de espectroscopia FTIR marca Perkin Elmer (figura 18), perteneciente al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ciencia de los Materiales del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente.



Figura 18. Espectrómetro FTIR empleado para la caracterización de los MP

Los análisis en el espectrofotómetro FTIR se llevaron a cabo, utilizando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Todas las muestras fueron colocadas en el dispositivo ATR con una compresión del brazo de 20, obteniéndose el espectro infrarrojo de cada muestra después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . Este proceso fue el mismo para los microplásticos antes y después de ser fotooxidados con (a) luz UV-B y (b) exposición a luz solar.

Las reacciones vía radicales libres que ocurren en el polímero generan cambios químicos (formación de grupos carbonilo e hidroxilo) y estructurales (escisiones de cadena y disminución de la masa molar). Además, los polímeros amorfos como el PS sufren una disminución de la temperatura de transición vítrea. Estos cambios químicos pueden ser estudiados y cuantificados empleando el índice de carbonilo.

Se ha reportado que durante el proceso degradativo de PS y polipropileno se generan numerosos compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo, tales como

cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, entre otros; los cuales pueden ser evaluados mediante FTIR al medir el índice de carbonilo. Estos grupos carbonilo se pueden encontrar en la región del espectro infrarrojo que va de 1800 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} . Igualmente aparece una señal en la región entre 3600 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} debido a la formación de grupos hidroxilos (Arraez *et al.*, 2018).

El índice de carbonilo (*IC*) es una medida cuantitativa de la oxidación, para el caso del PS se calculó mediante la relación entre las áreas de la señal comprendidas entre

1750 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo presentes en los productos oxidados y la señal ubicada entre 720 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , asignada al anillo aromático del PS, tomada como referencia ya que permanece inalterable durante el proceso de fotooxidación, de acuerdo con la ecuación 4.

$$IC = \frac{A_{(1750-1680)}}{A_{(720-650)}} \quad [\text{Ec. 4}]$$

Los espectros obtenidos fueron analizados empleando el programa *SpectraGryph* 1.2. Este índice permite relacionar de manera directa la intensidad de la oxidación del PS con su grado de envejecimiento y las variaciones cromáticas que experimenta el material. (San Andrés *et al.*, 2010).

2.4. Medidas de la adsorción de nh_4^+ por parte de los mp antes y después de ser oxidados

2.4.1. Método de la sal de fenol

El método de la sal de fenol es una técnica utilizada para la determinación cuantitativa de amonio en muestras acuosas. Este método se basa en la reacción entre el NH_4^+ y el reactivo de indofenol, que produce azul de indofenol. La intensidad de este color está directamente relacionada con la concentración de NH_4^+ presente en la muestra, lo que permite cuantificarlo espectrofotométricamente.

Para llevar a cabo este método se prepararon 3 soluciones, de acuerdo con la

metodología convencional reportada (APHA, 2018):

a) Reactivo de ácido hipocloroso: para ello se añadieron 40 ml de una solución de NaOCl al 5 %, preparada a partir de lejía comercial, a 40 ml de agua desmineralizada. Para posteriormente ajustar el pH a 6,5-7,0 con HCl concentrado.

b) Solución 0,003 mol/l de $MnCl_2$, esta se preparó disolviendo 50 mg de $MnCl_2$ en 100 ml de agua desmineralizada.

c) Reactivo de sal de fenol: se disolvieron 2,5 g de NaOH y 10 g de fenol (C_6H_5OH), en 100 ml de agua desmineralizada.

Para desarrollar el color se añadieron a un Erlenmeyer 25 ml de una solución de NH_4Cl y se les añadieron: 2 gotas de la solución de cloruro manganoso, 1,25 ml de la solución de ácido hipocloroso y 1,5 ml del reactivo de sal de fenol, la mezcla se colocó bajo agitación constante durante 15 min hasta que se desarrolló por completo el color azul.

2.4.2. Curva de calibrado

Se preparó una solución madre de NH_4Cl a una concentración de 100 mg/l. A partir de esta solución, se prepararon por dilución sucesiva patrones de 10 mg/l, 6 mg/l, 4 mg/l, 2 mg/l, 1 mg/l y 0,1 mg/l, en balones aforados de 25 ml, para elaborar la curva de calibración. A cada una de las soluciones patrón se le aplicó la metodología antes descrita para el desarrollo del color de azul (figura 19), y posteriormente fueron analizadas empleando un espectrofotómetro Jenway 6405 UV-Vis (figura 20) previamente calibrado, midiendo la absorbancia a λ_{max} de 630 nm característica del azul de indofenol, empleando una lámpara de wolframio.



Figura 19. Patrones de calibración de la sal de fenol



Figura 20. Espectrofotómetro Jenway 6405 UV-Vis

2.4.2. Estudios cinéticos

Se preparó una solución de NH_4Cl a 100 mg/l, disolviendo 0,025g de NH_4Cl previamente secado en una mufla a 80 °C, con agua desmineralizada en un balón aforado de 250 ml.

Posteriormente, las muestras de ePS (prístinas y fotooxidadas) de aproximadamente 24 mg, fueron introducidas en viales de vidrio identificados (figura 21), y se le agregaron 12 ml de la solución de NH_4Cl a 100 mg/l, para mantener una relación en masa ePS: NH_4Cl de 2:1. Los viales fueron sellados con tampones de goma y papel parafilm para evitar la volatilización de la solución, y se colocaron en una plancha vibratoria.

Una vez alcanzados los tiempos establecidos de 1; 2; 12; 24; 48 y 72 horas se tomaron alícuotas de 1 ml de solución, utilizando una inyectadora con aguja

hipodérmica., las cuales fueron almacenadas en tubos esterilizados, a los *que se le agregaron 2 gotas de H₂SO₄ concentrado para justar el *pH* y evitar la formación de NH₃, una especie menos estable y más volátil que podría inducir una pérdida de concentración de NH₄⁺ y fueron almacenadas bajo refrigeración a 4 °C. Posteriormente, estas alícuotas fueron diluidas con agua desmineralizada en balones de 25 ml y se les aplicó el método de la sal de fenol, para finalmente ser analizadas por espectrofotometría UV-Vis, como se describió anteriormente.



Figura 21. Muestras de MP de ePS pesadas y clasificadas en viales de vidrio

Cada vial se utilizó para una única medida, es decir, se realizó el análisis por triplicado para los tiempos establecidos, teniendo un total de 18 muestras individuales.

A los datos obtenidos se le aplicó un tratamiento matemático de *pseudo* segundo orden linealizado para obtener los parámetros de Q y k , de acuerdo con la ecuación 5:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde t es el tiempo, Q se refiere a la cantidad de adsorbato unido al sustrato en el tiempo, Q_e representa su valor de equilibrio y k es el coeficiente de rapidez. Una vez obtenida la pendiente (m) y el punto de intercepción con el eje (b), se pueden calcular los parámetros antes descritos despejando Q_e y k , mediante las ecuaciones 6 y 7, respectivamente.

$$Q_e = \frac{1}{m} \quad [\text{Ec. 6}]$$

$$k = \frac{1}{bQe^2} \quad [\text{Ec. 7}]$$

2.5. Evaluación por microscopía óptica (mo) de la morfología en los mp debido a la fotooxidación y después de someterlo al sistema eps/ nh₄⁺

Antes y después de la fotooxidación de los MP, se procedieron a analizar las muestras de ePS por microscopía óptica (MO), utilizando un microscopio digital marca AIGO y un microscopio óptico de luz polarizada OLYMPUS BX-50, con objetivos de 4X y 10X. Se obtuvieron imágenes, donde se pudieron detallar las características superficiales de las muestras de MP de ePS.

El análisis de imágenes a partir de las micrografías de los patrones para asignar la medida de la micromarca se hizo empleando el software Digimizer.

2.6. Modelado computacional de los sistemas mp-nh₄⁺

Por medio del programa comercial GaussView 5.0 como modelador y visualizador, y Gaussian 09W® como motor de cálculos, se desarrollaron modelos computacionales para NH₄⁺, ePS y diferentes productos de la fotooxidación de los MP de ePS (ePS_{ox}). Se propusieron un conjunto de interacciones químicas para explicar la formación de los sistemas MP-NH₄⁺ evaluados experimentalmente.

Se realizaron cálculos DFT para obtener las estructuras electrónicas de mínima energía para cada uno de los sistemas, usando como conjunto funcional-base B3LYP/6-31++G(d,p). Los sistemas considerados incluyen el modelaje de las estructuras correspondientes, recurriendo al uso de dímeros para el caso de las cadenas poliméricas.

Una vez modelado cada sistema, se procedieron a realizar las optimizaciones geométricas. El criterio de convergencia utilizado en la matriz densidad, fue de 10⁻⁹ unidades atómicas, el valor para el desplazamiento máximo fue de 0,0018 Å, y para la fuerza máxima de 0,00045 Hartree/Bohr. Los puntos estacionarios de mínima energía, fueron verificados usando cálculos de frecuencia, la ausencia de frecuencias negativas garantizó un mínimo en la superficie de energía potencial.

Haciendo uso de la mecánica cuántica en conjunto con la mecánica estadística, los cálculos de frecuencia permitieron determinar el valor de la energía vibracional del punto cero (ZPVE, por sus siglas en inglés), correcciones de temperatura ($E_{(T)}$) y las entropías absolutas ($S_{(T)}$) (McQuarrie, 1986). Estos cálculos se realizaron considerando un comportamiento ideal de las frecuencias armónicas y momentos de inercia por métodos estándar (funciones de partición) a condiciones de 298,15 K y 1,0 atm de presión. Mientras, que el valor de corrección de frecuencia (factor de escalamiento) se obtuvo de la bibliografía (McQuarrie, 1986).

Cada sistema fue modelado en fase gaseosa y en fase acuosa, usando en este último caso el modelo de polarización continua (CPCM, por sus siglas en inglés) y con agua como solvente, con el objetivo de evaluar el efecto del solvente en las interacciones entre los dímeros (ePS y ePSox) y NH_4^+ . Finalmente, para el cálculo de la energía de interacción ($\Delta H_{\text{interacción}}$) de cada uno de los sistemas, se usó la teoría de la supermolécula (ecuación 8):

$$\Delta H_{\text{interacción}} = \Delta H_{\text{sistema}} - (\Delta H_1 + \Delta H_2) \quad [\text{Ec. 8}]$$

donde, $\Delta H_{\text{sistema}}$ es la entalpía de la supermolécula formada por las especies interactuantes, mientras que ΔH_i (con $i = 1, 2, 3, \dots, n$ y $n > 0$) corresponde a las entalpías de los componentes del sistema (Jiménez-García, 2016).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de los mp fotooxidados por espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (ftir)

En las interacciones con las especies nitrogenadas, particularmente el NH_4^+ , en el contexto de procesos de eutrofización, las propiedades físico-químicas del PS potenciadas a través de la fotooxidación, juegan un papel crucial en la capacidad de adsorción de los mismos. Específicamente en el caso del ePS, los estudios revelan que su oxidación, inducida por la radiación solar y/o UV, genera grupos funcionales capaces de aumentar la afinidad del ePS hacia el NH_4^+ a través de interacciones electrostáticas, lo que mejora su capacidad de adsorción, y convierte al ePS en un vector de transporte en el medio ambiente, principalmente en espacios acuáticos.

Al hablar de interacciones intermoleculares, hay que considerar los grupos funcionales presentes en cada especie a través de los cuales puedan ocurrir. En este sentido, el ePS posee en su estructura anillos aromáticos que le dan la capacidad de experimentar una variedad más amplia de interacciones electrostáticas, en contraste con otro tipo de materiales plásticos. Dichas interacciones, aunque no sean tan fuertes como las generadas por los grupos carbonilo después de la oxidación, si son más significativas que las de otros polímeros que se limitan a interacciones muy débiles (tipo fuerza de Van der Waals). En presencia de NH_4^+ , los anillos aromáticos del ePS podrían formar interacciones de tipo catión- π , favoreciendo la posible formación de sistemas MP- NH_4^+ .

Los plásticos al ser introducidos al medio ambiente son expuestos a múltiples factores que producen su oxidación y fragmentación, siendo el medio acuático uno de los más agresivos para estos materiales. Sin embargo, la fotooxidación se considera como una de las principales causas de degradación de materiales plásticos, por tal motivo se evaluaron dos condiciones experimentales para estudiar este fenómeno, en las cuales los MP de PS fueron expuestos a la luz solar o a la luz irradiada por una lámpara UV. La incidencia continua de la radiación UV promueve la ruptura de los enlaces en la cadena polimérica y esto a su vez produce radicales libres capaces de reaccionar con el oxígeno y formar grupos funcionales de tipo carbonilo. Aunque los factores ambientales,

como los cambios de temperatura, humedad, y un rango más amplio de radiación proveniente del sol, pudieran ser una combinación más eficiente en lo que respecta a la oxidación y envejecimiento de los MP, la radiación aplicada de forma continua es más eficaz.

Para estudiar el efecto inducido por la luz, tanto por la lámpara, como en aquellas muestras expuestas directamente al sol en varios intervalos de tiempo, se empleó la espectroscopia FTIR como herramienta de análisis. Y para fines comparativos se caracterizaron muestras de ePS no fotooxidadas (prístinas) como referencia para determinar los cambios estructurales que puedan generarse en el material tras el periodo de oxidación (ePS_{ox}).

En la figura 22, se muestra el espectro característico del ePS, donde pueden observarse las señales correspondientes a los estiramientos simétricos de los enlaces C-H del anillo aromático a 3026 cm^{-1} , dos picos correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H del grupo $-\text{CH}_2$ de la cadena principal del ePS a 2921 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} , respectivamente. Se puede observar igualmente la señal en el espectro correspondiente al estiramiento de los enlaces C=C del anillo aromático a los 1601 cm^{-1} , también se observan una señal atribuidas a la flexión simétrica fuera del plano de los enlaces C-H del anillo aromático a 1559 cm^{-1} y 1493 cm^{-1} , a 1452 cm^{-1} la señal correspondiente a flexión del enlace C-H del grupo $-\text{CH}_2$ de la cadena principal. Finalmente se tienen dos picos correspondientes a la flexión asimétrica fuera del plano de los enlaces C-H del anillo bencénico a los 754 cm^{-1} y 695 cm^{-1} . Las variaciones sobre estas bandas características serán consideradas como referencia para evaluar los procesos de fotooxidación sobre los MP de ePS. En la tabla 3 se resumen las señales observadas para el ePS y los modos vibracionales correspondientes.

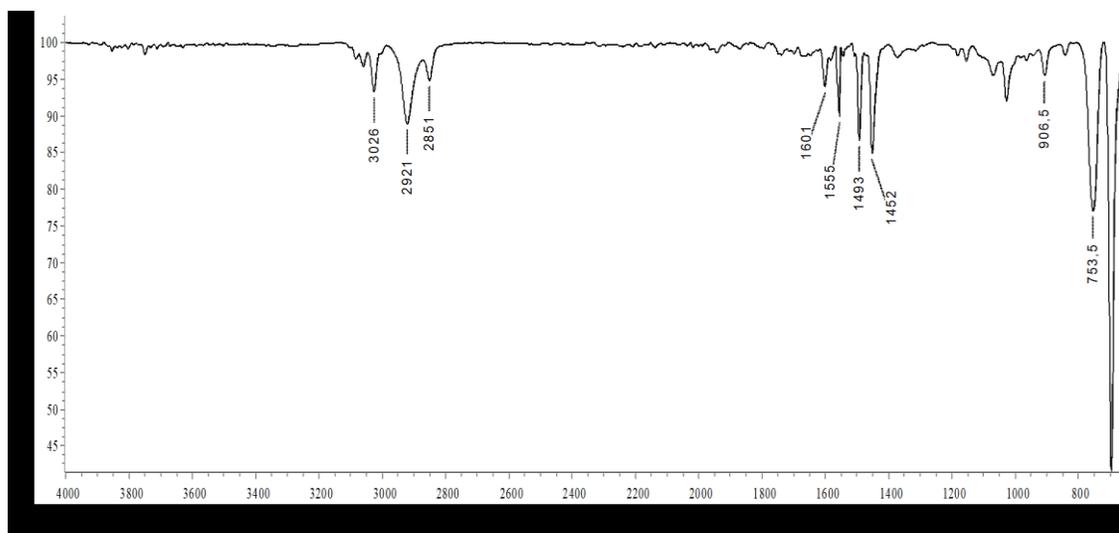


Figura 22. Espectro FTIR del ePS

Tabla 3. Señales reportadas en el espectro FTIR del ePS

Enlace	Movimientos	Número de onda (cm ⁻¹)	Transmitancia (%)
C-H en los anillos bencénicos	Estiramiento simétrico (v _s)	3025,73	90,88
C-H en la cadena principal	Estiramiento asimétrico (v _{asis})	2922,07	88,49
C-H en la cadena principal	Estiramiento simétrico (v _s)	2851,34	82,65
C=C esqueleto del anillo bencénico	Estiramiento (v)	1601,29	92,31
C-H del anillo aromático	Flexión simétrica en el planos (δ _s)	1492,67	80,36
C-H de los grupos metileno	Flexión simétrica en el plano (δ _s)	1452,18	80,99
C-C cadena principal	Flexión asimétrica fuera del plano (γ _{asis})	905,71	95,16
C-H en los anillos bencénicos	Flexión asimétrica fuera del plano(γ _{asis})	754,21	76,42
C-H en el anillo aromático	Flexión simétrica fuera del plano(γ _s)	695,92	34,22

Se obtuvieron un total de 6 muestras fotooxidadas de ePS: se escogieron para su análisis 2 muestras sometidas a radiación UV-B (ePS_{ox-UV}) bajo condiciones controladas por un lapso de 5 y 15 días; y 4 muestras tratadas con luz solar (ePS_{ox-Sol}) bajo

condiciones ambientales por periodos de 5, 15, 30 y 45 días; respectivamente.

En los espectros FTIR obtenidos, se observó cómo la oxidación del ePS originó cambios estructurales. Las bandas características de tensión C-H y C=O indican la formación de nuevos grupos funcionales en la estructura química de la cadena polimérica de los ePS_{ox}.

La presencia de grupos carbonilo en los espectros FTIR permitirán un mejor seguimiento del proceso oxidativo, mediante los cálculos del índice de carbonilo.

En el espectro mostrado en la figura 23 se observa la aparición de un grupo de señales en el rango de los 1750 cm⁻¹ a 1680 cm⁻¹ correspondiente a los grupos carbonilo, en los ePS_{ox-UV} durante 15 días. Estos grupos funcionales son formados por la escisión de la cadena polimérica y posterior oxidación al interactuar con el oxígeno del medio.

Durante la oxidación del ePS se forman varios fotoproductos diferentes lo que da lugar a una amplia variedad de mecanismos. Se han descrito varios tipos de reacciones secundarias que implican fotólisis directa, descomposición por transferencia de energía y descomposición intramolecular de hidroperóxidos, y que conducen a la formación de compuestos carbonilo e hidroxilo, que empleando la espectroscopia FTIR pueden ser caracterizados.

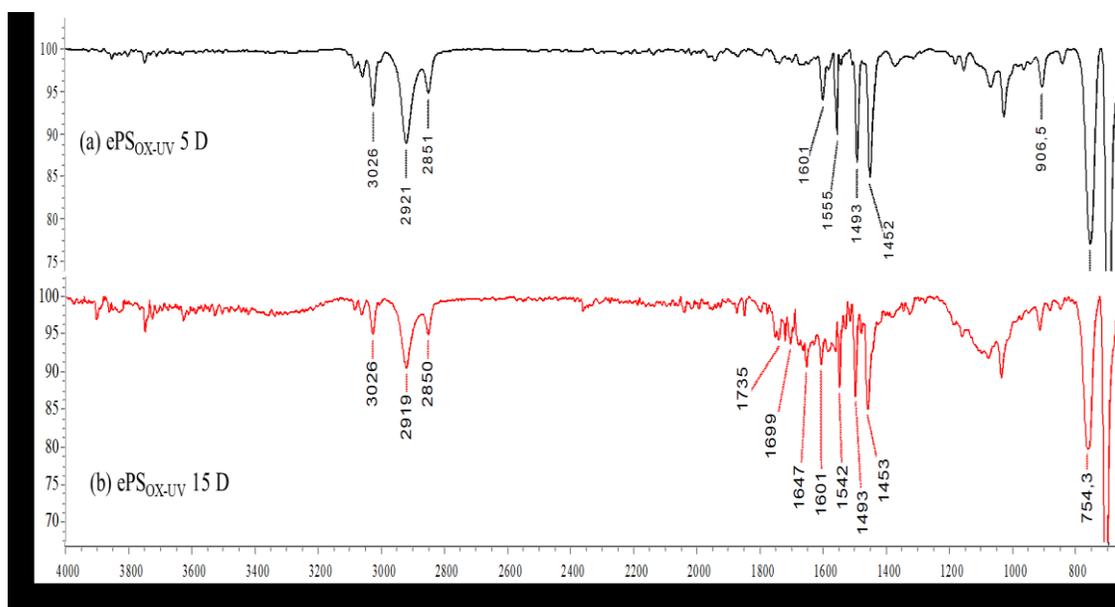


Figura 23. Espectros FTIR de las muestras de ePS_{ox-UV}: a) 5 días y b) 15 días

En la figura 24, se observa una ampliación de la región del espectro FTIR correspondiente a las señales de los grupos carbonilo (C=O), donde se observa la aparición de un grupo de picos en las muestras de ePS_{OX-UV} 15 días, que no se observan inicialmente en las muestras de ePS. La asignación de estas señales se detalla en la figura 25.

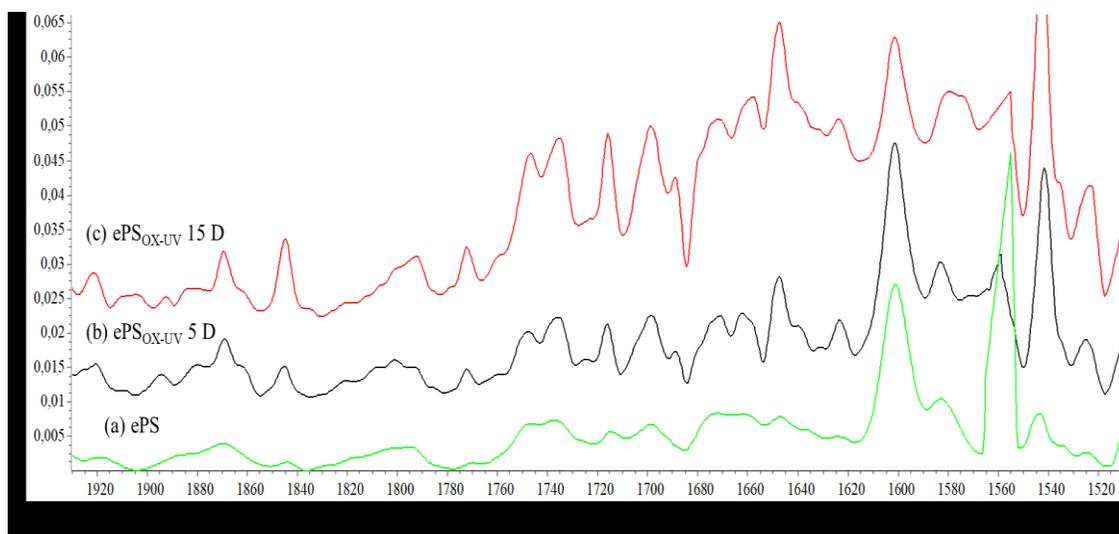


Figura 24. Región del carbonilo en el espectro FTIR de las muestras de: a) ePS,, b) ePS_{OX-UV} 5D y c) ePS_{OX-UV} 15D

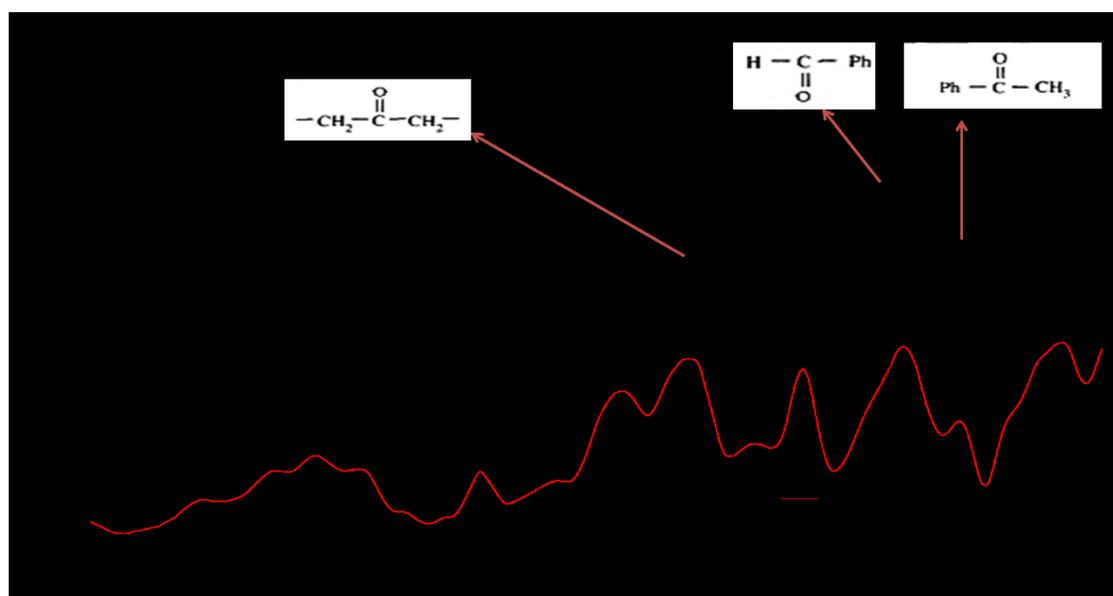


Figura 25. Identificación de los picos en la región del carbonilo a) ePS_{OX-UV} 5D y b) ePS_{OX-UV} 15D

Al analizar la sección de los espectros de los ePS_{ox-UV} mostrados en la figura 25, se pueden identificar 3 señales características de grupos carbonilo, una señal a 1688 cm⁻¹ correspondiente a C=O para una cetona alifática, a los 1701 cm⁻¹ la de un aldehído conjugado, y por último, a los 1733 cm⁻¹ para una cetona saturada. Estas mismas especies de carbonilos fueron encontradas en el estudio realizado por Gardette *et al.*, (1995) y donde se le atribuye su formación a la incidencia de la radiación de baja longitud de onda que permite la escisión de la cadena y posteriormente la formación de diferentes especies derivadas de carbonilo según sea el mecanismo de reacción.

Para cuantificar el grado de modificación de las muestras de ePS_{ox} se realizó el cálculo del índice de carbonilo (*IC*), los resultados se muestran en la tabla 4. El *IC* se empleó como referencia para visualizar las diferencias entre las áreas de los picos en el espectro en el rango ya mencionado. De la tabla 4 se puede observar un incremento de hasta 3 veces del *IC* con el aumento del tiempo de exposición en las muestras oxidadas en comparación a las muestras sin modificación. Lo que nos indica que las muestras expuestas a radiación UV-B fueran efectivamente oxidadas y que existe una relación entre el tiempo de exposición a dicha radiación y el grado generado en las mismas.

Tabla 4. Índice de carbonilo para las muestras de ePS_{ox-UV}

Muestra	Área (C=O)	Área (695 cm ⁻¹)	<i>IC</i>
ePS	0,0000	0,0924	0,0000
ePS _{ox-UV} 5D	0,0072	0,0893	0,0806
ePS _{ox-UV} 15D	0,0189	0,0757	0,2497

5 D: 5 días, 15D: 15 días

En la figura 26 se observa, de forma similar a lo antes descrito, la aparición de señales correspondientes a derivados de grupos carbonilo en las muestras de ePS_{ox-Sol}, destacándose que la intensidad de estas señales aumenta relativamente con el incremento del tiempo de exposición, como puede observarse en la figura 27.

Es de resaltar, que estas señales alrededor de los 1730 cm⁻¹, se solapan por lo

amplio de la señal, haciendo más difícil la asignación individual de cada una de ellas. Este mismo comportamiento fue reportado por San Andrés *et al.*, (2010), en cuyo trabajo en esta misma región parece que se observa una banda ancha, pero con alrededor de 5 picos notables coincidentes con estos resultados. La presencia de diferentes especies derivadas de carbonilo permite la existencia de más sitios activos disponibles para el proceso de adsorción y por consiguiente interacciones más fuertes con contaminantes que se encuentren en el medio.

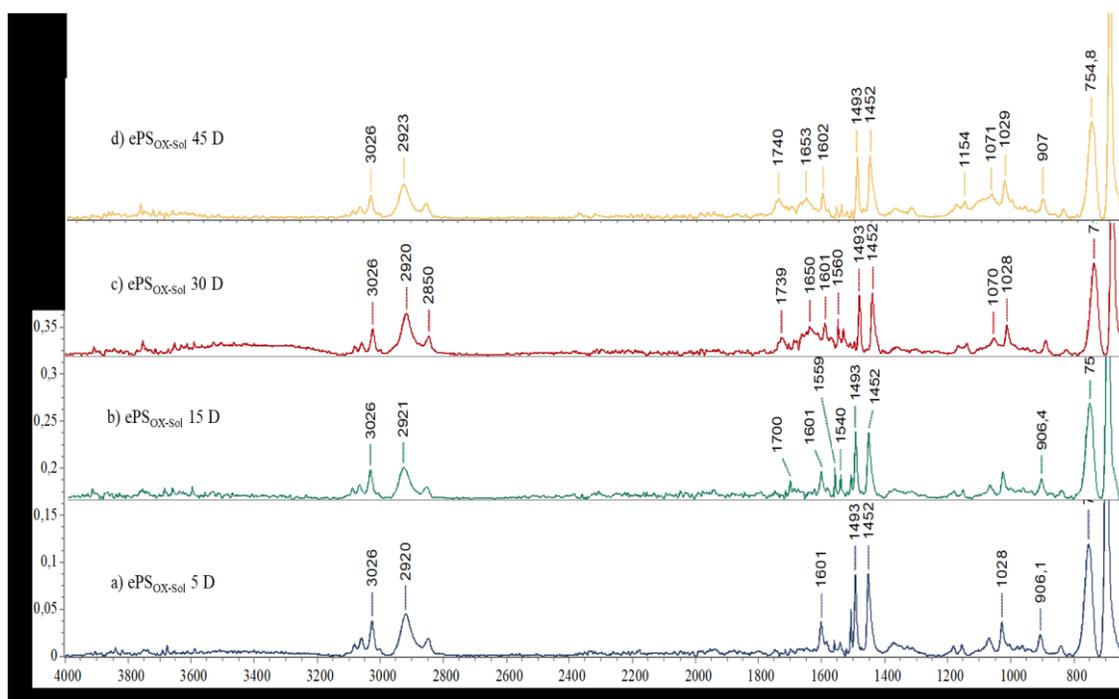


Figura 26. Espectro FTIR de las muestras de ePS_{ox-Sol}: a) 5 días, b) 15 días, c)30 días y d)45 días

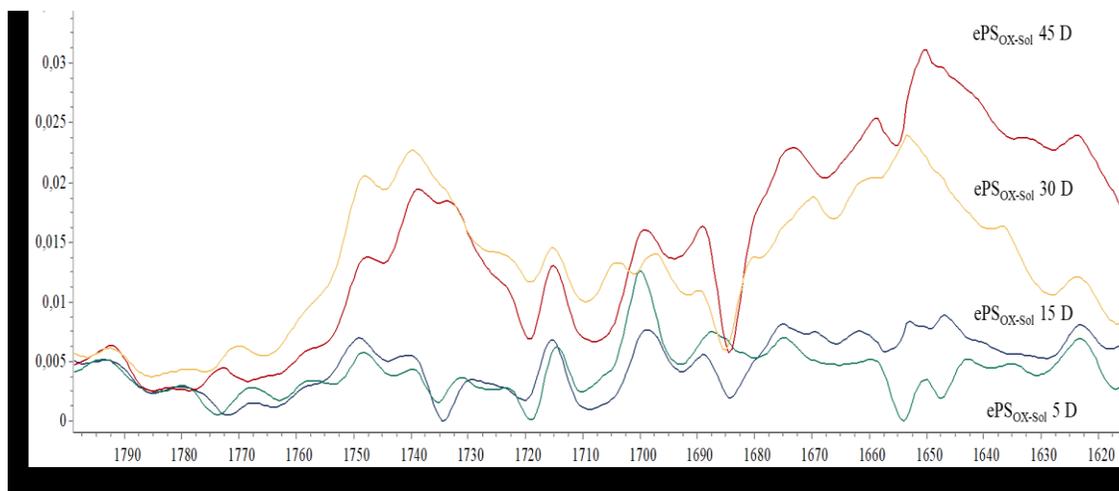


Figura 27. Espectro FTIR entre 1800 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} de los ePSox-Sol

En la tabla 5, se muestran los resultados para el índice de carbonilo de las muestras de ePS_{ox-Sol}, al igual que en el caso anterior, los valores reflejan la ocurrencia de la fotooxidación y una relación de proporcionalidad con los días de exposición. Sin embargo, al comparar el valor obtenido para el tiempo de exposición máximo de 45 días con los obtenidos para las muestras ePS_{ox-UV}, indica un menor grado de oxidación que en el caso de la muestra expuesta a radiación UV-B por 15 días. Lo que sugiere, que el proceso de oxidación inducido por la luz solar bajo condiciones ambientales es más tardío que en el caso de las muestras expuestas a radiación UV-B constante. Lo cual, es soportado por la diferencia en las intensidades de los picos correspondientes a los grupos carbonilo, siendo mayor en el caso de las muestras ePS_{ox-UV}. Estas diferencias pueden ser racionalizadas considerando que la exposición a la luz solar es intermitente y las condiciones ambientales pueden alterar dicho proceso. Por el contrario, las expuestas a la lámpara UV acumulan energía debido a la radiación constante, a diferencia de la luz solar. Sin embargo, es de resaltar que el proceso de fotooxidación ocurre bajo ambas condiciones.

Tabla 5. Índice de carbonilo para las muestras de ePS_{ox-Sol}

Muestra	Área (C=O)	Área (695 cm ⁻¹)	IC
ePS _{ox-Sol} 5D	0,0037	0,0869	0,0426
ePS _{ox-Sol} 15D	0,0044	0,0466	0,0944
ePS _{ox-Sol} 30D	0,0101	0,0721	0,1401
ePS _{ox-Sol} 45D	0,0157	0,0794	0,1977

5D: 5 días; 15D: 15 días; 30D: 30 días; 45D: 45 días.

3.2. Isotermas de adsorción de NH_4^+

Los espectros FTIR obtenidos nos aportan información sobre la generación en los ePS_{ox} de grupos funcionales capaces de interactuar con especies activas como el NH_4^+ y llevar a la formación de sistemas MP- NH_4^+ . Para evaluar la capacidad de adsorción de los MP en los sistemas MP- NH_4^+ , se realizó un estudio cinético de adsorción durante 72 h. Teniendo en cuenta el contaminante empleado, la determinación manual directa de concentraciones bajas de amoníaco se limita a las aguas potables, aguas superficiales limpias y diluyentes residuales nitrificados, por lo que se propone el método de la sal de fenol para la determinación directa de la concentración de NH_4^+ en solución.

Al aplicar el método de la sal de fenol para desarrollar el color característico en cada una de las muestras tomadas se obtuvo la curva de calibración mostradas en la tabla 6 para las soluciones de NH_4Cl .

Tabla 6. Absorciones obtenidas para los patrones de calibrado por el método de la sal de fenol

C (mg/l)	Absorbancia		
	Muestra	Blanco	Real
0,1	0,060	0,045	0,015
1,0	0,134	0,045	0,089
2,0	0,225	0,045	0,180
4,0	0,372	0,045	0,327
6,0	0,477	0,045	0,432

En la figura 28 se muestra la curva de calibración para el NH_4Cl , donde se

observa una buena linealidad con un factor $R^2 = 0,9989$ y por regresión lineal de la misma se obtuvo la ecuación 8 para el cálculo de la concentración de NH_4^+ .

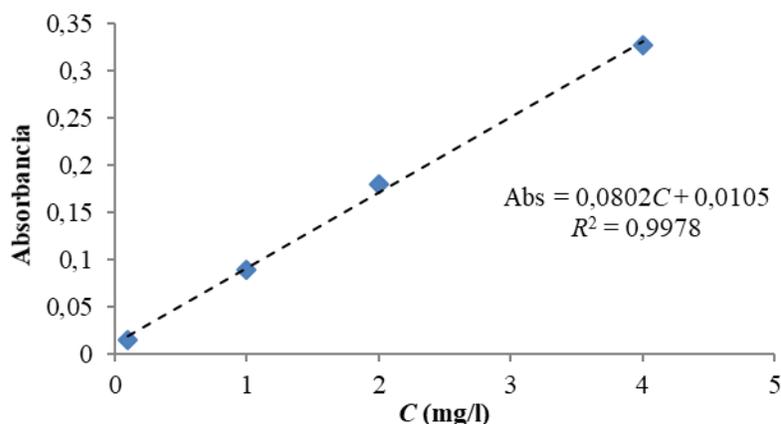


Figura 28. Curva de calibrado para el NH_4Cl obtenida por el método de la sal de fenol

$$C_{\text{NH}_4^+} = 12,469 \cdot \text{Abs} - 0,131 \quad [\text{Ec. 8}]$$

Mediante la ecuación 8, se procedió a calcular los cambios de concentraciones de las soluciones de NH_4^+ en función del tiempo para cada una de las muestras de MP de $\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ a distintos tiempos de exposición, a partir de las medidas de espectrofotometría UV-Vis, las cuales se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Variación de la concentración de NH_4^+ en función del tiempo en cada una de las muestras de $\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$

Tiempo (h)	1	2	12	24	48	72
Muestra	C (mg/l)					
ePS	94,06	91,05	90,63	94,99	94,79	95,83
$\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ 30 D	75,59	71,33	66,03	60,21	70,19	70,19
$\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ 60 D	66,96	47,32	50,65	56,16	55,53	61,45
$\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ 90 D	63,64	36,83	9,61	13,77	41,82	41,82

30D: 30 días; 60D: 60 días; 90D: 90 días.

A partir de los datos mostrados en la tabla 7, se puede describir el comportamiento de la cinética de adsorción que presentan los MP de ePS_{ox-Sol} expuestos a la solución de NH₄⁺, se puede observar una disminución significativa de la concentración en la solución de NH₄⁺ a medida que aumenta el tiempo de oxidación de los MP de ePS. Este comportamiento confirma que el proceso de oxidación incrementa la superficie activa disponible para la adsorción, lo que coincide con la formación de grupos funcionales en la estructura del ePS durante la fotooxidación.

Este comportamiento se puede evidenciar en la figura 29, donde se muestran las curvas de adsorción de NH₄⁺ en las muestras de ePS_{ox-Sol}. Inicialmente, se observa un incremento en la cantidad adsorbida de NH₄⁺ en todas las muestras, siendo más significativo en el caso de la muestra sometida a mayor tiempo de oxidación, este comportamiento es característico de los sistemas de adsorción controlados por interacciones superficiales, donde los sitios activos en la superficie del microplástico están completamente disponibles para interactuar. Una vez superada las 24 h la cantidad adsorbida empieza a disminuir, por lo que infiere que los puntos activos y zonas disponibles en la superficie del MP se encuentran saturados, esto provoca, por medio de la agitación, que se empiece a desorber parte de los iones NH₄⁺ adsorbidos inicialmente. A partir de las 48 horas las cantidades adsorbidas son aproximadamente constantes, lo que sugiere que el sistema ha logrado un equilibrio y correspondería a la máxima cantidad que puede ser adsorbida efectivamente por el MP.

A continuación, se discuten en detalle cada una de las curvas de adsorción obtenidas. En la figura 29a, se muestra la curva de adsorción del ePS. Se puede observar una mínima adsorción que rápidamente alcanza el equilibrio, lo que sugiere que la superficie del ePS sin oxidar tiene una capacidad limitada para adsorber, la cual puede ser explicada por la presencia de los anillos aromáticos que posee como grupo colgantes que pueden llegar a generar interacciones de tipo catión- π con el NH₄⁺.

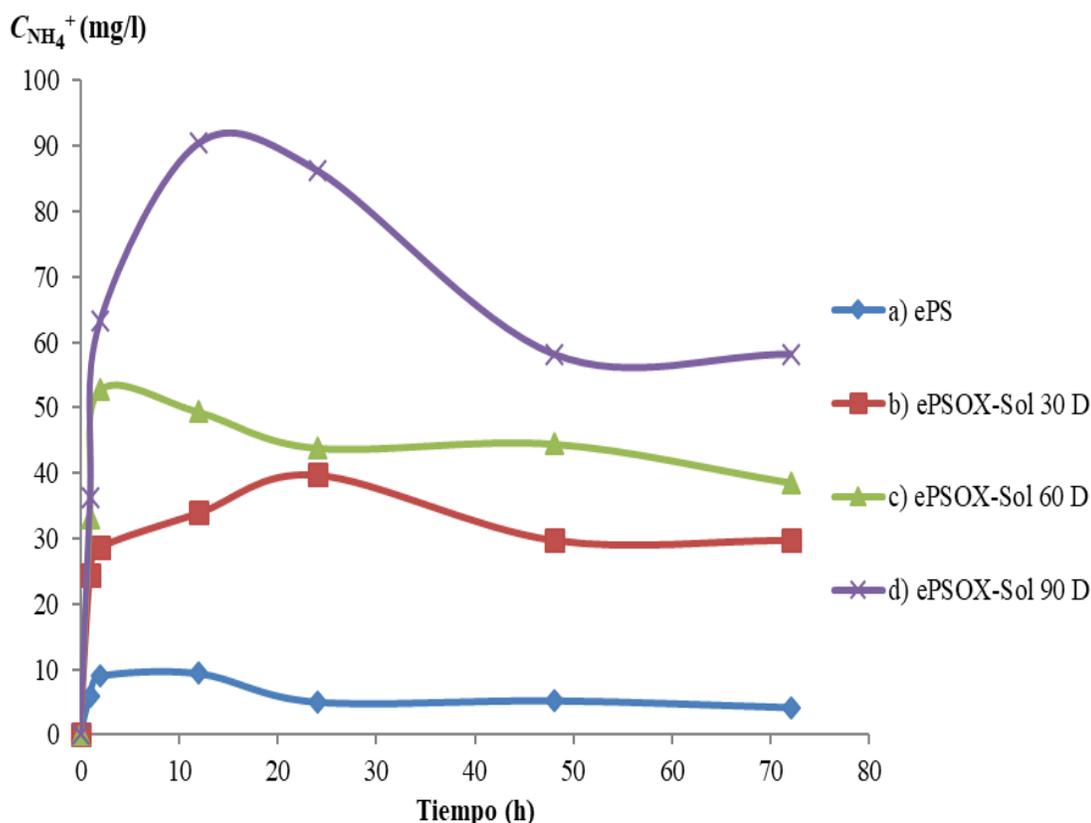


Figura 29. Curvas de adsorción en función del tiempo en las muestras de: a) ePS y ePS_{ox-Sol}: b) 30 días, c) 60 días y d) 90 días.

En contraste, los sistemas ePS_{ox-Sol}-NH₄⁺ muestran una capacidad de adsorción creciente con el tiempo. Siendo la principal diferencia entre ambos materiales la presencia de derivados de grupos carbonilo en las muestras oxidadas que inicialmente no se encuentran en el ePS.

De este modo, en la figura 29b, se observa la curva de adsorción para los MP de ePS_{ox-Sol} durante 30 días, que muestra un aumento significativo de la cantidad de NH₄⁺ adsorbido, que llega a ser hasta 4 veces mayor en comparación con las muestras de MP sin oxidar. Lo cual indica, que, a un corto tiempo de oxidación de 30 días, se producen cambios importantes en su morfología y características químicas a consecuencia de la fotooxidación y el envejecimiento, que evidencian el proceso de degradación del material.

En el caso de las muestras oxidadas durante 60 días (figura 29c), se observa un comportamiento similar al anteriormente observado, siendo notorio el incremento de la

cantidad adsorbida en las etapas iniciales con el aumento de los tiempos de oxidación, lo cual puede ser racionalizado considerando que se han generado más sitios activos producto de la fotooxidación, en este sentido, al tener una mayor cantidad de sitios con los cuales el NH_4^+ pueda interactuar, el proceso de adsorción se produce más rápidamente.

En la figura 29d, se muestra la curva de adsorción para los MP de $\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ sometida a mayor tiempo de fotooxidación, correspondiente a un periodo de 90 días, y de acuerdo al comportamiento observado, presentó la mayor capacidad de adsorción. Se observa un rápido incremento de la cantidad de amonio adsorbido durante las primeras horas llegando a adsorber casi por completo el contaminante disuelto pasadas las 12 h, alcanzando un máximo de adsorción de hasta 9 veces más que el ePS sin oxidar. Éstos resultados son comparables con los obtenidos por Rubin *et al.* (2020), donde lograron aumentar hasta tres veces la capacidad de adsorción del ePS funcionalizándolo con grupos carbonilo y empleando el triclosan como compuesto contaminante. Cabe resaltar que al ser el NH_4^+ una especie más pequeña y cargada positivamente, es capaz de interactuar con el $\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ de una forma energéticamente favorable y con una mayor cantidad que con moléculas más grandes como el triclosan.

Adicionalmente, en la figura 29d, se destaca que inicialmente existe una sobreadSORCIÓN, debido a la gran cantidad de sitios activos que se generan durante la fotooxidación. sin embargo, estas interacciones no permanecen en el tiempo y posterior a las 12 h el sistema empieza a liberar parte de los contaminantes inicialmente adsorbido en exceso, siendo este proceso mucho más lento que la adsorción inicial, debido que los grupos carbonilo generados durante la oxidación ofrecen interacciones más fuertes capaces de fijar los contaminantes a la superficie. Observándose igual que en los casos anteriores que se alcanza un equilibrio pasadas las 24 h, donde la concentración de la solución permanece invariante.

En la figura 30, se puede observar el incremento de la cantidad de NH_4^+ adsorbido por unidad de masa de los microplásticos en función del tiempo de oxidación de estos últimos.

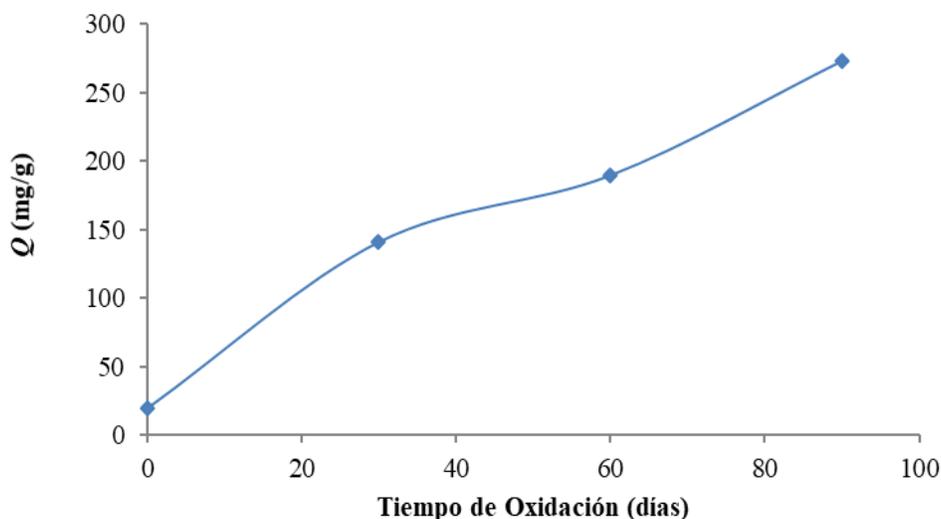


Figura 30. Variación de la capacidad máxima de adsorción (Q) en función del tiempo de oxidación de las muestras de ePS_{ox-Sol}

Estos resultados muestran claramente lo antes señalado, donde se evidencia un incremento significativo de la capacidad de adsorción con el aumento del tiempo de fotooxidación del ePS.

En la tabla 8, se muestran los valores obtenidos para el proceso de adsorción del contaminante NH_4^+ en presencia de MP de ePS_{ox-UV} durante 60 días. Se puede observar que existe un incremento de la cantidad de contaminante adsorbido.

Tabla 8. Variación de la concentración de NH_4^+ en función del tiempo para las muestras de ePS_{ox-UV} durante 60 días

Tiempo (h)	$C_{NH_4^+}$ (mg/l)
0	0
1	74,03
2	55,95
12	27,28
24	33,72
48	46,50
72	43,49

Este comportamiento se muestra gráficamente en la figura 31, con un rápido incremento de NH_4^+ adsorbido durante el periodo inicial hasta alcanzar un máximo de

aproximadamente 70 % cercano a las 12 horas, y un equilibrio posterior a partir de las 48 horas.

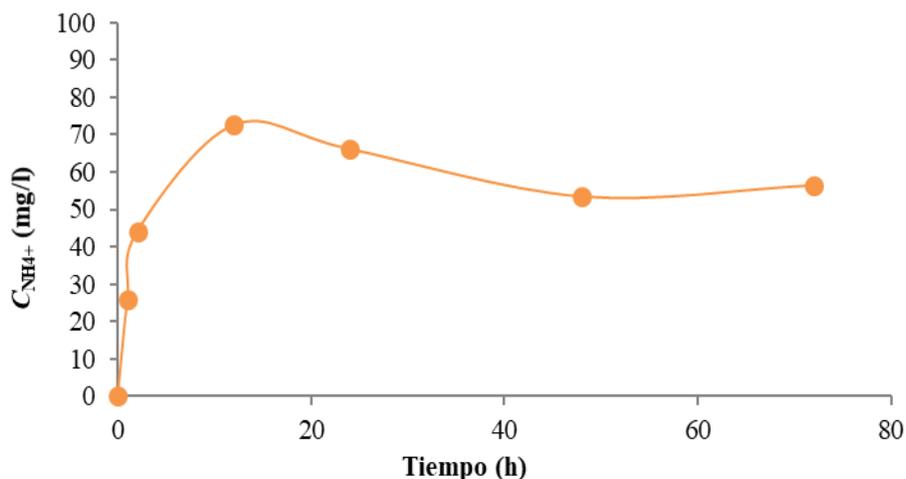


Figura 31. Curva de adsorción para la muestra de ePSox-UV durante 60 días

Las muestras oxidadas con luz UV sufrieron un aumento de su capacidad de adsorción de aproximadamente 7,7 veces más en comparación a los MP de ePS sin oxidar en su punto máximo de adsorción (12 h) como se puede observar en la figura 32. Este valor resulta mayor que para los obtenidos en el caso de las muestras oxidadas con luz solar, que fueron 5,9 veces más que las muestras sin oxidar. Esta comparativa respalda los resultados obtenidos empleando espectroscopia FTIR donde los índices de carbonilo para las muestras oxidadas bajo luz UV a tan solo 15 días fueron superiores incluso a las expuestas al sol durante 45 días.

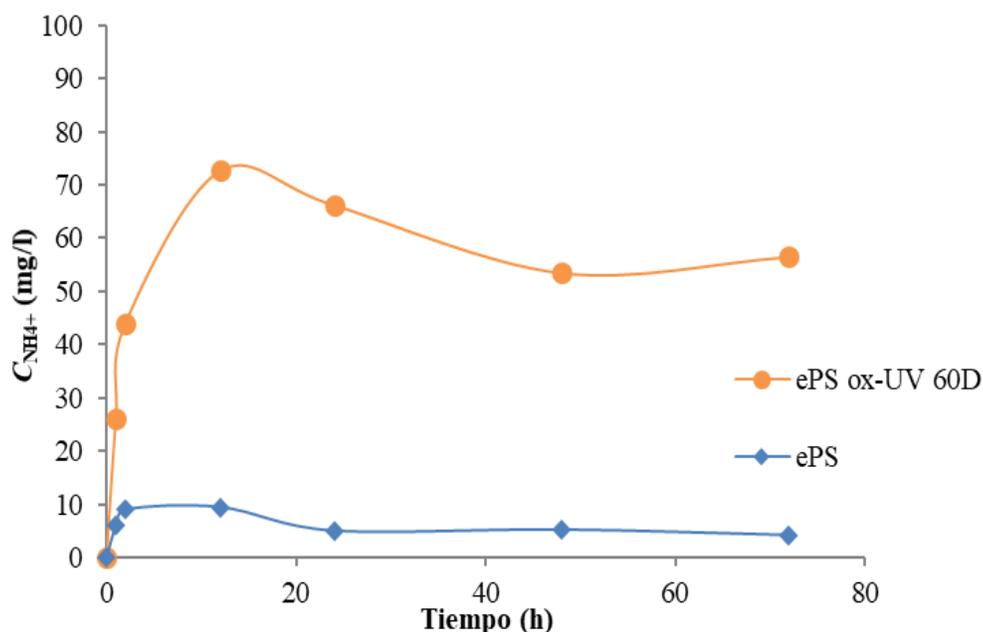


Figura 32. Comparación de las curvas de adsorción para las muestras de ePS_{ox-UV} durante 60 días vs ePS sin oxidar.

Se puede observar que, de forma similar a las expuestas a radiación solar, existe un incremento de la cantidad de contaminante adsorbido, sin embargo, esta cantidad es relativamente superior en el caso de la muestra oxidada con radiación UV, como se observa en la figura 33. En la gráfica se puede observar como el ePS_{ox-UV} presenta una capacidad de adsorción de un 72,72 %, la cual es mayor en comparación a la expuesta al sol que presentaron una capacidad máxima de adsorción de un 52,68 %. Aunque el comportamiento es similar, las cantidades adsorbidas son superiores. Lo cual puede ser producto de la acumulación de energía proveniente de una fuente constante (lámpara UV) que promueve de manera más eficiente la oxidación del ePS, es por ello, que es de esperarse que las muestras oxidadas con luz UV tengan una mayor capacidad de adsorción coincidente con una mayor cantidad de sitios activos provenientes de los grupos carbonilo generados en la fotooxidación.

Además, es de resaltar que posterior a las 12 h los MP de ePS_{ox-UV} tardan más en alcanzar una condición de equilibrio. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de grupos carbonilo capaces de generar enlaces de hidrógeno, los cuales son interacciones más fuertes que las de tipo catión- π que pueden tener los MP de ePS sin

oxidar, disminuyendo la posibilidad de que se produzca la desorción de NH_4^+ .

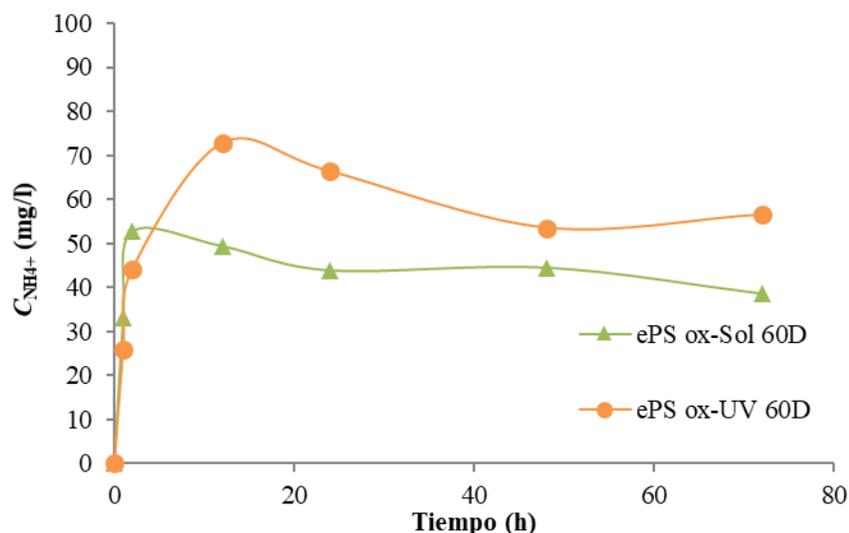


Figura 33. Comparación de las cinéticas de adsorción para las muestras de $\text{ePS}_{\text{ox-UV}}$ vs $\text{ePS}_{\text{ox-Sol}}$ durante 60 días

Para determinar los coeficientes de rapidez de los procesos de adsorción antes descritos, se aplicó un tratamiento de *pseudo* segundo orden y los perfiles cinéticos obtenidos se muestran en la figura 34. Los coeficientes de correlación indican un buen ajuste por lo cual indican que estos procesos obedecen a este comportamiento cinético.

En la tabla 9, se muestran los resultados obtenidos para la capacidad de adsorción máxima de los MP de ePS y los coeficientes de rapidez de adsorción de NH_4^+ . Debido a que los procesos de adsorción obedecen una cinética de *pseudo* segundo orden, se puede considerar que la interacción entre el adsorbente (microplásticos oxidados) y el adsorbato (NH_4^+), y que involucra un mecanismo de intercambio o atracción electrostática en los sitios activos de la superficie oxidada. De igual forma, que la velocidad de adsorción disminuye a medida que los sitios en la superficie del adsorbente se saturan, hasta alcanzar el equilibrio.

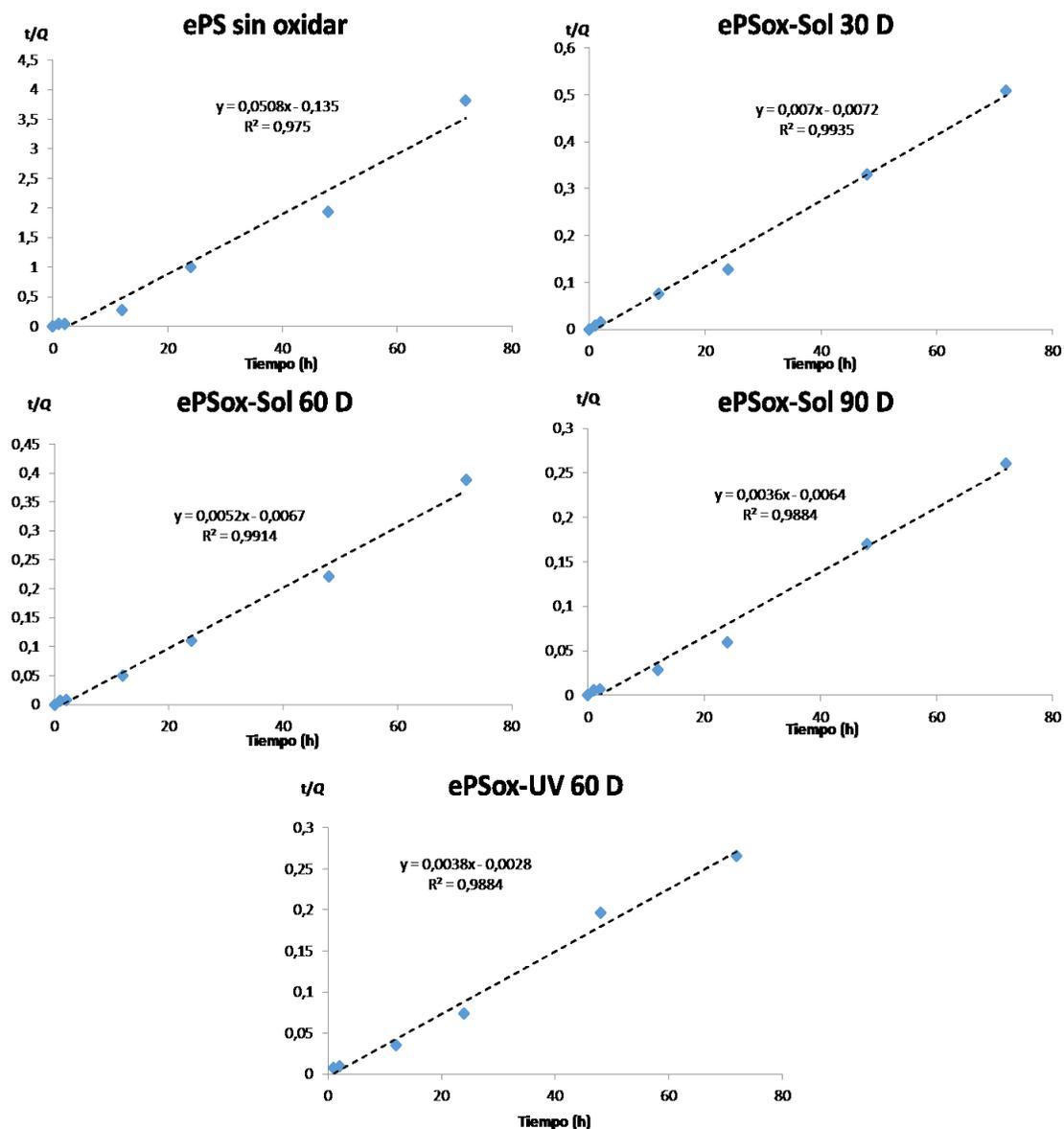


Figura 34. Perfiles cinéticos de pseudo segundo orden para los procesos de adsorción

Tabla 9. Capacidad de adsorción máxima y coeficiente de rapidez para el ePSoxI

Muestras	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.h)
ePS	19,35	0,0191
ePS _{ox-Sol} 30 D	140,85	0,0052
ePS _{ox-Sol} 60 D	189,59	0,0041
ePS _{ox-UV} 60 D	262,83	0,00521
ePS _{ox-Sol} 90 D	273,16	0,0020

Los resultados mostrados en la tabla 9, indican que la capacidad máxima de

adsorción aumenta conforme al tiempo de fotooxidación como consecuencia del incremento del número de sitios activos en la superficie de los MP. Por el contrario, el coeficiente de rapidez disminuye de forma inversa a los tiempos de oxidación. En este sentido, se considera que las muestras más oxidadas poseen una mayor cantidad de sitios activos, lo que supondría un proceso de adsorción bastante rápido, sin embargo, los resultados indican lo contrario. Esto puede entenderse en base a la relación que existe entre los coeficientes de rapidez y la diferencia entre la cantidad máxima de adsorción en equilibrio, teniéndose que inicialmente la adsorción es bastante rápida, teniendo su pico máximo pasadas las 24 horas, sin embargo, el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio es mayor, debido a que desorbe el exceso de NH_4^+ y solo quedarían retenidas en la superficie aquellas interacciones efectivas, este fenómeno puede explicar la disminución del coeficiente de rapidez, ya que a mayor tiempo de oxidación existe una mayor sobreadorción y se tarda más en llegar al equilibrio.

3.3. Análisis por microscopía óptica (mo)

3.3.1 Análisis morfológico del ePS

El ePS comercial presenta una superficie de celdas cerradas además de un volumen mayor al de otros plásticos al tener hasta un 98 % de aire en su interior, que, aunque no permita el paso de líquidos a su interior le confiere una superficie mayor y más rugosa. En la figura 35, se muestran las micrografías obtenidas por MO del ePS sin oxidar, se puede observar una superficie relativamente lisa y homogénea donde no se observan grietas, fisuras o poros (figura 35.a), con una estructura interna caracterizada por celdas cerradas típicas del ePS (figura 35.b y 35.c).

En la figura 36, se muestran las micrografías de las muestras de MP de $\text{ePS}_{\text{ox-UV}}$ durante 15 días, al comparar con la figura 35, se puede observar que las fracturas en la superficie del ePS se vuelven más pronunciadas, y las rugosidades son mucho más evidentes (figura 36.a). En la figura 36.b se observan celdas expuestas y una mayor irregularidad en la superficie. Este incremento en la rugosidad y la presencia de más celdas abiertas se asocia al incremento de la capacidad de adsorción, ya que los

contaminantes ahora tienen acceso a una mayor superficie activa.

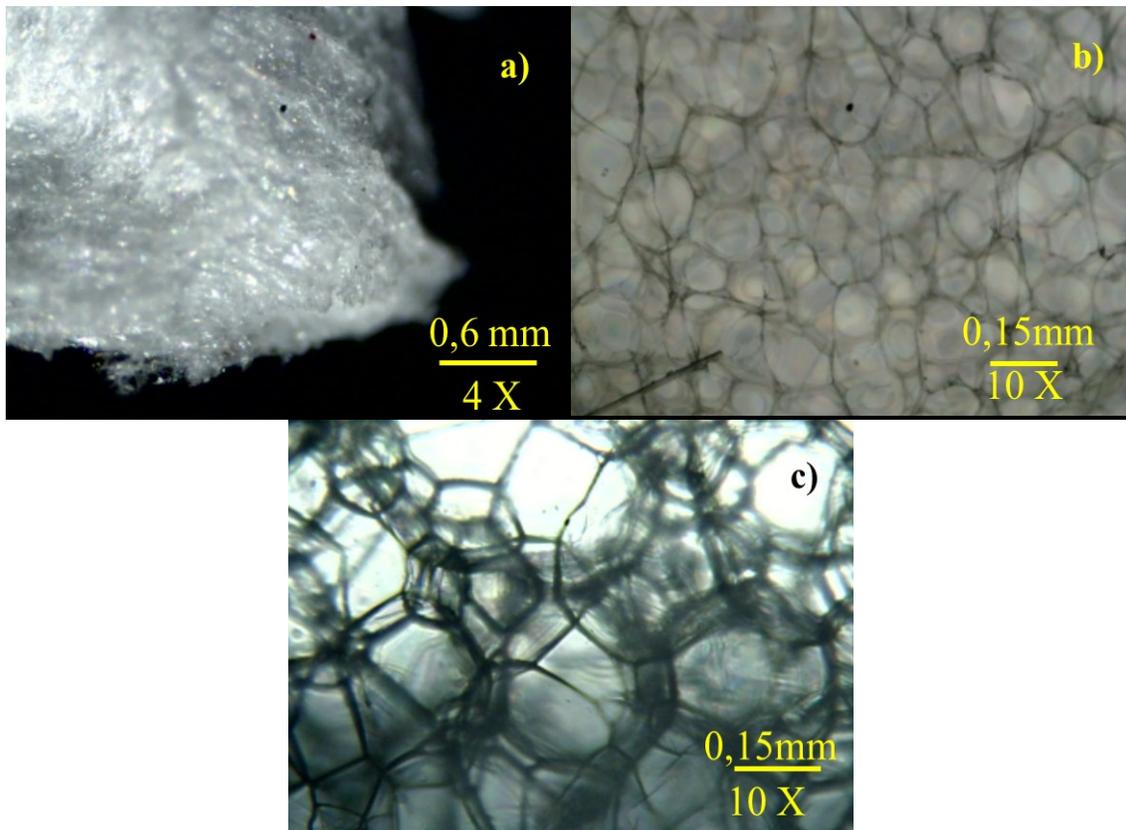


Figura 35. Micrografías obtenidas por MO del ePS: a) Vista superficial, b) Celdas cerradas y c) Vista interior de la celda cerrada.

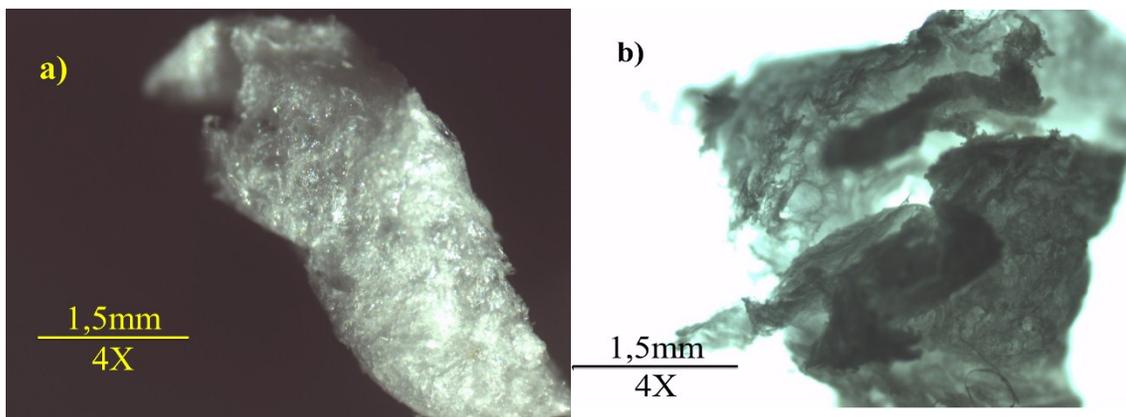


Figura 36. Micrografías obtenidas por MO de ePSox-UV 15 días: a) Vista superficial y b) Vista interna

Como se observa en la figura 37, a medida que aumentan los días de oxidación,

los cambios morfológicos en el ePS son aún más evidentes. Se puede apreciar que en la muestra de ePS_{ox-UV} 30 días, las fracturas se profundizan y la superficie se vuelve significativamente más porosa. Estas porosidades y las grietas profundas proporcionan una mayor área superficial para la adsorción. De igual forma, aunque las celdas características del ePS expandido aún son visibles, es notorio que existe una pérdida en su regularidad.

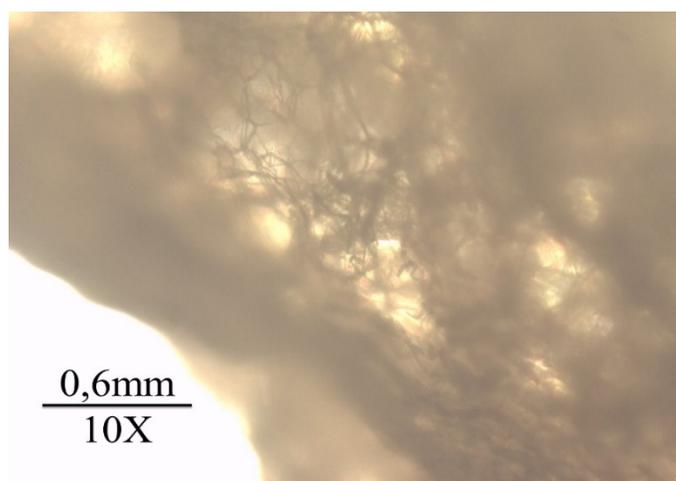


Figura 37. Micrografía obtenida por MO de ePS_{ox-UV} 30 días

En la figura 38, se observa un ligero cambio en la coloración en el material, a partir de los 60 días. Estas son características indicativas de que un material plástico ha entrado en un proceso de envejecimiento avanzado. En esta etapa se comienza a notar el envejecimiento producto de la fotooxidación generada por la lámpara UV, esta promueve la aparición de nuevos grupos funcionales en la estructura del ePS, como los son los grupos carbonilo, estos grupos cromóforos tienen bandas de absorción en la región del espectro visible, específicamente en las longitudes de onda del azul y violeta (~400 nm -500 nm). Como resultado, la luz reflejada por el plástico es de un color amarillo, que es el color complementario de la luz azul que ha sido absorbida. Además, cabe resaltar la pérdida casi completa de la regularidad en las celdas, quedando una estructura más abierta y fibrosa, que proporciona una mayor área superficial y es más propensa a seguirse fragmentando en segmentos más pequeños.

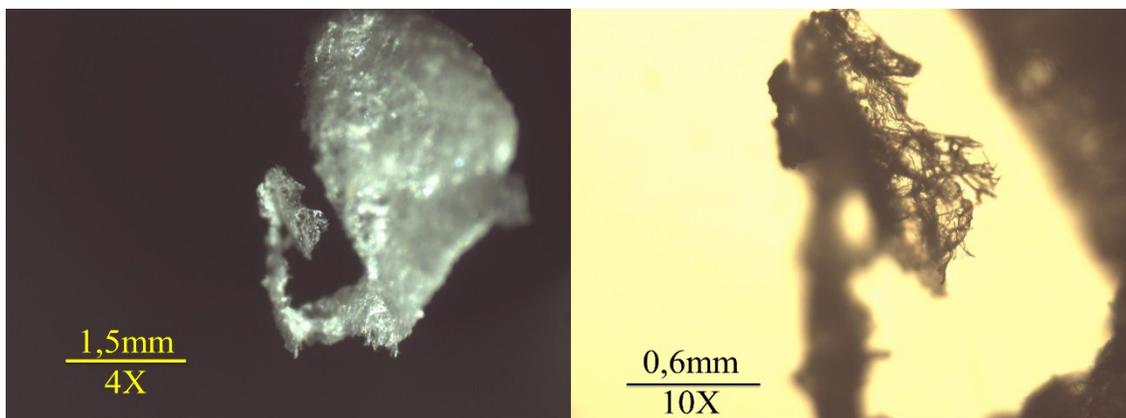


Figura 38. Micrografías obtenidas por MO para muestras de ePSox-UV durante 60 días

En la figura 39, se observan las micrografías de las muestras sometidas a mayor tiempo de oxidación. En este caso, se aplicó luz blanca externa de tal manera que se pueda apreciar mejor el cambio en la tonalidad del MP de ePS, observándose un importante cambio de coloración, indicativo de un envejecimiento significativo, así como una alta rugosidad e irregularidades superficiales. Estos cambios morfológicos producto de la oxidación, son factores de suma importancia dado que pueden potenciar de forma significativa la capacidad de adsorción y las interacciones efectivas entre los MP de ePS y los iones NH_4^+ que se encuentren en el medio.

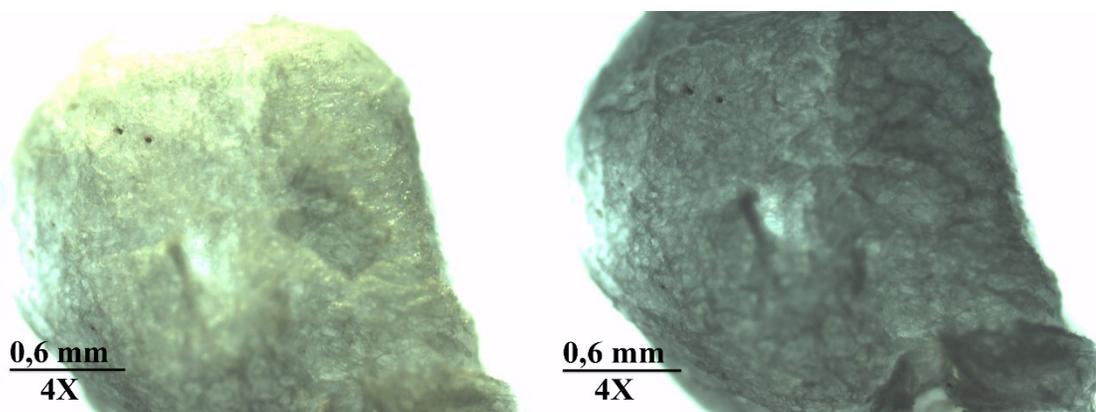


Figura 39. Micrografías obtenidas por MO para muestras de ePSox-UV durante 90 días

Las micrografías obtenidas de los ePS_{ox-Sol} por períodos de 5 a 90 días muestran una degradación más gradual en comparación con la radiación UV. Se observa que, a los

15 días de exposición al sol, los cambios morfológicos son mínimos (figura 40), pero a partir de los 30 días comienzan a observarse fracturas superficiales similares a las del ePS oxidado por UV, aunque en menor grado (figura 41).

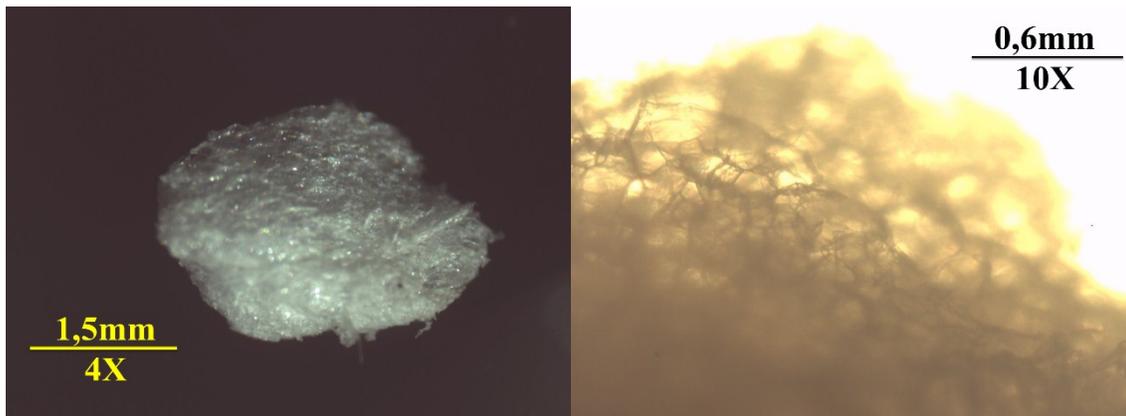


Figura 40. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 15 días

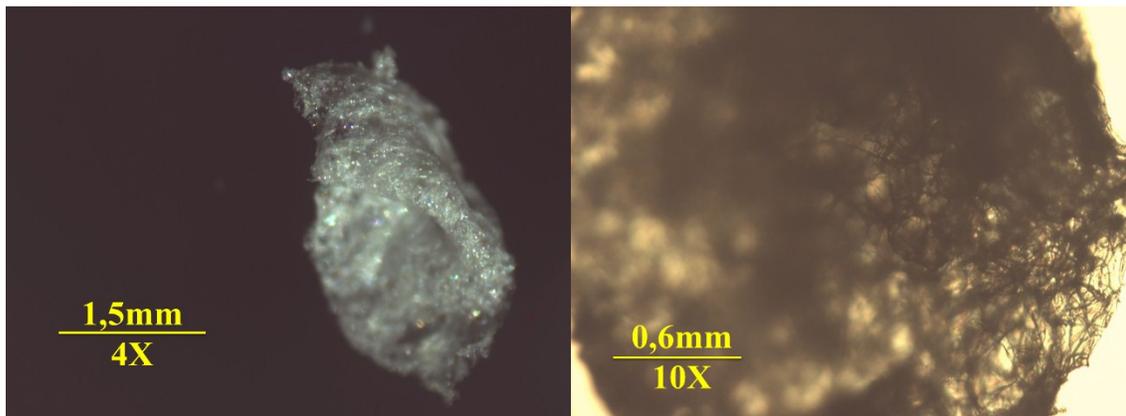


Figura 41. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 30 días

En la figura 42, se puede observar que, a los 60 días, las fracturas son más pronunciadas y las celdas internas comienzan a quedar expuestas.

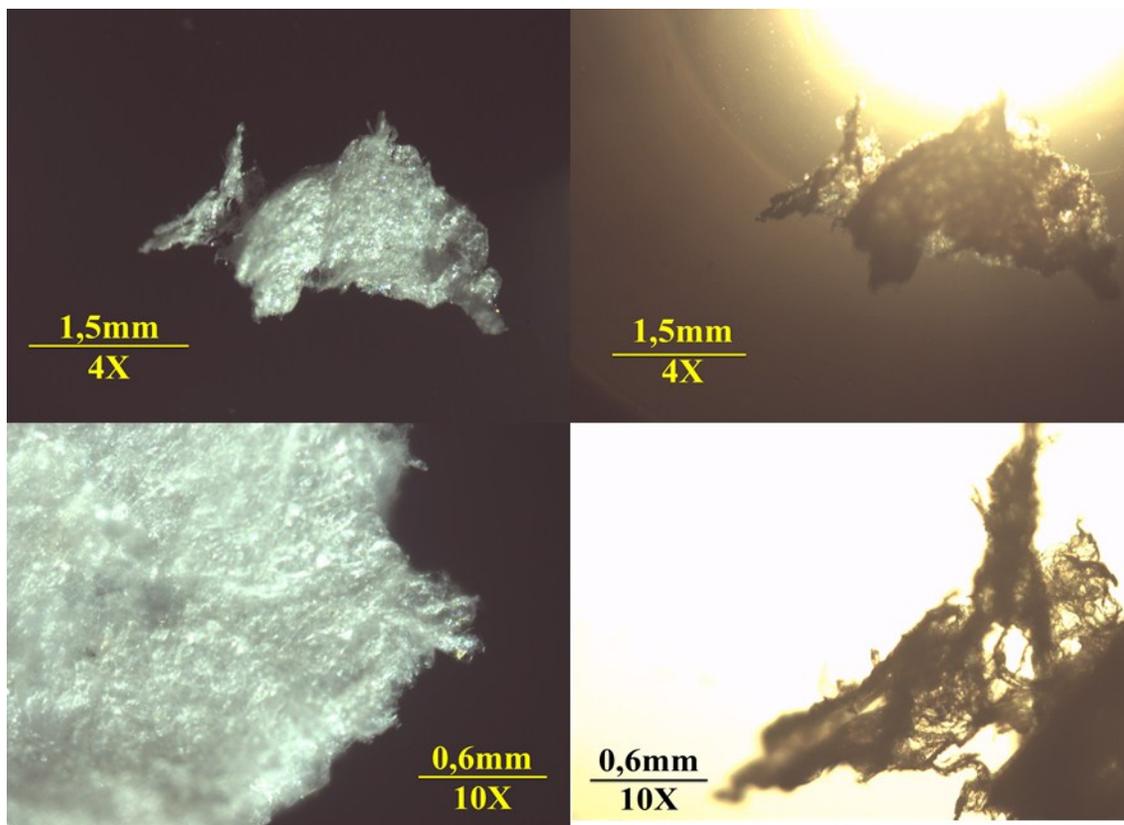


Figura 42. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 60 días

Después de 90 días de exposición solar, el ePS muestra una morfología similar a la observada en el ePS oxidado por UV, con rugosidades profundas y porosidad considerable (figura 43).

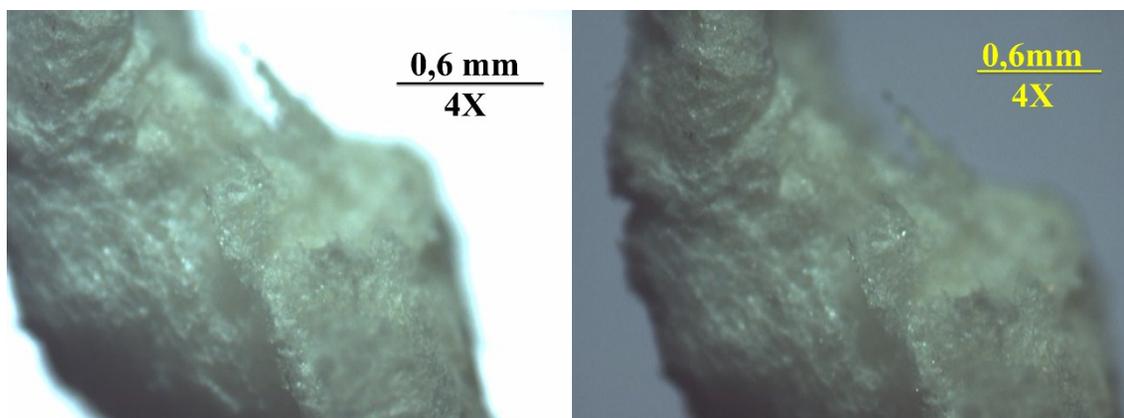


Figura 43. Micrografías obtenidas por MO para las muestras de ePSox-Sol durante 90

días

Sin embargo, el ritmo de degradación es más lento, lo que sugiere que el sol es menos eficiente que la oxidación por medio de radiación UV directa. A pesar de esto, el ePS oxidado por luz solar también presenta un aumento progresivo en la capacidad de adsorción debido a los cambios morfológicos y la formación de grupos funcionales oxigenados, aunque en menor proporción que bajo radiación UV.

Finalmente, en la figura 44, se pueden observar mejor los cambios que ha sufrido el ePS tanto expuesto al sol como a la luz UV en comparación con el ePS sin oxidar. Es bastante evidente que existe una pérdida del brillo, las muestras se han vuelto más opacas producto del envejecimiento, la rugosidad y grietas en la superficie también quedan expuestas, además, del cambio de tonalidad amarillenta debido a los cambios químicos que se han generado en la estructura del ePS. Y pudiéndose apreciar que el MP irradiado con luz UV ha sufrido un deterioro mayor.

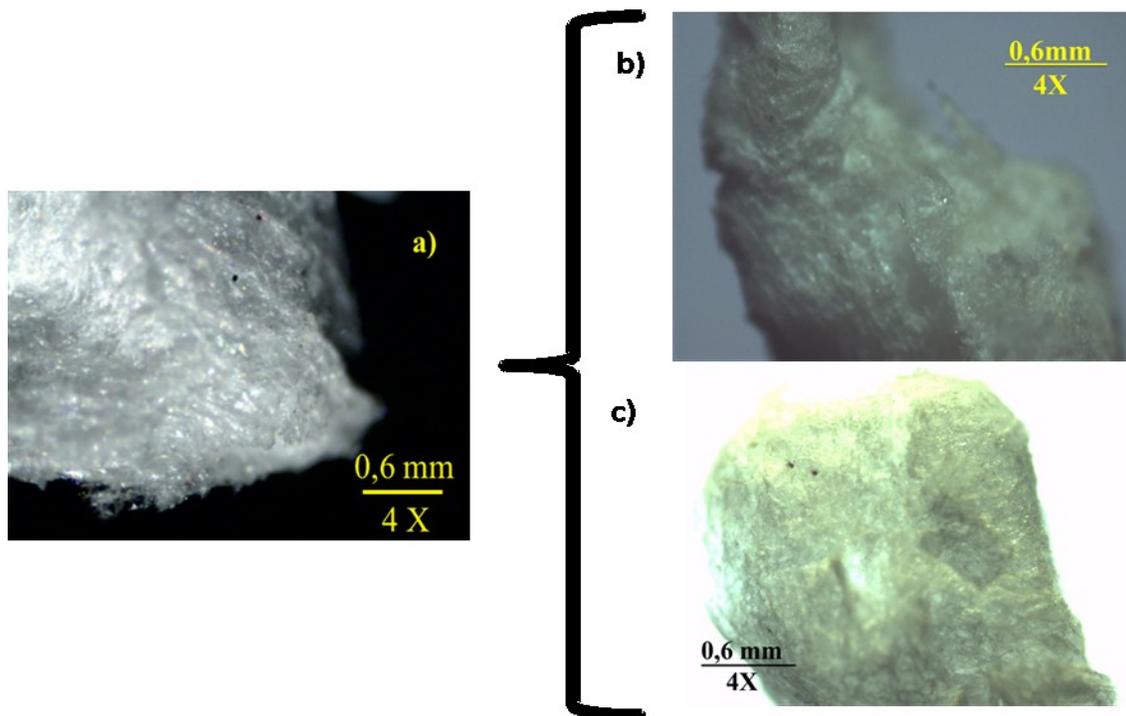


Figura 44. Micrografías obtenidas por MO de las muestras de: a) ePS sin oxidar, b) ePSox-Sol 90 días y c) ePSox-UV 90 días

3.4. Modelaje computacional de los sistemas mp-nh₄⁺

Una forma de visualizar las interacciones que pueden tener los MP de PS con los iones NH₄⁺ es empleando la química computacional, con la cual se pretende proponer interacciones semejantes a las que pueden ocurrir dentro de los sistemas de adsorción estudiados.

En la figura 45, se muestran las estructuras optimizadas de NH₄⁺ y el dímero de PS, usado como modelo de la cadena polimérica del mismo.

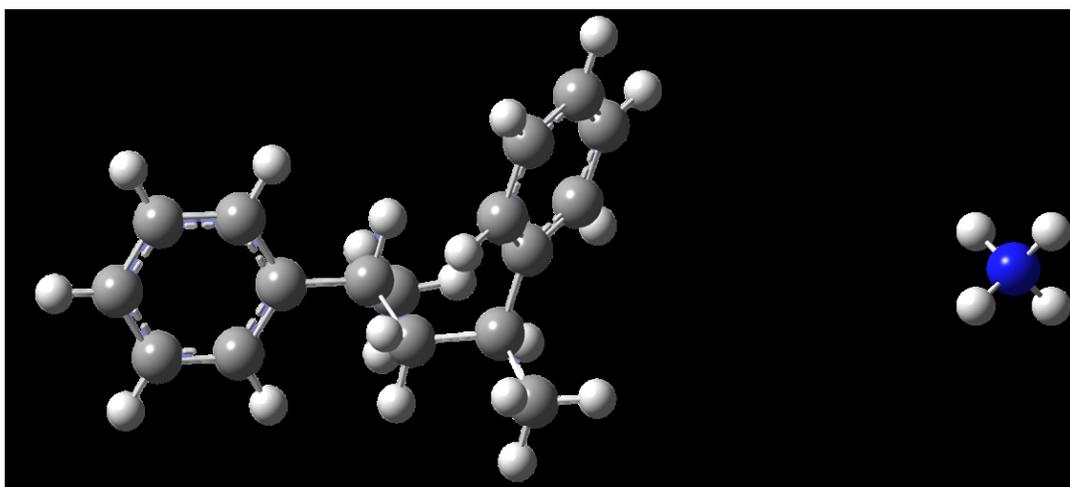


Figura 45. Modelaje computacional de: a) dímero de PS y b) NH₄⁺

En la figura 46, se muestran las interacciones propuestas entre el ion NH₄⁺ y el dímero de PS. En este caso se observa que la posibilidad de ocurrencia de estas interacciones entre ambos, sería de tipo catión- π a través de los anillos aromáticos que posee el PS como grupo colgante, las cuales se consideran bastante débiles y limitadas, ya que requerirían una torsión importante de la cadena polimérica.

A pesar de que el ion NH₄⁺ es relativamente pequeño y podría llegar a fijarse entre las dos nubes π de los anillos aromáticos (figura 46.a), los cálculos computacionales y la propia estructura de la cadena polimérica (el PS expandido está dispuesto de manera atáctica, por lo que no existe una regularidad) sugieren que la forma más efectiva de interactuar es con el NH₄⁺ orientado hacia una sola cara de la nube π (figura 46.b), teniendo menos impedimento estérico y menor repulsión.

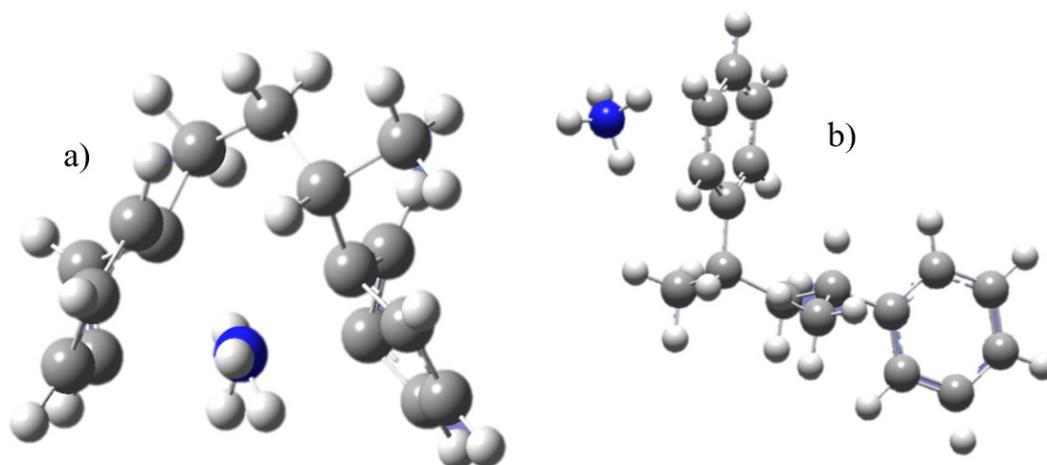


Figura 46. Modelaje computacional del sistema dímero de PS-NH₄⁺

Las estructuras optimizadas para los dímero de PS oxidados se muestran en la figura 47, y corresponde a derivados de grupos cetona y ácidos carboxílicos. Estos grupos presentan una mayor electronegatividad y tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el ion NH₄⁺, por lo que se asume que las interacciones tienen que ocurrir lo más cercano a los grupos carbonilo como se ilustra en la figura 48 y 49, donde el ion se sitúa entre el grupo carbonilo y el anillo aromático.

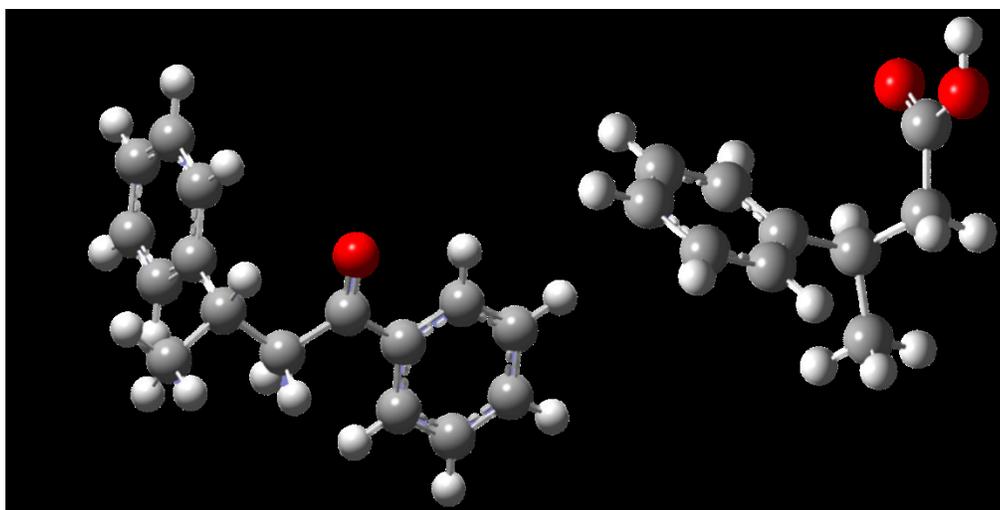


Figura 47. Modelaje computacional de dímeros de poliestireno oxidado de tipo:
a) cetona y b) ácido carboxílico

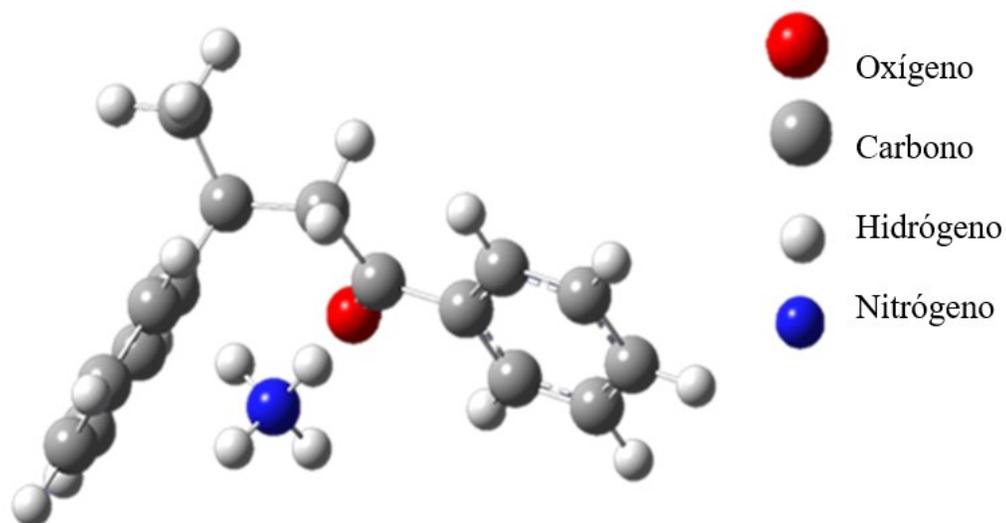


Figura 48. Modelaje computacional del sistema dímico de PSox-(cetona)-NH₄⁺

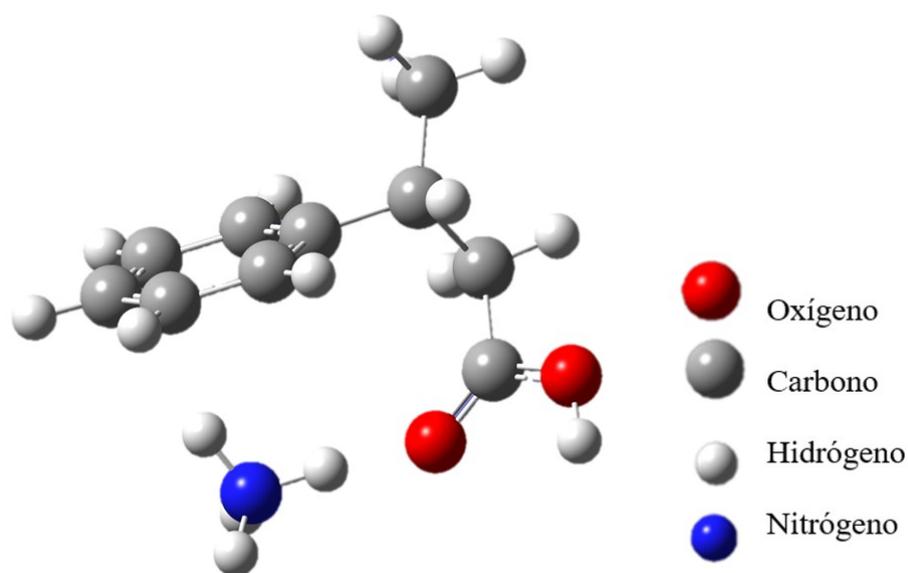


Figura 49. Modelaje computacional del sistema dímico de PSox-(Ac. Carboxílico)-NH₄⁺

Con la finalidad de establecer la estabilidad de las interacciones propuestas, se calcularon los valores de los parámetros termodinámicos de los componentes individuales (dímeros y NH₄⁺) de los sistemas en estudio, mediante los cálculos de los modos normales de vibración en fase acuosa, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros termodinámicos de los componentes de los sistemas calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa

Componente	Energía (10 ³ kJ/mol)	ΔH (10 ³ kJ/mol)	ΔG (10 ³ kJ/mol)
NH ₄ ⁺	-147,50	-147,50	-147,55
PS	-1710,30	-1710,30	-1710,46
PS _{ox(cetona)}	-1800,95	-1800,95	-1801,10
PS _{ox(ácido carboxílico)}	-1397,35	-1397,35	-1397,48

Las entalpías de interacción ($\Delta H_{interacción}$) de los sistemas se calcularon mediante el método de la supermolécula, ya antes descrito, a través de la ecuación 8. Se evaluaron 3 sistemas con cada uno de los dímeros de PS y PS_{ox}. Los valores calculados se reportan en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-NH₄⁺ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa

Sistemas	Energía (10 ³ kJ/mol)	ΔH (10 ³ kJ/mol)	ΔG (10 ³ kJ/mol)	$\Delta H_{interacción}$ (kJ/mol)
ePS-NH ₄ ⁺	-1857,91	-1857,91	-1858,09	-107,05
ePS _{ox(cetona)} -NH ₄ ⁺	-1948,62	-1948,62	-1948,79	-174,80
ePS _{ox(Ac. carboxílico)} -NH ₄ ⁺	-1544,99	-1544,99	-1545,13	-137,10

Los valores de $\Delta H_{interacción}$ obtenidos indican una mayor estabilidad de los sistemas dímero-NH₄⁺ en comparación con las contribuciones individuales de los compuestos del sistema. Los valores negativos obtenidos para las energías de interacción indican que las interacciones propuestas pueden producirse, soportando los resultados experimentales que evidenciaron la adsorción de NH₄⁺ por los MP de ePS y ePS_{ox}. Estos valores de energía, pueden atribuirse a la formación de interacciones intermoleculares de

tipo catión π en el caso del PS prístino como se muestra en la figura 46 y, en el caso de los PS_{OX} sus interacciones con el NH₄⁺ predominaron principalmente a través de enlaces de hidrógeno, por la alta electronegatividad de los grupos carbonilos presentes.

Los resultados sugieren que en todos los sistemas estudiados los componentes individuales pueden asociarse, siendo el más estable el PS_{ox(cetona)}-NH₄⁺, que tiene como derivado de carbonilo en el dímero de PS una cetona con un $\Delta H_{\text{interacción}}$ de -174,80 kJ/mol, lo que indica que en este caso existe la mayor probabilidad de que ocurra una interacción y que la misma sea más efectiva. Por su parte, para el sistema con el dímero de ePS_{ox} con ácido carboxílico como derivado de grupo carbonilo en su estructura se obtuvo una energía de interacción de -137,10 kJ/mol, debido a que la carga negativa del grupo ácido puede generar interacciones estables con el ion amonio, ligeramente menos fuerte que en el caso anterior. Estos resultados son concordantes con los reportados experimentalmente en las cinéticas de adsorción, donde los MP de ePS_{ox} tuvieron una capacidad máxima de adsorción mayor en comparación con los MP de ePS sin oxidar, que de acuerdo a los cálculos frecuenciales, son el sistema que tiene una menor energía de interacción (-107,05 kJ/mol), donde el valor negativo indica que el ePS aun sin oxidar pueda llegar a adsorber contaminantes en su superficie, sin embargo con una menor probabilidad y efectividad que los sistemas oxidados.

Cabe resaltar, que la presentación comercial del PS empleada influye de forma significativa en las interacciones que puede tener con otros contaminantes, ya que su forma atáctica permite que la interacción de tipo catión- π pueda ocurrir en una sola cara del anillo y de esta manera ser efectiva, por el contrario, en una estructura empaquetada las interacciones se verían desfavorecidas por impedimento estérico de la cadena de PS.

Los resultados obtenidos brindan un soporte para la explicación racionalizada de los experimentos realizados, demostrando que al oxidar el ePS los grupos carbonilos generados tienen interacciones estables con contaminantes como el NH₄⁺, además de demostrar que el ePS aun sin oxidar tiene la posibilidad de asociarse con otros contaminantes, aunque de forma más débil.

3.5. Mp de eps como vectores de transporte para compuestos nitrogenados

De acuerdo con los resultados obtenidos, se demostró que los MP de ePS pueden sufrir procesos de fotooxidación por la exposición tanto a radiación solar como UV, generando la incorporación de grupos funcionales capaces de producir interacciones con especies nitrogenadas iónicas como el NH_4^+ . Los resultados del estudio cinético de la adsorción de esta especie sobre la superficie de los MP oxidados indican que con el incremento del índice de carbonilo aumenta su capacidad de adsorción, la cual se hace máxima entre las 12 y 24 horas de contacto entre ambos en medio acuoso, llegando a persistir hasta 273,16 mg de la especie iónica (NH_4^+) asociada por gramo de MP por encima de las 72 horas. Estos resultados sugieren que ciertamente las partículas de MP pueden adsorber sobre su superficie especies nitrogenadas y al permanecer en el tiempo estas interacciones, pueden ser consideradas como vectores de transporte de las mismas dentro del ambiente, si se toman en cuenta sus posibilidades de desplazamiento, dadas por su baja densidad, lo que le permite ser movilizadas a través de cuerpos de agua y/o corrientes de aire.

La persistencia de este material puede generar su acumulación en ecosistemas, particularmente en cuerpos de agua, donde inicialmente se mantendrían en la superficie por su flotabilidad. Pudiendo favorecer la ocurrencia de problemas medioambientales como el proceso de eutrofización, debido a que los MP de ePS pueden desorber estas especies asociadas a estas partículas llegando a producir un aumento de la concentración de las mismas en los cuerpos de agua, la cual puede superar los límites máximos permitidos, condiciones bajo las cuales podríamos considerarlo como un contaminante dado que puede producir efectos adversos tanto para el medio ambiente como para nuestra salud.

CONCLUSIONES

Se demostró que los MP de ePS pueden sufrir procesos de fotooxidación tanto por radiación UV como por luz solar.

La espectroscopia FTIR confirma la degradación del ePS y la formación de distintos grupos carbonilo como cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos provoca la aparición de grupos carbonilo y derivados del mismo en la estructura química del material.

El índice de carbonilo calculado sugiere una relación directa entre el tiempo de exposición y la aparición de grupos carbonilo.

Se demostró que la incidencia constante de radiación UV oxida más rápidamente el ePS que la luz solar.

Los ensayos de adsorción realizados demostraron que los MP de ePS pueden adsorber contaminantes en su superficie aun sin oxidarse, debido a los anillos aromáticos presentes en su estructura. Sin embargo, los grupos carbonilos generados después de la oxidación aumentaron de forma significativa la capacidad de adsorción del ePS con respecto a los iones amonio, existiendo una relación directa entre el tiempo de exposición y la capacidad máxima de adsorción.

Los cambios morfológicos observados mediante microscopia óptica, confirman el envejecimiento de las muestras por los procesos de fotooxidación, con la formación de microgrietas y ruptura de las celdas superficiales del ePS, generando una mayor cantidad de sitios activos que promueven la adsorción de contaminantes.

Los cálculos computacionales soportan los resultados experimentales obtenidos. Las energías de interacción negativas indican que los sistemas ePS/NH₄⁺ son más estables que sus componentes por separado, y a su vez, los sistemas ePS_{OX}/NH₄⁺ son más estables, correspondiente con el incremento en la capacidad máxima de adsorción reportada experimentalmente.

Mediante esta investigación se demostró la capacidad de los MP derivados de ePS para adsorber NH₄⁺ en su superficie, convirtiéndose en un vector de transporte para este tipo de compuesto dentro del medio ambiente. Los MP de ePS son un material que

por sus características físicas pueden desplazarse tanto por cuerpos de agua como por corrientes de viento, llegando a ecosistemas que no han sido afectados por actividades antropogénicas y promover un incremento de las concentraciones de NH_4^+ , y de esta manera alterar la calidad del agua y afectar la salud ambiental y humana.

BIBLIOGRAFÍA

Abdurahman, A.; Cui, K.; Wu, J.; Li, S.; Gao, R.; Dai, J. y Zeng, F. 2020. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) on polystyrene microplastics in aquatic environments: Kinetic, isotherm and site energy distribution analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198: 110658.

Albert, L. A. 1997. Nitratos y nitritos. Introducción a la Toxicología ambiental”. Centro panamericano de ecología humana y salud. División de salud y ambiente. *Organización panamericana de la salud*. México. Pp, 471.

Alomar, C. y Deudero, S. 2017. Evidence of microplastic ingestion in the shark *Galeus melastomus* Rafinesque, 1810 in the continental shelf off the western Mediterranean Sea. *Environmental Pollution*, 223: 223-229.

Alomar, C.; Sureda, A.; Capó, X.; Guijarro, B.; Tejada, S. y Deudero, S. 2017. Microplastic ingestion by *Mullus surmuletus* Linnaeus, 1758 fish and its potential for causing oxidative stress. *Environmental Research*, 159: 135-142.

Álvarez, A. M. 2022. Determinación de contaminantes orgánicos en microplásticos.

Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. 2006. Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books, Sausalito, CA, USA, 162.

APHA, AWWA, WEF. 2018. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Vigésima tercera edición. American Public Health Association, American Water Works Association, *Water Environment Federation*.

Aragón Mora, D. 2023. Modificación superficial de materiales magnéticos para separación de microplásticos.

Aranda Cirerol, N. 2004 Eutrofización y calidad de aguas de una zona costera tropical. Trabajo de grado. Universidad de Barcelona, España.

Arráez, F.; Ávila, M.; Arnal, M.; y Muller, A. 2018. Estudio del efecto de aditivos pro-oxidantes “oxo” en el proceso abiótico de oxodegradación de películas de polipropileno y poliestireno de alto impacto. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 38: 31-42.

Auta, H.S.; Emenike, C.U. y Fauziah, S.H. 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International*, 102: 165-176.

Ávila, H., y de Jesús, F. E. 2018. Efecto de la temperatura sobre las propiedades

mecánicas y estructurales de elastómeros comerciales estimación de la degradación del polímero a largo plazo. Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica.

Badia Valiente, J. D., Gil Castell, O., Teruel-Juanes, R., y Ribes Greus, A. 2017. Durabilidad y degradación de plásticos: la falsa dicotomía del diseño para la sostenibilidad. Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de València, España.

Beltrán, M. y Marcilla, A. 2012. Tipos de plásticos. Aditivación y mezclado. Tecnología de polímeros. Trabajo de grado Universidad de Alicante, España.

Bo, X, y Xing, B. 2008. Mecanismos de adsorción de sustancias químicas orgánicas en nanotubos de carbono. *Ciencia Tecnología*, 42(24): 9005-9013.

Buteler, M. 2019. ¿Qué es la contaminación por plástico y por qué nos afecta a todos?: el problema del plástico. Desde la Patagonia. *Difundiendo saberes*, 16(28): 56-56.

Camargo, J.A. y Alonso, A. 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment International*, 32: 831-849.

Camargo, J.A. y Alonso, A. 2007. Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático *Ecosistemas*, 16(2): 1-13.

Cárdenas Calvachi, G. L., y Sánchez Ortiz, I. A. 2013. Nitrógeno en aguas residuales: orígenes, efectos y mecanismos de remoción para preservar el ambiente y la salud pública. *Universidad y Salud*, 15(1): 72-88.

Carpenter S. R.; Caraco, N. F.; Correll, D. L.; Howarth, R. W.; Sharpley, A. N. y Smith, V. H. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8: 559-568.

Carrasquero, F. L. 2014. Fundamentos de polímeros. Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. Universidad de los Andes, Venezuela.

Catarí, E., Vargas, F. R., y Angulo, B. C. 2024. Fotodegradación de microplásticos. *Ingeniería Química y Desarrollo*, 6(01): 03-19.

Crawford, C. y Quinn, B. 2017. *Microplastic Pollutants*. Amsterdam, Netherland. Elsevier.

Cuenca, A. 2016. *Problems of eutrophication of surface waters in relation to agricultura*. Trabajo de grado. Universidad pública en Valencia, España.

- Cuesta, S. y Meneses, L. 2020. La química computacional como herramienta para entender procesos químicos y bioquímicos a nivel molecular. *InfoANALÍTICA*, 8(1): 69-100.
- Chan, H. S. y Christelle, N. 2023. Variaciones en la distribución espacial de los desechos marinos de poliestireno expandido: ¿son asiáticos? ¿Cuáles son las costas más afectadas?. *Journal of Marine Pollution*, 45(2): 123-145.
- De Bellabarba, G. A. 2011. Contaminantes orgánicos persistentes: Que son y cómo afectan al medio ambiente y la salud. *Revista Venezolana de Endocrinología y Metabolismo*, 9(2): 34-36.
- Dean Williams. 2024. Interacciones moleculares Escuela de Química y Bioquímica, Georgia Tech, Atlanta, Georgia, USA
- Environmental Protection Agency (EPA). 2018. Advancing Sustainable Materials Management. *Fact Sheet*, 530: 18-004.
- Fombuena Borrás, V.; Fenollar Gimeno, O. y Montañés Muñoz, N. 2016. *Caracterización de materiales poliméricos*. Editorial Universitat Politècnica de Valencia, España.
- Fontal, B., Suárez, T., Reyes, M., Bellandi, F., Contreras, R., y Romero, I. 2005. El espectro electromagnético y sus aplicaciones. Escuela de la Ingeniería, 1, 24.
- Franco-Lespinasse, D.A. 2010. *Elaboración y evaluación de película estirable de polietileno oxo-biodegradable para uso manual*. Trabajo de grado. Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- Fred-Ahmadu, O.H.; Bhagwat, G.; Oluyoye, I.; Benson, N.U.; Ayejuyo, O.O. y Palanisami, T. 2020. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *Science of the Total Environment*, 706: 135978.
- Fries, E. y Zarfl, C. 2012. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to low and high density polyethylene (PE). *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4): 1296–1304.
- Galache Payá, M.P. 2012. Química Física Avanzada II. Guion Práctica 5: Comprobación de la ley de Lambert-Beer. Química Física Avanzada II.
- Gallego-Schmid, A.; Mendoza, J. M. F. y Azapagic, A. 2019. Environmental impacts of takeaway food containers. *Journal of Cleaner Production*, 211: 417-428.
- García Miranda, F. G., y Miranda Rosales, V. 2018. Eutrofización, una amenaza para el recurso hídrico.

- Gardette, J.-L.; Maillhot, B. y Lemaire, J. 1995. Photooxidation mechanisms of styrenic polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 48(3): 457-470.
- Gewert, B.; Plassmann, M.; Sandblom, O. y MacLeod, M. 2018. Fingerprinting of chemicals released from plastic polymers by UV-light. In *MICRO 2018. Fate and Impact of Microplastics: Knowledge, Actions and Solutions*, 174.
- González Bértoa, A. 2016. Enhebrando moléculas: estudio de las interacciones no covalentes en un pseudorrotaxano. Universidad de Coruña. Facultad de Ciencias. España.
- Hartmann, N.B.; Rist, S.; Bodin, J.; Jensen, L.H.; Schmidt, S.N.; Mayer, P. y Baun, A. 2017. Microplásticos como vectores de contaminantes ambientales: exploración de la sorción, desorción y transferencia a la biota. *Evaluación y gestión ambiental integrada*, 13(3): 488-493.
- Herrera Ulibarri, A.; Martínez Sánchez, I.; Rapp Cabrera, J.; Raymond, E. y Gómez, M. 2019. Microplastics: the invisible threat. *Frontiers in Marine Science*.
- Holmes, L.A.; Turner, A. y Thompson, R.C. 2012. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160(1): 42-48.
- Holmes, L.A.; Turner, A. y Thompson, R.C. 2014. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Marine Chemistry*, 167: 25- 32.
- Hüffer, T. y Hofmann, T. 2016. Sorción de compuestos orgánicos no polares por micropartículas de plástico en solución acuosa. *Contaminación Ambiental*, 214: 194-201.
- Imran, M.; Das, K.R. y Naik, M.M. 2019. Co-selection of multi -antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic. *Contaminated Environments*, 846-857.
- Jiménez-García, J. 2016. Evaluación de las interacciones entre el quitosano y el polietileno lineal de baja densidad funcionalizado y su modelaje molecular (modalidad: tesis de grado). Trabajo de grado como requisito para optar al título de licenciado en química. Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná, Venezuela.
- Karapanagioti, H.K. y Klontza, I. 2007. Investigating the properties of plastic resin pellets found in the coastal areas of Lesbos Island. *Global NEST Journal*, 9: 71-76.
- Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.A.; Roos, B.O.; Ryde, U.; Veryazov, V. y Sejjo, L. 2003. MOLCAS: A program package for computational chemistry. *Computational Materials Science*, 28: 222-239.

Klein S., Ken I., Eubeler J., y Knepper T. 2018. Análisis, presencia y degradación de microplásticos en el medio acuoso. *Environment*.

Kwon, G. y Saido, K. 2014. Distribución regional de análogos de estireno generados a partir de la degradación del poliestireno a lo largo de las costas del Océano Pacífico nororiental y Hawai. *Environmental Pollution*, 188: 45-49.

La Rubia-García M.D.; Pacheco-Reyes, R.; Castellón Morillas, M.C.; López-García, A.B.; Abril Garrido, I. y Navas-Martos, F.J. 2014. Estudio de la influencia de la exposición ultravioleta en el deterioro del polipropileno virgen y reciclado. Universidad de Jaén, España. Congreso Nacional del Medio Ambiente (CONAMA).

Lambert, S. y Wagner, M. 2016. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere*, 161: 510-517.

Lambert, S. y Wagner, M., 2016. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere*, 145: 265-268.

Lavie, E.; Morábito, A.; Salatino, S.; Bermejillo, A. y Filippini, M. 2010. Contaminación por fosfatos en el oasis bajo riego del río Mendoza. *Revista de divulgación científica de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 42: 169-184.

Lewars, E.G. y Lewars, E.G. 2016. An Outline of What Computational Chemistry Is All About. *Computational Chemistry Springer International Publishing*, 1-8.

Liu, G.; Zhu, Z.; Yang, Y.; Sun, Y.; Yu, F. y Mai, J. 2019. Comportamiento de sorción y mecanismo de químicos orgánicos hidrofílicos a microplásticos vírgenes y envejecidos en agua dulce y agua de mar. *Contaminación Ambiental*, 246: 26-33.

Liu, P.; Qian, L., Wang, H.; Zhan, X.; Lu, K.; Gu, C. y Gao, S. 2019. New insights into the aging behavior of microplastics accelerated by advanced oxidation processes. *Environmental Science Technology*, 53: 3579-3588.

Liu, P.; Zhan, X.; Wu, X.; Li, J.; Wang, H. y Gao, S. 2020. Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potencial risks. *Chemosphere*, 242: 125193.

López, C. M., y Canepa, J. R. L. 2013. Poliestireno expandido (EPS) y su problemática ambiental. *Emerging Trends in Education*, 19(36): 9.

Ma, J. C.; Dougherty, D. A. Chem. Rev. 1997, 97, 1303.

McQuarrie, D. 1986. Statical Mechanics. Harper & Row. New York. Estados Unidos de América

Mendoza Muñoz, N. 2018. Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos. Trabajo de grado. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Moreno, F.J.L.; García, D.R. y Antón, F.G.M. 2011. Introducción a la Fisicoquímica. Universidad de Valencia, Valencia.

Pastor, C., y Agulló, D. (2019). Presencia de microplásticos en agua y su potencial impacto en la salud pública. *Revista española de Salud Pública*, 93:1–2

Pinto, C.; Gamboa, A.; Gutiérrez, G. y Medina, L. 2021. Determinación del contenido y caracterización de plásticos de diferentes tamaños en sedimentos playeros recolectados al este de la comunidad el peñón, Cumaná, estado Sucre. *Congreso Internacional de Biodiversidad*.

Plastics Europe. 2015. Plastics - the facts 2015. *Plastics*, 1-30.

Pons, J.A.M. 2012. Los plásticos, materiales de nuestro tiempo. *Enseñanza y divulgación*, 293.

Ramos, A.; Del Pino Sans, J.; Romero Martínez, M.A.; Díaz Plaza, M.J.; Frejo Moya, M.T. y Moyano-Cires Ivanoff, P.V. 2021. Guía de Prácticas de Laboratorio y seminarios de Toxicología Veterinaria. Universidad complutense, Madrid, España.

Rochman, C.M.; Hentschel, B.T. y Teh, S.J. 2014. Long-term sorption of metals is similar among plastic types: implications for plastic debris in aquatic environments. *Public Library of Science*, 9(8): 54-33.

Rubín, A. y Zucker, I. 2022. Interacciones de microplásticos y compuestos orgánicos en ambientes acuáticos: un estudio de caso de toxicidad articular aumentada. *Chemosphere*, 289: 133212.

Ruiz Molina, S. 2024. Determinación de los productos de termodegradación de plásticos empleados en envases alimentarios. Trabajo de grado. Universidad de Jaen, España.

Rummel, D. 2019. Efectos de los lixiviados de microplásticos expuestos a rayos ultravioleta en bioensayos basados en células. *Ciencia Tecnología*, 53(15): 9214-9223.

San Andrés, M.; de la Roja, J.M.; Chercoles, R.; Gómez, M. y Baonza, V.G. 2010. Envejecimiento con radiación UV de una variedad de cartón pluma neutro: Estudio de su evolución cromática y composición. *Óptica pura y aplicada*, 43(4): 219-227.

Schmidt, P.N.S.; Voorwald, H.J.C. y Silveira, J.L. 2011. Flexural test on recycled polystyrene. *Procedia Engineering*, 10: 930-935.

Segura, D.; Noguez, R. y Espín, G. 2007. Contaminación ambiental y bacterias

productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología*, 14(3): 361-372.

Share, N.B.; Salehabadi, H.; Zeidabadi, F.; Souri, E. y Amanlou, M. 2018. Study of urease inhibitory activity by medicinal plants extract based on new catalyst for Berthelot reaction and Taguchi experimental design. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15: 547-554.

Shen, X.C.; Li, D.C.; Sima, X.F.; Cheng, H.Y. y Jiang, H. 2018. The effects of environmental conditions on the enrichment of antibiotics on microplastics in simulated natural water column. *Environment Research*, 166: 377-383.

Shevtsova, G. 1995. Química supramolecular. parte 1. *Revista de Química*, 9(1): 17-28.

Solomando, R.; Revelles, H.; Alomar, J.; Oliver-Tomás, F. y Deudero, A. 2022. Ingestión y caracterización de residuos plásticos por la tortuga boba, *Caretta caretta*, en las Islas Baleares. *Marine Pollution Bulletin*, 175: 113247.

Stockholm at 10: Chemical Challenges, Sustainable Solutions. Fifth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention. 2011. Geneva, Switzerland.

Ulrich, H. 1982. Introduction to Industrial Polymers. Hanser Publishers, München, Alemania.

Valdés Díez, L., González García, Á. I., Rodríguez Párraga, M. E., Rodríguez Villar, O., y Sijó Yero, M. 1997. Variantes del método de Berthelot. *Revista Cubana de Farmacia*, 31(2), 96-101.

Velzeboer, I.; Kwadijk, C. y Koelmans, A. 2014. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental Science Technology*, 48: 4869-4876.

Wade, L.G. 2012. Química Orgánica. Séptima Edición. Editorial Pearson.

Wang, F.; Wang, F. y Zeng, E.Y. 2018. Chapter 7 - sorption of toxic chemicals on microplastics. In: Zeng, E.Y. (Ed.), *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*. Elsevier, 225-247.

Wang, W. y Wang, J. 2018. Different partition of polycyclic aromatic hydrocarbon on environmental particulates in freshwater: microplastics in comparison to natural sediment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 648-655.

Yousif, E. y Haddad, R. 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2: 398.

Yousif, E.; Salimon, J. y Salih, N. 2011. Photostability of poly (vinyl chloride) VDM Verlag: Dr. Muller publisher.

Yu, X.; Ladewig, S.; Bao, S.; Toline, C.A.; Whitmire, S. y Chow, A.T. 2019. Sorption of contaminants onto microplastics: A review of the state-of-the-science. *Science of The Total Environment*, 690: 995-1006.

Zhang, Z.; Liu, W.; Gao, Q.; Huang, F. Kang, Y.; Pan, Y.; Lou, G.; Zhou, X.; Fan, L.; Wang, A. y Gao, S.H. 2023. Microplastics extraction from wastewater treatment plants: two-steo digestion pre-treatment and application. *Water Research*, 230: 119569.

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Estudio del papel de los microplásticos de poliestireno expandido (ePS) como vectores de transporte de compuestos nitrogenados en el proceso de eutrofización
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código ORCID / e-mail	
Salazar Rodríguez Oscar David	ORCID	
	e-mail	Salazaroscardavid00@gmail.com
	e-mail	
	ORCID	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

microplásticos
compuestos nitrogenados
poliestireno
interacciones
contaminación
vectores de transporte

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Área o Línea de investigación:

Área	Subáreas
Ciencias	Química
Línea de Investigación: Polímeros	

Resumen (abstract):

Resumen

Este trabajo se enfoca en el estudio de las interacciones entre microplásticos de poliestireno expandido (ePS) y contaminantes nitrogenados, particularmente el ion amonio (NH_4^+), en ambientes acuáticos propensos a eutrofización. Para ello se realizaron procesos de oxidación y envejecimiento de MP de ePS mediante exposición a radiación ultravioleta (UV) y luz solar, con la finalidad de evaluar los cambios físicos, químicos y morfológicos sobre el ePS y su posible acción como vector de transporte para contaminantes nitrogenados en cuerpos de agua. Para llevar a cabo este estudio el ePS fue sometido a un proceso controlado de oxidación mediante radiación UV y luz solar, con tiempos de exposición de 5, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 días. La caracterización química del ePS antes y después de la oxidación se realizó mediante espectroscopia FTIR, donde los resultados obtenidos demostraron la aparición de nuevas bandas en los espectros correspondiente a varios derivados de grupos carbonilo como cetonas alifáticas, aldehídos conjugados, ácidos carboxílicos, cetonas saturadas y ácidos carboxílicos conjugados. Además, se calculó el índice de carbonilo (*IC*) como una medida cuantitativa referencial de la oxidación. También, se evaluó la capacidad de adsorción de NH_4^+ mediante ensayos de cinética de adsorción. Sabiendo que el volumen y área superficial de los MP son factores fundamentales para los procesos de adsorción, se realizaron estudios morfológicos empleando microscopia óptica, donde se observó como la superficie de los MP, se envejecía, provocando microgrietas y la ruptura de las celdas características del ePS. Finalmente, se realizaron simulaciones de química computacional para modelar las posibles interacciones moleculares entre el PS oxidado y el ion NH_4^+ . Los resultados demostraron que la oxidación del ePS provoca un aumento significativo en la capacidad de adsorción de NH_4^+ , en el caso del ePS sin oxidar, la adsorción fue de 19,35 mg/g; sin embargo, las muestras oxidadas presentaron un incremento notable en la capacidad de adsorción, alcanzando valores máximos de 273,16 mg/g después de 90 días de exposición al sol. El análisis FTIR mostró la aparición de bandas de carbonilo entre los 1750

cm^{-1} y 1680 cm^{-1} , indicando la formación de grupos carbonilo de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Estos grupos facilitaron interacciones electrostáticas con el ion NH_4^+ y su retención en la superficie del MP. La capacidad que poseen los MP de ePS de adsorber NH_4^+ los convierten en un vector de transporte para este tipo de compuestos pudiendo desplazarse de un lugar contaminado a otro libre de actividades antropogénicas y así, promover el incremento de esta especie causante de los procesos de eutrofización.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código ORCID / e-mail										
Rojas de Gascue Blanca Hortensia	ROL										
		CA		AS		TU	X	JU			
	ORCID	0000-0002-6053-7665									
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com									
	e-mail										
Lezama García Jesús Antonio	ROL										
		CA		AS		TU	X	JU			
	ORCID	0000-0003-1439-711X									
	e-mail	jlezgar@gmail.com									
	e-mail	jlezgar@udo.edu.ve									
Fermin Ivis Mariana	ROL										
		CA		AS		TU		JU	X		
	ORCID	0000-0002-5255-6276									
	e-mail	ivismarina@gmail.com									
	e-mail										
Benítez José Luis	ROL										
		CA		AS		TU		JU	X		
	ORCID										
	e-mail	benitezudo@gmail.com									
	e-mail										

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2025	03	13

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo
NSUTTG_SROD2025

Alcance:

Espacial: UNIVERSAL

Temporal: INTEMPORAL

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en química

Nivel Asociado con el Trabajo:

Licenciatura

Área de Estudio:

Ciencias

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

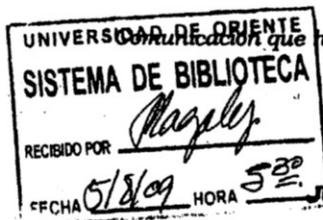
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUAPEL
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Concejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Concejo Universitario, para su autorización”.

Oscar Salazar.

AUTOR

Blanca Rojas de Gdsane

TUTOR