



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

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MICROPLÁSTICOS (MP) Y
SUSTANCIAS BIOACUMULATIVAS, PERSISTENTES Y TÓXICAS (SBPT)
(Modalidad: Tesis de grado)

ALEJANDRO MANUEL MATERANO FRANCISCO

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

CUMANÁ, 2023



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

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MICROPLÁSTICOS (MP) Y
SUSTANCIAS BIOACUMULATIVAS, PERSISTENTES Y TÓXICAS (SBPT)

ALEJANDRO MANUEL MATERANO FRANCISCO

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

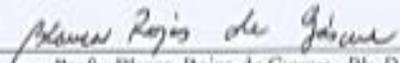
CUMANÁ, 2023

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MICROPLÁSTICOS (MP) Y
SUSTANCIAS BIOACUMULATIVAS, PERSISTENTES Y TÓXICAS (SBPT)

APROBADO POR:



Prof. Jesús A. Echevarría G., Ph. D.
Asesor



Prof. Blanca Rojas de Guzmán, Ph. D.
Co-Asesora



Prof. Rita Tenán, Ph. D.
Jurado principal



Prof. Arnaldo Rodríguez, Ph. D.
Jurado principal

DEDICATORIA

A:

Dios y a la Virgen Del Valle por guiar cada uno de mis pasos durante todo este proceso, por mostrarme las oportunidades y permitirme seguir adelante a pesar de las adversidades.

Mis padres, Laurinda Concepción Francisco Matías y Tulio José Materano Rodríguez, por su apoyo en cada decisión tomada, por sus consejos en los momentos difíciles, por su comprensión y entrega durante toda la carrera. Por ser mis pilares y motivos de orgullo en cada día. Les agradezco eternamente todos los sacrificios que hicieron para llevarme hasta aquí.

Mis hermanos, Jhonny Neto y Yulianny Materano, quienes siempre estuvieron al pendiente de mis pasos y me brindaron su ayuda en cada momento.

Mis tías María Carramao, Cesaltina Matías, Lolimar Carramao y Anabella Carramao, quienes siempre estuvieron al pendiente de mi carrera y del proceso que me tocó transitar para culminar mis metas.

Mis primos, Mariana Carramao, Gabriel de la Fuente y Alejandra Matías, quienes a pesar de la distancia, me brindaron su apoyo en este proceso.

Mis sobrinos(as), madrinas, demás familiares y amigos que me brindaron su apoyo para cumplir este proceso.

Mis mejores amigos de la universidad, María Laura Carpintero Yegrez, Valentín José Brito Salazar, Sofía Elizabeth Hernández Durrego y David Alejandro Lemus Pérez, con quienes afronté muy buenos momentos, pero también tiempos difíciles. Con los que aprendí a valorar el sentido de la amistad y que con firmeza y constancia se pueden alcanzar las metas rápidamente.

AGRADECIMIENTOS

A:

El Dr. Jesús Lezama por todos y cada uno de sus conocimientos impartidos como profesor durante la carrera y como tutor académico en esta última etapa. Por cada uno de sus consejos y correcciones tanto a nivel académico como personal. Por su esmero y dedicación en la formación de nuevos químicos, estándole eternamente agradecido.

La Dra. Blanca Rojas de Gascue, por su ardua labor durante estos últimos tres años. Por todos sus conocimientos y enseñanzas inculcadas, por su dedicación e ímpetu necesaria para alcanzar el cumplimiento de cada uno de los objetivos propuesto en cada actividad abordada. Por sus consejos a nivel personal y por todo el cariño brindado.

La Universidad de Oriente (UDO), la Casa Más Alta del oriente venezolano, por recibirme y formarme como profesional en el área de química.

El Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” (IIBCAUDO), por permitirme desarrollar mi trabajo de grado en el área de polímeros y en química computacional.

La Universidad Politécnica Territorial del Oeste del Estado Sucre Clodosbaldo Russian (UPTOSCR), por su apoyo en los últimos semestres de la carrera.

La Dra. Adriana Gamboa (UPTOS) y al Dr. Luis Medina (*Stony Brook University*), por su apoyo en el desarrollo y ejecución del muestreo contemplado en este trabajo de grado.

Todos los profesores que formaron parte de mi crecimiento académico. En especial a los profesores Daniel Loroño, William Henríquez, Rita Tenía, Yarima Alfonso, Albertina Ferreira, Yvanovys Dasilva, Fernando Mago, Sheyla Aranda y Carlos Carpintero.

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA _____	II
AGRADECIMIENTOS _____	III
ÍNDICE _____	IV
LISTA DE TABLAS _____	VI
LISTA DE FIGURAS _____	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS _____	X
RESUMEN _____	XI
INTRODUCCIÓN _____	1
Contaminación por plásticos _____	1
Termoplásticos _____	1
Fotooxidación de poliolefinas _____	4
Microplásticos como vectores de contaminación. interacciones microplástico- contaminante _____	5
Sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas _____	7
Interacciones Microplásticos-Fármacos _____	9
Química computacional _____	10
Métodos computacionales _____	11
Teoría del funcional de la densidad _____	12
METODOLOGÍA _____	17
Muestreo y recolección de microplásticos _____	17
Tratamientos de las muestras _____	18
Caracterización de los microplásticos _____	18
Microscopía óptica _____	18

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier _____	19
Fotooxidación de microplásticos de polietileno de alta densidad y polipropileno _____	20
Evaluación de los sistemas microplástico-fármaco _____	21
Modelaje computacional de los sistemas microplástico-fármaco _____	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	24
Análisis de los microplásticos provenientes del sector playa blanca, mochima, estado sucre, venezuela _____	24
Análisis morfológico mediante microscopia óptica de las muestras recolectadas _____	24
Fotooxidación de microplásticos _____	33
Fotooxidación de polipropileno _____	33
Fotooxidación de polietileno de alta densidad _____	39
Estudio de los sistemas microplástico-sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas _____	41
Interacciones Microplástico-Fármaco: Análisis espectroscópico _____	47
Modelaje molecular de los sistemas microplásticos-fármacos _____	58
CONCLUSIONES _____	76
RECOMENDACIONES _____	77
BIBLIOGRAFÍA _____	78
APÉNDICE _____	75
METADATOS _____	B

APÉNDICES

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1 Componentes de los sistemas Microplásticos-Fármacos.....	22
2 Asignaciones de las señales de absorción correspondientes al polipropileno oxidado.....	28
3 Asignaciones de las bandas de absorción correspondiente al poliestireno.....	29
4 Asignaciones de las bandas de absorción correspondiente al poli(etilen-vinil acetato).....	30
5 Índice de carbonilo de los microplásticos de polipropileno fotooxidados.....	37
6 Índice de carbonilo de los microplásticos de PP fotooxidados recolectados en el sector de playa Blanca.....	38
7 Asignaciones de las señales del espectro FTIR de la ampicilina.....	43
8 Asignaciones de las bandas del espectro FTIR del diclofenac sódico.....	45
9 Asignaciones de las bandas en el espectro FTIR del ketoprofeno.....	46
10 Asignación de las bandas de absorción de los grupos funcionales polares de los productos fotooxidativos del PP obtenidos experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	60
11 Asignación de las bandas de absorción en el IR de la ampicilina (F ₁) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	61
12 Asignación de las bandas de absorción en el IR del dilofenaco (F ₂) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	61
13 Asignación de las bandas de absorción en el IR del ketoprofeno (F ₃) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	62
14 Frecuencias vibracionales calculadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los grupos –OH en los sistemas MP-SBPT.....	63
15 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 gaseosa.....	65
16 Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase gaseosa.....	66
17 Cargas NBO en el sistema PPox(ácido carboxílico)-F ₁ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	68
18 Cargas NBO en el sistema PPox(ácido carboxílico)-F ₂ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	70
19 Cargas NBO en el sistema PPox(ácido carboxílico)-F ₃ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).....	70
20 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.....	71
21 Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa.....	71
22 Distancia interatómica de los enlaces de hidrógeno calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase gaseosa y en fase acuosa.....	73
23 Cargas NBO en los sistemas PPox(aldehído)-F calculados al nivel DFT-B3LYP/6-	

31++G(d,p) en fase acuosa.....	74
24 Energías libres de Gibbs de los sistemas PPox-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K.....	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1 Polímeros termoplásticos comúnmente usados en la producción industrial.....	2
2 Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de polipropileno.....	5
3 Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de polietileno.....	5
4 Interacciones químicas propuestas entre MP y SBPT.....	6
5 Esquema de los procesos de sorción entre MP-Contaminante.....	6
6 Estructura química de algunos medicamentos detectados en el ambiente.....	8
7 Interacciones intermoleculares tipo enlaces de hidrógeno propuestas para un sistema de PPoxidado con ampicilina.....	10
8 Estructuras optimizadas para las conformaciones más estables de las interacciones entre MP de PE y pesticidas.....	16
9 Esquema de muestreo y recolección de MP en el sector de playa Blanca, en la localidad de Mochima, estado Sucre, Venezuela.....	17
10 Microscopio óptico marca Olympus, modelo BX50.....	19
11 Equipo FTIR, modelo Frontier, con dispositivo ATR (reflectancia total atenuada) integrado.....	19
12 Esquema del montaje para el análisis de los sistemas MP-Fármaco.....	21
13 Micrografías obtenidas por microscopía óptica de: a) MP-1 y b) MP-2.....	25
14 Micrografías obtenidas por microscopía óptica de los fragmentos plásticos recolectados.....	26
15 Espectros FTIR de los fragmentos de plástico.....	27
16 Espectro FITR de: a) MP-1 y b) poliestireno (PS).....	28
17 Espectros FTIR del MP-2.....	30
18 Distribución del tipo de polímero identificado en los MP recolectados en el sector playa Blanca.....	31
19 Micrografía obtenida mediante microscopía óptica del MP-2.....	32
20 Espectro FTIR obtenido para la impureza removida.....	33
21 Mecanismo de fotooxidación del PP.....	34
22 Espectro FTIR en la región entre 1900 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} de los MP-PPox.....	36
23 Micrografías obtenidas por microscopía óptica de MP de PP: a) sin oxidar y b) oxidados por 75 días.....	37
24 Espectros FTIR de los MP de PEAD a diferentes tiempos de fotooxidación...	40
25 Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de PE.....	41
26 Espectro FTIR de la ampicilina.....	43
27 Espectro FTIR del diclofenac sódico.....	44
28 Espectro FTIR del ketoprofeno.....	46
29 Espectros FTIR del sistema PP-F ₁	48
30 Espectros FTIR del sistema PP-F ₁ antes y después del lavado.....	48
31 Espectros FTIR del sistema PP-F ₂	49
32 Espectros FTIR de los sistemas PP-F ₂ antes y después lavado.....	50

33	Espectros FTIR del sistema PP-F ₃	51
34	Espectros FTIR del sistema PP-F ₃ antes y después del lavado.....	51
35	Espectros FTIR del sistema PPox-F ₁	52
36	Espectros IR del sistema PPox-F ₁ antes y después del lavado con agua desionizada.....	53
37	Espectros FTIR del sistema PPox-F ₂	54
38	Espectros FTIR del sistema PPox-F ₂ antes y después del lavado.....	54
39	Espectro FTIR en la región comprendida entre 1300 cm ⁻¹ y 700 cm ⁻¹ del sistema PPox-F ₂ : a) antes y b) después del lavado.....	55
40	Espectros FTIR del sistema PPox-F ₃	56
41	Espectros FTIR del sistema PPox-F ₃ antes y después del lavado.....	56
42	Espectro FTIR en la región comprendida entre 1300 cm ⁻¹ y 700 cm ⁻¹ del sistema PPox-F ₃ : a) antes y b) después del lavado.....	57
43	Estructuras optimizadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los dímeros..	59
44	Estructuras optimizadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los fármacos	59
45	Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPox-F ₁	64
46	Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPox-F ₂	64
47	Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPox-F ₃	65
48	Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema PPox _{(ácido carboxílico)-} F ₁	67
49	Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema PPox _{(ácido carboxílico)-} F ₂	69
50	Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema PPox _{(ácido carboxílico)-} F ₃	69

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR: Reflectancia total atenuada, por sus siglas en inglés.
DFT: Teoría del funcional de la densidad, por sus siglas en inglés.
EVA: Poli(etilen-vinil acetato).
FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, por sus siglas en inglés.
IC: Índice de carbonilo.
IR: Infrarrojo.
MAP: Macroplásticos.
MO: Microscopia óptica.
MP: Microplásticos.
NP: Nanoplásticos.
PE: Polietileno.
PEAD: Polietileno de alta densidad.
PP: Polipropileno.
PPox: Polipropileno oxidado.
PS: Poliestireno.
RMN: Resonancia Magnética Nuclear.
SBPT: Sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas.
UV: Ultravioleta.
UV-Vis: Ultravioleta-visible.

RESUMEN

Se realizó un muestreo en la zona de playa Blanca en la localidad de Mochima, en el estado Sucre, Venezuela, mediante el cual se pudieron recolectar fragmentos de plástico de distinta naturaleza, siendo mayoritario las muestras de polipropileno (PP), con tamaños comprendidos entre 1 μm y 5 mm, lo que permitió clasificarlos como microplásticos (MP). En el análisis por espectroscopia FTIR de las muestras recolectadas, no se detectó la presencia de contaminantes asociados a estos MP, sin embargo, se determinó la presencia de grupos polares de tipo C=O, COOH e OH en la cadena polimérica, lo que sugiere que las mismas sufrieron procesos fotooxidativos. En este sentido, se llevaron a cabo tratamientos de fotooxidación de MP de PP de origen comercial, desde 5 días hasta un tiempo máximo de 75 días, los valores calculados del índice de carbonilo (IC), comprendidos entre 0,79 y 1,55; indican una relación entre el grado de oxidación de los MP y el tiempo de exposición a la fuente de radiación. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la presencia de estos grupos funcionales en los MP de polipropileno oxidado (PPox) sobre los procesos de adsorción de SBPT bajo condiciones controladas. Los resultados obtenidos de los análisis FTIR para los sistemas PPox y tres diferentes tipos de fármacos (antibióticos, antiinflamatorios y analgésicos), PPox-ampicilina, PPox-diclofenac sódico y PPox-ketoprofeno, indican la formación de interacciones electrostáticas de tipo enlace de hidrógeno, evidenciadas por los desplazamientos de los máximos de absorción a números de ondas inferiores de las señales ubicadas en la región comprendida entre 3600 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} correspondiente a los movimientos de estiramiento de los grupos O-H. Mediante el modelaje computacional, usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el conjunto funcional-base B3LYP/6-31++G(d,p), y el concepto de la supermolécula, fueron evaluadas las posibles interacciones planteadas en los sistemas MP:Fármaco, para un total de nueve conformaciones de acuerdo con los diferentes subproductos de la fotooxidación de los MP de PP. Los valores calculados de $\Delta H_{\text{INTERACCIÓN}}$ soportan la evidencia experimental de la formación de interacciones favorables entre los componentes de los sistemas estudiados, donde la presencia de los grupos funcionales en los MP productos de la fotooxidación favorecen la asociación química con los fármacos. De igual forma, los resultados obtenidos demuestran que sin importar el componente oxidado del PPox se obtienen sistemas energéticamente favorecidos, tanto en fase gaseosa como en fase acuosa. Además, los cálculos computacionales refuerzan la posibilidad de la ocurrencia de las interacciones significativas que conducen a la formación de los sistemas asociados MP-SBPT, favoreciéndose los casos en los que intervengan favorablemente los grupos funcionales polares, productos de la fotooxidación del polímero y los grupos presentes en las SBPT, de acuerdo con su composición química.

INTRODUCCIÓN

Contaminación por plásticos

Los plásticos son materiales sintéticos cuyo componente principal son los polímeros; éstos son ampliamente utilizados en las industrias y en la vida cotidiana por sus múltiples aplicaciones, en general tardan alrededor de 180 años en degradarse y, en consecuencia, se constituyen durante mucho tiempo como residuos en el ambiente (López *et al.*, 2020). Los bajos costos de producción de nuevos plásticos y la manera en que la sociedad los ha convertido en un producto de un solo uso, son algunas de las razones por las que más del 75 % del plástico fabricado hasta ahora ya se ha convertido en desechos presentes en el ambiente, de los cuales, más del 50 % se encuentra representado por los productos derivados de polímeros termoplásticos (Elhacham *et al.*, 2020).

Termoplásticos

Los termoplásticos constituyen una familia de polímeros (lineales o ramificados), que se caracterizan porque los productos derivados de los mismos pueden fundirse cuando se calientan y endurecerse cuando se enfrían en forma reversible, lo que los hace materiales reciclables, es decir, que pueden recalentarse, moldearse y enfriarse varias veces, (Steilmann, 2020).

En general, los materiales termoplásticos presentan un buen conjunto de propiedades mecánicas, son fáciles de procesar y son bastante económicos. Su principal desventaja radica en que no tienen aplicaciones a elevadas temperaturas, ya que por encima de la temperatura de transición vítrea (transición de un estado vítreo/duro a un estado blando) (T_g) comienzan a reblandecerse, con la consiguiente pérdida de las propiedades mecánicas (Beltrán y Marcilla, 2011).

Los polímeros termoplásticos, más frecuentemente usados son polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), y poli(cloruro de vinilo) (PVC) (figura 1)

directo o como precursores de otros productos como las fibras sintéticas, los pellets industriales y las microperlas agregadas a los productos cosméticos (Ríos *et al.*, 2020).

En contraparte, los MP secundarios son el resultado de la fragmentación y la degradación de los macropásticos. El primero de estos procesos ocurre principalmente por la acción mecánica de las olas, vientos, mareas y fricción con la arena. La degradación implica la disminución de su masa molar mediante diferentes mecanismos, como biodegradación, fotooxidación, degradación termo-oxidativa, degradación térmica e hidrólisis, entre otros (Aguilar *et al.*, 2022).

Debido al deterioro continuo de los plásticos, existe una enorme variedad de tamaños, formas, colores y tipos de polímeros entre los MP secundarios, principalmente representados por microfibras sintéticas o fragmentos con formas irregulares (Frías y Nash, 2019).

Además, la presencia y predominancia de los MP en el océano, frente a otros residuos como los derivados de la madera, papeles o cartón, refleja la excepcional durabilidad y persistencia de estos materiales en el ambiente (Mishra *et al.*, 2020).

Cabe destacar, que la contaminación por plásticos se ha introducido en la cadena alimenticia marina, afectando considerablemente la productividad de algunos ecosistemas importantes en el planeta. En este sentido, se han encontrado fragmentos de plásticos en el interior de animales y en varios compartimientos ambientales (Fred *et al.*, 2020).

Este efecto es tan significativo que, si en la actualidad todas las fuentes de estos contaminantes se detuviesen, la cantidad de MP en los océanos presentes hasta ahora se duplicaría durante las próximas 3 décadas, y en el peor de los casos las proyecciones indican que pudiese llegar a ser 50 veces mayor para finales de este siglo (González-Fernández *et al.*, 2021).

Fotooxidación de poliolefinas

Uno de los procesos más importantes para generar MP secundarios es la fotooxidación. Las poliolefinas, extensamente usadas en la fabricación de productos plásticos, son las que tienden a sufrir procesos de fotooxidación en el medio ambiente una vez que el producto luego de cumplir sus funciones es desechado de forma inadecuada (García Montelongo *et al.*, 2014). Todos los polímeros orgánicos no estabilizados son degradados por exposición a la luz solar y en presencia de oxígeno; sin embargo, la reacción fotooxidativa depende fuertemente de la naturaleza química del polímero, variando el tiempo de oxidación desde unos pocos meses para el polipropileno (PP), hasta inclusive algunos años para el polietilentereftalato (PET) (Macêdo *et al.*, 2006).

Durante el proceso oxidativo ocurren muchos cambios físicos y químicos en el material, que incluyen decoloración, fisuramiento, pérdida de brillo y de resistencia mecánica, entre otros. Todos estos fenómenos están casi siempre asociados con procesos de escisión de las cadenas poliméricas (Macêdo *et al.*, 2006). Algunas investigaciones de fotooxidación de polímeros utilizan medios simulados para evaluar las condiciones a las que se encuentran sometidos los plásticos una vez se presentan en el ambiente, tomando en consideración variables como la temperatura (T), la intensidad de la luz ultravioleta y los ciclos térmicos (Luckachan y Pillai, 2011). Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción para comprender como ocurren las rupturas en los enlaces de la cadena de los polímeros más comercializados, como el PP (figura 2) y PE (figura 3), (Abrusci *et al.*, 2013).

Se sabe que tanto el PE como el PP no absorben radiación UV hasta valores superiores a 250 nm. Sin embargo, la radiación solar que alcanza la superficie terrestre tiene una longitud de onda superior a los 290 nm, permitiendo la ocurrencia de la fotooxidación de este tipo de polímeros atribuible a la absorción de radiación UV por presencia de impurezas cromóforas, como residuos de catalizadores e hidroperóxidos generados durante el procesamiento del material, entre otras (Tofa *et al.*, 2018). La absorción de la radiación UV por parte de los grupos cromóforos inicia una serie de reacciones químicas

fotooxidativas, que generan grupos químicos como carbonilos e hidroperóxidos, y favorecen las reacciones de escisión de la cadena polimérica (Tsuji *et al.*, 2006).

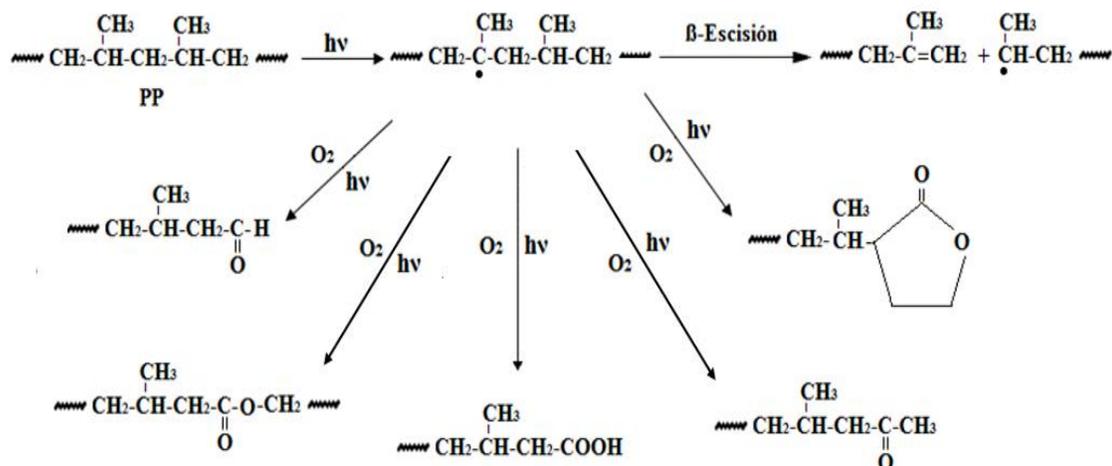


Figura 2. Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de polipropileno (Macêdo *et al.*, 2006).

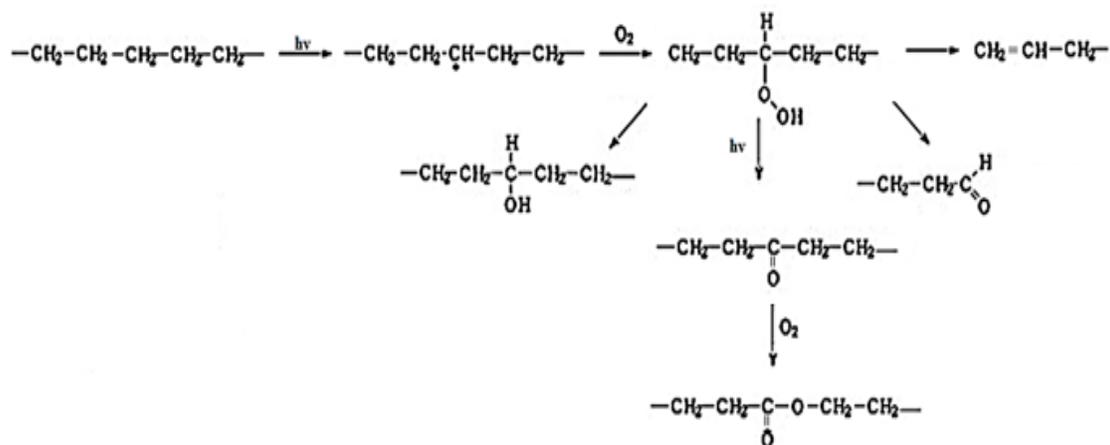


Figura 3. Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de polietileno (Macêdo *et al.*, 2006).

Microplásticos como vectores de contaminación. interacciones microplástico-contaminante

Se ha comprobado que los MP pueden interactuar fácilmente con sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas (SBPT) por medio de interacciones químicas (Choy *et al.*, 2019), sirviendo de vectores de contaminación a través del ambiente

(Zhang *et al.*, 2020) (figura 4).

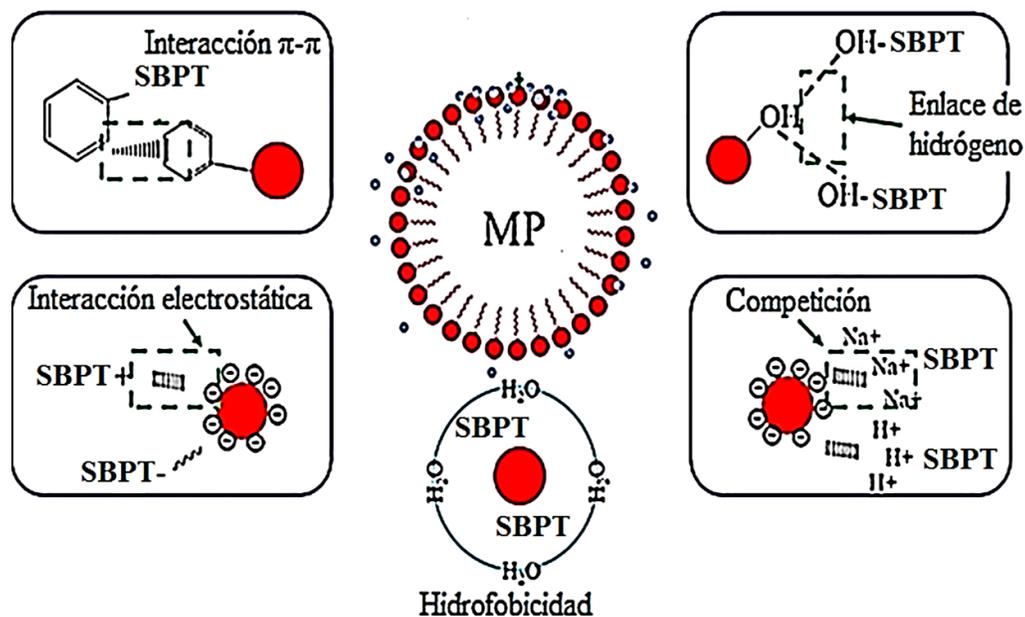


Figura 4. Interacciones químicas propuestas entre MP y SBPT.

La asociación de ambos contaminantes se puede generar a través de dos procesos con características generales diferentes: la adsorción y la absorción (figura 5).

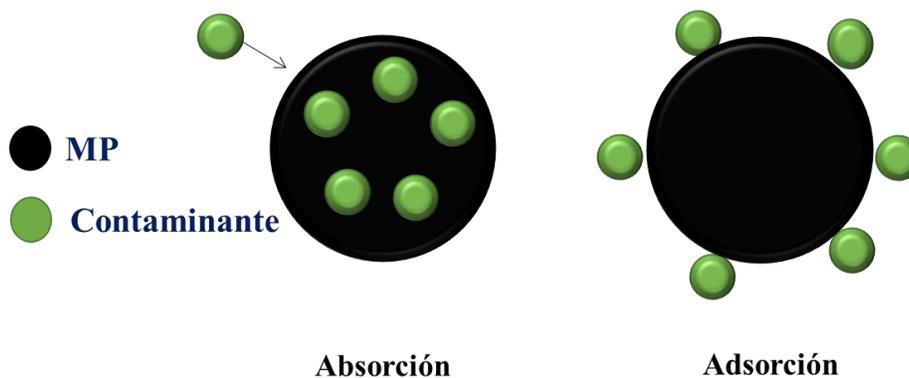


Figura 5. Esquema de los procesos de sorción entre MP-Contaminante.

La ocurrencia de uno u otro tipo de proceso, estará influenciado por diversos factores, como la naturaleza del polímero, el grado de oxidación del plástico, el tamaño del fragmento (Zou *et al.*, 2020), las interacciones MP-SBPT más favorables (tomando en

cuenta la hidrofobicidad, las interacciones electrostáticas y el tipo de enlace), y las condiciones del medio circundante (actividad biológica, salinidad, pH y temperatura) (Ory *et al.*, 2018).

A pesar de que existen varias investigaciones en curso, los efectos nocivos de la contaminación por MP son poco conocidas e inciertas (Li *et al.*, 2021), sin embargo, se han podido establecer procesos de adsorción MP-contaminante, tomando en cuenta las variables predichas (Mendoza, 2018). Muy recientemente, algunos autores han reportado las capacidades de adsorción de fármacos y pesticidas (considerados SBPT) en MP, tomando en consideración diferentes tipos de plásticos y de contaminantes, bajo condiciones de trabajo que simulen el medio marino, que es donde se asume ocurre el proceso de asociación química en el ambiente.

Sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas

Las SBPT, son una serie de contaminantes emergentes de distinto origen y composición química, su presencia en el medio ambiente no es nueva, pero se ha incrementado la preocupación por las posibles consecuencias de las mismas en la población (Viloria-Soto y Madera-López, 2020).

Existen varios tipos de SBPT, con diferentes propiedades físicas y químicas, entre los que se pueden encontrar pesticidas, medicamentos, productos químicos industriales (aceites, fertilizantes, aditivos) y contaminantes particulares como los MP (García, 2020).

Sin embargo, la contaminación por fármacos ha cobrado interés actualmente, ya que está relacionada fundamentalmente con el consumo y la excreción de los fármacos que son de uso frecuente en la población, y por otra parte, la eliminación de fármacos caducados o no consumidos (Moreno-Ortíz *et al.*, 2013).

Fármacos como agentes contaminantes

Se ha reportado que la vertiente de los medicamentos en los cuerpos de agua no sólo provienen de aguas residuales que transportan las excretas de las personas y pacientes que los hayan utilizados, sino también de los desechos industriales, de animales y por la eliminación inapropiada (Agirrezabala *et al.*, 2016).

Los productos farmacéuticos hasta hace unas décadas no eran considerados contaminantes ambientales, dado que se desconocía su acumulación o la de sus productos de transformación (metabolitos) en suelos, aguas, aire, tejidos vegetales y tejidos animales; sin embargo, en algunos países ya se han empezado a cuantificar en aguas para determinar su ecotoxicidad. Entre los medicamentos que se han medido en aguas se encuentran algunos de venta libre y otros de venta bajo receta médica, entre ellos antibióticos como tetraciclina, ampicilina y aminoglicósidos, antiinflamatorios y analgésicos como el diclofenaco, ketoprofeno y la aspirina, y antihipertensivos como el atenolol o el propanolol (Moció, 2017) (figura 6).

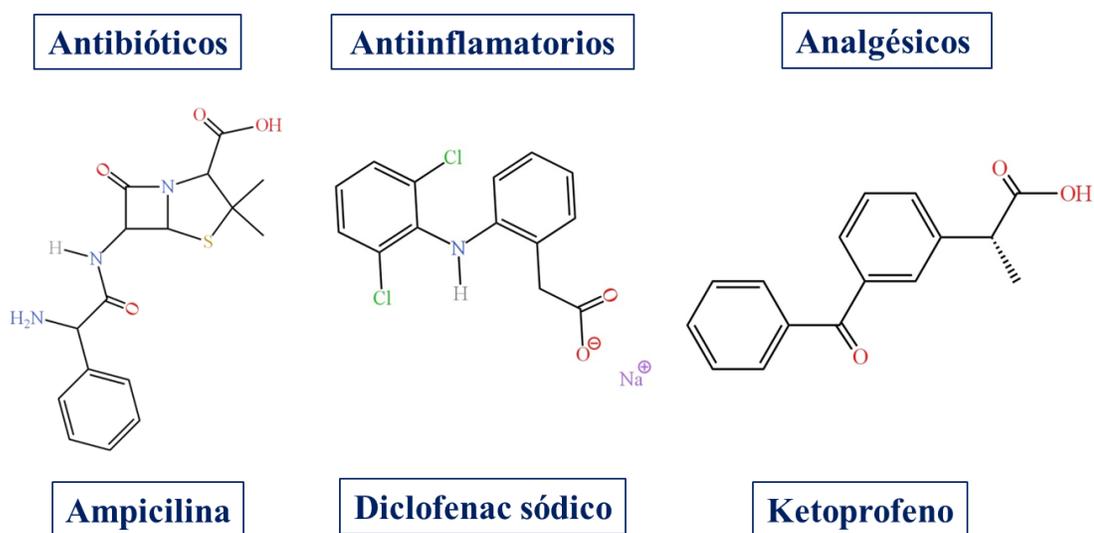


Figura 6. Estructura química de algunos medicamentos detectados en el ambiente.

Otro aspecto importante de la contaminación por fármacos, es que ha sido reportado el arrastre de estas sustancias en superficies de MP a través del mar y por grandes

distancias, pudiendo causar efectos nocivos por la combinación de ambos compuestos, contribuyendo con el desequilibrio de los ecosistemas y las afectaciones a la fauna por exposición a sustancias químicas (Li *et al.*, 2018).

Algunos autores han reportado estudios de adsorción de antiinflamatorios en MP de PE, PS y PP (Velázquez *et al.*, 2020), mientras que otros han evaluado bajo condiciones similares con otra serie de fármacos de la familia de los antibióticos (Li *et al.*, 2021); sin embargo, un aspecto resaltante de los estudios publicados es que no se han dado respuestas que permitan explicar los procesos de interacción entre ambas especies contaminantes.

Interacciones Microplásticos-Fármacos

Los MP tienen la capacidad de actuar como portadores de contaminantes presentes en el medio que los rodea, representando un riesgo potencial para el medioambiente (Li *et al.*, 2021). La unión del microplástico con el fármaco forma un conjunto o sistema que se dispersa a largo alcance con una potencial entrada a la cadena trófica, pudiendo llegar a los animales e incluso a los seres humanos (Imran *et al.*, 2019).

Las interacciones no van a ser igualmente efectivas entre cualquier MP y un medicamento, sino que dependerá de las características que presenten ambos compuestos. Por lo general, los MP presentes en el ambiente exhiben signos de oxidación, que se evidencian en la estructura del polímero por la incorporación de grupos de tipo C=O, COOH y OH; estos grupos funcionales favorecen las uniones entre los MP y los fármacos, debido a la formación de interacciones químicas, tales como interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas e interacciones por enlaces de hidrógeno (Izquierdo, 2019) (figura 7). Una mayor cantidad de estas interacciones entre el MP y un fármaco, resultará más difícil para su separación, permitiendo un arrastre más extenso del sistema MP-Fármaco en el ambiente (Izquierdo, 2019).

Además de la fuerza del enlace, otro aspecto que debe considerarse para plantear que tan

favorable es la interacción MP-Fármaco, es la estabilidad de la misma, la cual puede ser evaluada por medio de técnicas modernas como la química computacional, cuyo campo ha permitido estudiar más a fondo el desarrollo de gran cantidad de fenómenos que tienen lugar en la naturaleza (Fu *et al.*, 2021).

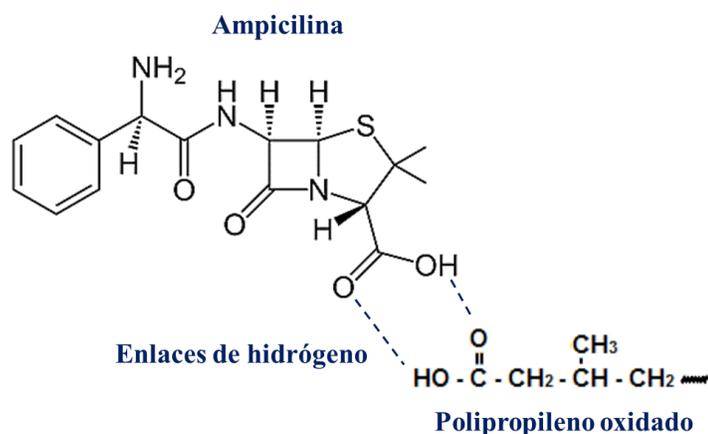


Figura 7. Interacciones intermoleculares tipo enlaces de hidrógeno propuestas para un sistema de PPoxidado con ampicilina.

Química computacional

La química computacional se define como la ciencia que involucra el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos, esta ha evolucionado considerablemente en las últimas décadas, desarrollando métodos para cálculos que permiten simular la estructura de compuestos químicos y de mecanismos de reacción (Young, 2001).

El modelaje de estructuras químicas requiere el empleo de computadoras e implica un conjunto de técnicas que dan respuestas a una serie de problemas químicos, generalmente relacionados con temas de geometría y energías moleculares, estados de transición, reactividad de las moléculas, evaluación de las propiedades físicas de las sustancias, estudio de interacciones químicas y evaluación de espectros moleculares, abarcando la espectroscopia infrarroja (IR), ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia magnética nuclear (RMN) (Lewars, 2011).

El desarrollo de esta técnica ha cambiado por completo la idea fundamental de que solo mediante la experimentación se pueden obtener resultados en química, y hoy en día la predicción teórica de propiedades químicas es una herramienta muy útil en la comprensión de las determinaciones experimentales, gracias a los avances en computación que permiten realizar cálculos de sistemas cada vez más grandes con una precisión relativamente alta (Cuevas y Cortés, 2003).

Métodos computacionales

A la hora de describir el comportamiento de una, la química computacional abarca una serie de métodos matemáticos que puede clasificarse en dos grandes categorías, la mecánica molecular y la mecánica cuántica. El primer caso está formulado en base a las leyes de la mecánica clásica, mientras que el segundo estudia las características y el comportamiento de las partículas atómicas y subatómicas (Jensen, 2007).

Mecánica cuántica

Se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger (ecuación 1) para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos *ab initio* (o de primeros principios). Los métodos de la mecánica cuántica describen las moléculas en términos de interacciones explícitas entre núcleos y electrones, y se basa en los siguientes principios: en las partículas se distinguen núcleos y electrones, las interacciones entre electrones y el núcleo se calculan explícitamente, además, éstas determinan la geometría molecular, la posición de los electrones y la energía del conjunto (Valles-Sánchez *et al.*, 2014).

$$H\Psi = E\Psi \quad [\text{Ec. 1}]$$

Los métodos *ab initio* resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y función de onda electrónica del sistema de interés, mientras que los métodos semiempíricos emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales y/o de cálculos *ab initio*. También se incluyen entre ellos el

método de la Teoría del funcional de la densidad, que es un método químico cuántico, de desarrollado más reciente y, que propone que la energía de una molécula se puede determinar a partir de la densidad electrónica en lugar de su función de onda (Jiménez-García, 2016).

Teoría del funcional de la densidad

Uno de los métodos actualmente más utilizado en la química computacional es la Teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) basado en la densidad electrónica. La DFT es un procedimiento variacional, alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Los métodos de la DFT son generalmente más rápidos que los Hartree-Fock (forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica), además, utilizan aproximaciones que permiten hacer más fáciles los cálculos para sistemas con gran número de átomos pesados.

La aparición de la DFT abrió la posibilidad de calcular sistemas químicos poliatómicos y por ende polieletrónicos, inabordables si se recurre a la metodología *ab initio*, debido a su coste computacional (Romero y Yáñez, 2011). No existe un consenso sobre si la DFT es un método *ab initio* o no; hay estudios que afirman que se trata de un método *ab initio* ya que resuelve los sistemas partiendo de primeros principios; mientras que, otros estudios establecen que para considerarse un método *ab initio* debe resolver una función de onda (Young, 2001).

En 1964 Hohenberg y Kohn, establecieron que la energía en un sistema atómico o molecular, es un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$ y que es capaz de minimizar dicho funcional, como se describe matemáticamente en la ecuación 2:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde $v(r)$ es el potencial externo; la solución a la integral es la energía potencial

electrón-núcleo ($V[\rho]$), mientras que $F[\rho]$, representa el funcional universal que corresponde a la suma de la energía cinética ($T_s[\rho]$) y la interacción electrón-electrón ($V_{ee}[\rho]$). Éste teorema, en principio, puede emplearse para estudiar cualquier sistema, sí bien, resulta ser un problema, dado que no se conoce la forma exacta del funcional $F[\rho]$. Para solucionar este problema, se emplearon aproximaciones del funcional universal, recurriendo a un sistema ficticio constituido por un sistema de electrones no interactuantes. Según este modelo el término $T_s[\rho]$ corresponde a una suma de energías cinéticas individuales.

De igual modo, se considera la densidad electrónica igual a la suma de densidades orbitales, sin tomar en cuenta las interacciones entre orbitales. Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón, ya que describieron a la interacción coulombica ($J[\rho]$) desde un punto de vista clásico. Por lo tanto, matemáticamente el funcional universal se encuentra descrito de acuerdo con la ecuación 3:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación y representa las interacciones cuánticas entre los orbitales electrónicos (Kohn y Sham, 1965). Esto, finalmente conduce a que la energía del sistema de acuerdo al DFT tiene la forma presentada en la ecuación 4:

$$E[\rho] = V[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [\text{Ec. 4}]$$

Aun cuando, el planteamiento de Kohn y Sham es muy efectivo, la forma exacta de $E_{xc}[\rho]$ se desconoce y, por lo tanto, se recurre a aproximaciones para trabajar con este funcional. A pesar de lo anterior, el análisis matemático de las energías de correlación electrónica y de intercambio (también llamada interacción de canje) se complica. Estas corresponden a la interacción cuántica entre electrones, la primera, debido a la parte

cuántica de la repulsión coulombiana, que conduce a interacciones altamente complejas desde un punto de vista matemático y, la segunda, debido al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín (Stephens *et al.*, 1994). Una solución a este problema, fue el desarrollo de aproximaciones que permitieron solventar los problemas mencionados. En la década de 1980 surgieron, métodos que incorporaron conceptos matemáticos de la teoría de energía de intercambio de Hartree-Fock y aproximaciones de la energía de intercambio sustentadas en la DFT, ambas combinadas con teoremas de la energía de intercambio-correlación de otras fuentes. Estos métodos se conocen como métodos híbridos (Young, 2001). Algunos de los más usados son:

B3LYP: Funcional híbrido formado por el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke (B3) y los funcionales de correlación Lee, Yang y Parr (LYP).

MPW1PW91: Funcional híbrido desarrollado por Barone y Adamo (MPW), utilizando una versión modificada del funcional de intercambio PW91 en combinación con el funcional de correlación original PW1 y una relación de mezcla de intercambio exacto.

B3PW91: Funcional híbrido que utiliza el funcional de correlación PW91 en lugar del LYP, pero conserva los tres parámetros derivados del B3LYP.

La elección de la base de cálculo es muy importante, en el caso de bases pequeñas se obtienen resultados rápidos sin utilizar muchos recursos de cálculo, pero esto se refleja en unos resultados poco precisos, ya que muestran una representación muy pobre de la realidad, además el tipo de bases utilizadas también influyen en la precisión del cálculo. Los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio (Cuevas y Cortés, 2003).

En realidad, los conjuntos base estándar para cálculos de estructura electrónica son combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar cada orbital. Los conjuntos base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales, estas funciones base son una combinación lineal de funciones gaussianas, a

las cuales se les describe como funciones contraídas, y las funciones gaussianas componentes son referidas como primitivas. Las funciones de bases que existen son base mínima, base de valencia y base extendida.

La primera forma en que un conjunto base puede hacerse más grande es al aumentar el número de funciones básicas por átomo (conjuntos de bases de valencia dividida), en la que los orbitales internos y externos difieren en tamaño. Por ejemplo, la base de valencia doble zeta comúnmente utilizada es la 6-31G, que indica que cada orbital atómico de capa interna está representado por una contracción de seis gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia lo está por dos funciones, una de contracción de tres gaussianas primitivas y otra de una sola gaussianas primitiva (Nicolas, 2006).

Los conjuntos de bases permiten cambiar el tamaño de los orbitales, pero no cambiar su forma, así los conjuntos de base polarizada que incorporan flexibilidad al conjunto de funciones bases, permiten una mayor asimetría del orbital, removiendo la limitación al adicionar orbitales con momento angular más allá del que es requerido para la descripción del estado basal de cada átomo. Por ejemplo, los conjuntos de base polarizada agregan funciones *d* a los átomos de carbonos y funciones *f* a los metales de transición, y algunos de ellos agregan funciones *p* a los átomos de hidrógeno (Zhang *et al.*, 2020). Los conjuntos funcionales bases como el 6-31++G(d,p), agrega funciones *p* a los átomos de hidrógeno así como funciones *d* a los átomos pesados (Beltrán y Núñez, 2007), mientras que la versión doble plus “++”, agrega funciones difusas a todos los átomos incluyendo el hidrógeno.

Para todas las simulaciones, a la hora de elegir el método se debe elegir también un conjunto de bases. Gran parte de las simulaciones computacionales se desarrollan a través de Gaussian, el cual tiene implementados un gran número de conjuntos de bases (Cantudo-Agudo, 2018). Los tiempos de cómputos absolutos y relativos para los cálculos DFT dependen drásticamente del tamaño del sistema bajo investigación, el hardware de la computadora y el sistema operativo utilizado. Desde algún tiempo, la

química computacional ha sido empleada en los estudios de interacción de los sistemas MP-SBPT, con la intención de analizar las asociaciones químicas observadas bajo estudios experimentales.

Sistemas constituidos por MP de PE y pesticidas han sido modelados usando esta técnica (Li *et al.*, 2021). Sin embargo, los resultados no suelen indicar valores de energías de interacción; solamente reportándose la conformaciones geométrica y energéticamente favorecidas (figura 8).

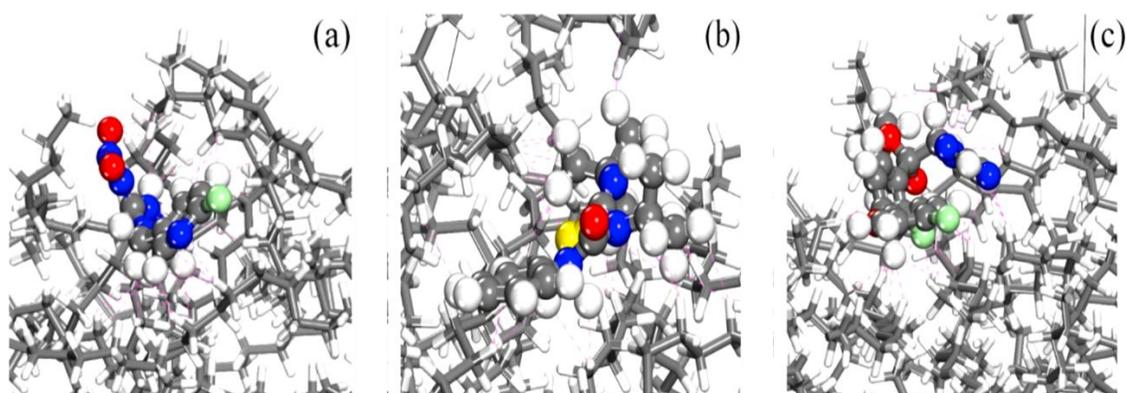


Figura 8. Estructuras optimizadas para las conformaciones más estables de las interacciones entre MP de PE y pesticidas: (a) imidacloprid, (b) buprofezin y (c) difenoconazol.

En vista de que la información disponible sobre el estudio de las interacciones MP-SBPT es poca, se propuso con el desarrollo de este trabajo de grado, estudiar las interacciones entre MP y SBPT, empleando MP primarios de PP oxidado y fármacos de diferentes tipos. Computacionalmente, se evaluaron los sistemas desarrollados con la finalidad de demostrar los tipos de asociaciones químicas propuestas por medio de los resultados experimentales y, a través del cálculo de las energías de interacción, confirmar la estabilidad de los sistemas evaluados.

METODOLOGÍA

Muestreo y recolección de microplásticos

El muestreo se desarrolló en playa Blanca en la localidad de Mochima, en el estado Sucre, Venezuela. Los puntos de muestreo se distribuyeron dentro del transecto estándar de 100 m y, se tomaron en cada uno de ellos dos (02) muestras de aproximadamente 500 g arena.

Durante la recolección se evidenció la presencia de un terreno de pendiente pronunciada, así como la ubicación del balneario dentro de una ensenada, en la cual convergen corrientes de aire provenientes de mar abierto, capaces de arrastrar consigo y a través del oleaje varios tipos de basuras marinas, entre las que se observaron plásticos de diferente naturaleza. Sin embargo, el estudio fue desarrollado en un área de aproximadamente 1000 m², tomándose muestras en 5 puntos diferentes y equidistantes a 25 m de distancia (1, 2, 3, 4, 5), repitiéndose el procedimiento en 3 transectos, cada uno separado por 5 m de longitud (A, B, C) (figura 9).

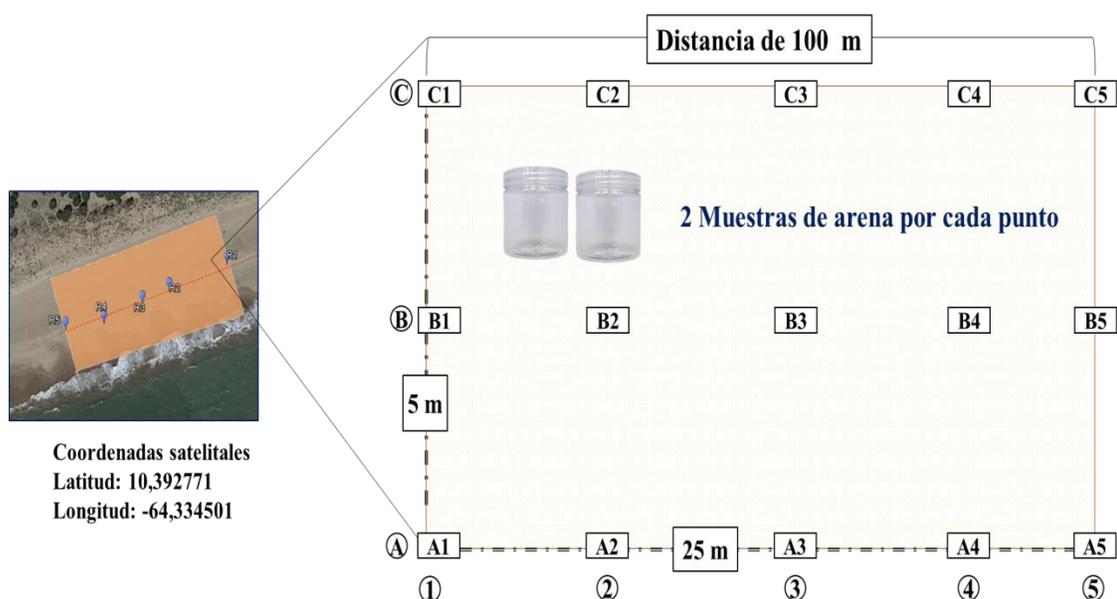


Figura 9. Esquema de muestreo y recolección de MP en el sector de playa Blanca, en la localidad de Mochima, estado Sucre, Venezuela.

Con la ayuda de un marco metálico (50 cm × 50 cm), una espátula, una cinta métrica de 100 m y numerosos envases de vidrio con tapa hermética, se lograron recoger muestras de arena. Del cuadrado de 2500 cm² se tomó la capa superficial de arena, correspondiente a 1,5 cm de espesor. El total de la arena colectada se introdujo en envases de vidrio previamente identificados con el nombre de la playa, el punto de recolección y el número de muestra, almacenándose en espacios libres de humedad y de cambios bruscos de temperatura.

Tratamientos de las muestras

Las diferentes muestras de arena se extendieron en una bandeja de aluminio, y con ayuda de un juego de lupas, se recolectó la mayor cantidad de MP que se observaron, separándolos cuidadosamente para cada muestra de arena tomada en los distintos transeptos. Por medio de separación por densidad, usando una solución saturada de cloruro de sodio, se logró evidenciar la presencia de MP de las muestras que no pudieron ser identificadas por análisis óptico. Para este paso, se introdujo la arena en un erlenmeyer junto con la solución de cloruro, agitándose vigorosamente y una vez decantada, se recogió el líquido sobrenadante, filtrándose con ayuda de un embudo de vidrio y papel de filtro. Los fragmentos de plástico retenidos en el papel de filtro se dejaron secar durante aproximadamente 10 días a temperatura ambiente, en un espacio libre de humedad y de corrientes de aire. Posteriormente se reservaron en viales de vidrio previamente identificados.

Caracterización de los microplásticos

Microscopía óptica

Los estudios morfológicos se desarrollaron empleando un microscopio óptico *Olympus*, modelo BX50, dispositivo que además cuenta con un sistema de cámara digital acoplado (figura 10), que permitió la obtención de las micrografías para cada uno de los MP. Para la visualización de los fragmentos se usó un lente 4X, mientras que la calibración del equipo consistió en el uso de un patrón estándar de 0,60 mm. La determinación del tamaño de las muestras se desarrolló por medio del uso de programas computacionales

compatibles con *Windows*, usándose el software *Motic Advanced 3.2* para la visualización de los fragmentos y el software *Digimizer®* para la describir las dimensiones de las muestras.



Figura 10. Microscopio óptico marca Olympus, modelo BX50.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los análisis se realizaron utilizando un equipo de espectroscopia FTIR marca Perkin Elmer, modelo Frontier, dispositivo que cuenta con un brazo de reflectancia total atenuada (ATR) (figura 11). Se midió la transmitancia en un rango preestablecido entre 4000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} , recolectando 32 barridos, bajo una resolución de 2 cm^{-1} .

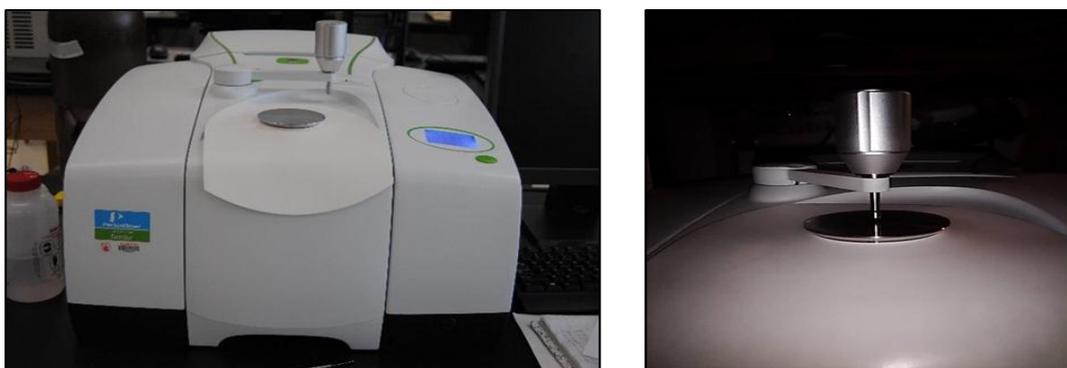


Figura 11. Equipo FTIR, modelo Frontier, con dispositivo ATR (reflectancia total atenuada) integrado.

Posteriormente, los espectros fueron procesados por medio del programa *SpectraGryph* 1.2, para desarrollar la normalización y el suavizado; mientras que, la comparación e identificación de los espectros se efectuó con la librería online aportada por *Bruker Corporation*®.

Identificación de contaminantes asociados a los microplásticos recolectados

Los MP provenientes de playa Blanca que inicialmente no pudieron ser identificados por medio de la espectroscopia FTIR debido a la presencia de impurezas, se sometieron a procesos de lavado en agua desionizada y bajo agitación magnética, durante 5 días. Posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente en espacios libres de humedad y de corrientes de aire, sometiéndose nuevamente a análisis por espectroscopia FTIR para observar los cambios en las señales del espectro IR antes y después de los tratamientos desarrollados.

Por medio del programa *SpectraGryph* 1.2, se hizo la comparación y la resta de los espectros obtenidos, para definir la composición química del MP recolectado.

Fotooxidación de microplásticos de polietileno de alta densidad y polipropileno

Se emplearon envases de polietileno de alta densidad (PEAD) y pellets de polipropileno comercial (código PP J-643) para la obtención de MP, los cuales se sometieron a un proceso de fotooxidación controlado. Las muestras se colocaron en cápsulas de vidrio y fueron expuestas a la radiación UV bajo la incidencia de un grupo de lámparas UV-B que emiten en un rango de luz comprendido entre 315 nm y 280 nm, durante periodos de tiempo comprendidos entre 5, 15, 21, 50 y 75 días para el PP, y entre 15, 30 y 45 días para el PEAD. Posteriormente se analizaron los cambios en el polímero, a través de la espectroscopia FTIR.

Determinación del índice de carbonilo de los microplásticos fotooxidados

A partir de los espectros IR, se calculó el IC de cada una de las muestras de MP fotooxidados mediante la ecuación 5:

$$IC = \frac{A_{C=O}}{A_{C-C}} \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde, $A_{C=O}$ es el área debajo de la señal del estiramiento del carbonilo, para región comprendida entre 1850 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} y A_{C-C} es el área debajo de la señal del estiramiento del enlace C-C, en la región comprendida entre 820 cm^{-1} y 790 cm^{-1} (Arráez *et al.*, 2018). Calculándose el promedio de las áreas descritas, por medio del programa *SpectraGryph 1.2*.

Evaluación de los sistemas microplástico-fármaco

Los sistemas MP-Fármaco fueron desarrollados empleando los componentes descritos en la tabla 1, usando fármacos como SBPT. Se prepararon soluciones del fármaco a $100 \mu\text{g/ml}$, y a $\text{pH} = 7,0$. Cada sistema se desarrolló manteniendo una relación en masa 3:1 microplástico:fármaco (MP:F), los cuales fueron sometidos a agitación magnética durante 5 días a temperatura ambiente (T_{amb}). Transcurrido este tiempo, los MP fueron filtrados y dejados secar a T_{amb} , para posteriormente analizarse por espectroscopia FTIR (figura 12). De igual forma, cada sistema fue lavado con agua desionizada y bajo constante agitación magnética durante 3 días para evaluar la posible desorción del fármaco, comprobándose por espectroscopia FTIR, la persistencia o ausencia de los fármacos en los MP.

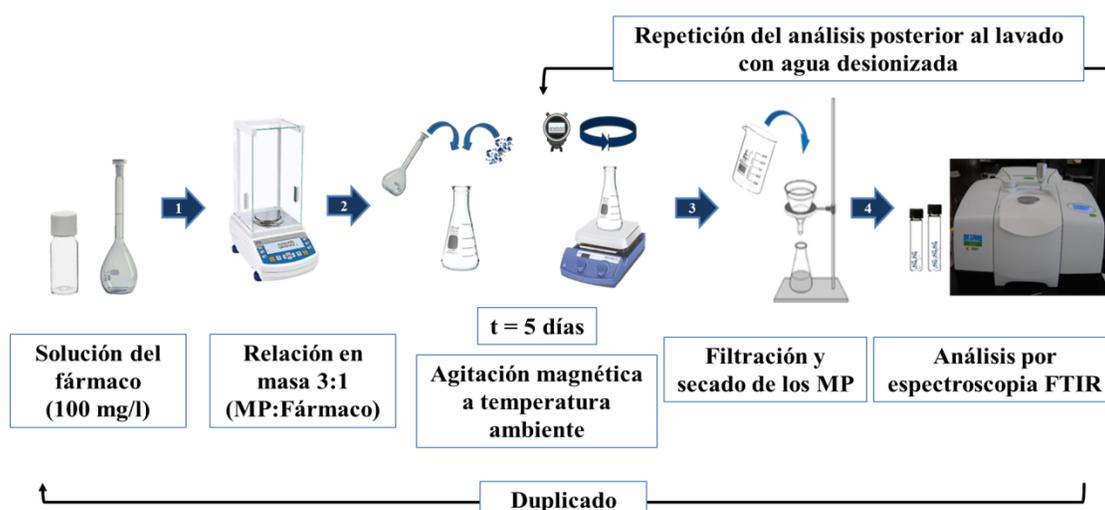
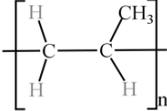
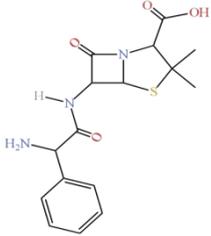
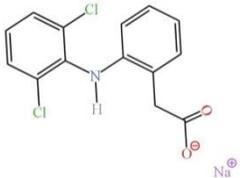
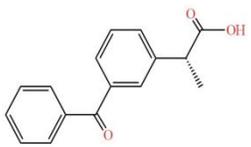


Figura 12. Esquema del montaje para el análisis de los sistemas MP-Fármaco.

Tabla 1. Componentes de los sistemas Microplásticos-Fármacos.

Compuesto	Proveedor	Estructura química
Polipropileno (PP)	PROPILVEN	
Ampicilina (F ₁)	VITALIS S.A.C.I	
Diclofenac sódico (F ₂)	REYOUNG PHARMACEUTICAL CO., LTD	
Ketoprofeno (F ₃)	VITALIS S.A.C.I	

Modelaje computacional de los sistemas microplástico-fármaco

Por medio de programa comercial GaussView 5.0 como modelador y visualizador, y Gaussian 09W® (para *Windows*) como motor de cálculos, se desarrollaron modelos computacionales para los diferentes productos de la fotooxidación de los MP de PP (PPox). Se propusieron un conjunto de interacciones químicas para explicar la formación de los sistemas MP-Fármaco evaluados experimentalmente.

El cálculo de las estructuras electrónicas de mínima energía para cada uno de los sistemas se desarrolló mediante la DFT, 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 o trímeros 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). Cabe señalar, que estos cálculos se ejecutaron asumiendo un comportamiento ideal de las frecuencias armónicas y momentos de inercia por métodos estándar (funciones de partición) a condiciones de 298,15 K de temperatura 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 del PPox y los fármacos. Finalmente, para el cálculo de la energía de interacción de cada uno de los sistemas, se usó la teoría de la supermolécula (ecuación 6):

$$\Delta H_{\text{INTERACCIÓN}} = (\Delta H_{\text{SISTEMA}}) - (\Delta H_1 + \Delta H_2) \quad [\text{Ec. 6}]$$

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 $n > 0$) implica las entalpías de los componentes del sistema formado (Jiménez-García, 2016).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de los microplásticos provenientes del sector playa blanca, mochima, estado sucre, venezuela

En el muestreo realizado en el sector playa Blanca en la localidad de Mochima, durante el mes de mayo de 2021, se recolectaron un total de 30 muestras de arena con una masa total de aproximadamente 500 g.

Mediante el tamizado de las muestras de arena se lograron identificar un total de 11 fragmentos de diferente aspecto, entre los que destacaban su distinta coloración (verdes, azules, rojos, blancos y amarillos) (ver figura A1, apéndice A). Del análisis por flotabilidad, se logró una separación por densidad de los fragmentos recolectados en una solución saturada de cloruro de sodio, sin embargo, esta técnica no permitió una identificación de los mismos, solo se logró agruparlos en dos clases: plásticos y espumas. Debido a que la densidad aparente de los fragmentos plásticos resultó ser menor que la densidad del agua salada ($1,025 \text{ g/cm}^3$), sugiere que estos pueden provenir de diferentes polímeros, tales como: poliestireno expandido (EPS, por sus siglas en inglés), poliestireno extruido (XPS por sus siglas en inglés), policloropreno (CR), polietileno de alta densidad (PEAD), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y polipropileno (PP) (Crawford y Quinn, 2017).

Análisis morfológico mediante microscopía óptica de las muestras recolectadas
Del análisis por microscopía óptica de los fragmentos recolectados se lograron obtener una serie de micrografías, y mediante el análisis de estas imágenes procesadas a través del software comercial Digimizer® se lograron determinar las medidas de longitud de cada uno de ellos, cuyas dimensiones máximas y mínimas oscilaban entre 3,10 mm y 0,68 mm, respectivamente; estos valores indican que los mismos pueden ser considerados dentro de la categoría de MP (Ríos *et al.*, 2020) (ver figura A2, apéndice A). En la figura 13, se presentan dos muestras, con características de espumas y/o esponjas, las cuales exhiben superficies irregulares. Para el caso de la muestra MP-1,

que presenta características de una goma espuma blanca, se determinó un diámetro igual a 3,02 mm; mientras que para el MP-2 (esponja amarilla) presentó 3,10 mm de diámetro. En cuanto a su morfología, en el MP-1, se observan bordes curvos y simétricos, en comparación con el MP-2, donde se detallan una gran cantidad de poros de diámetros variados.

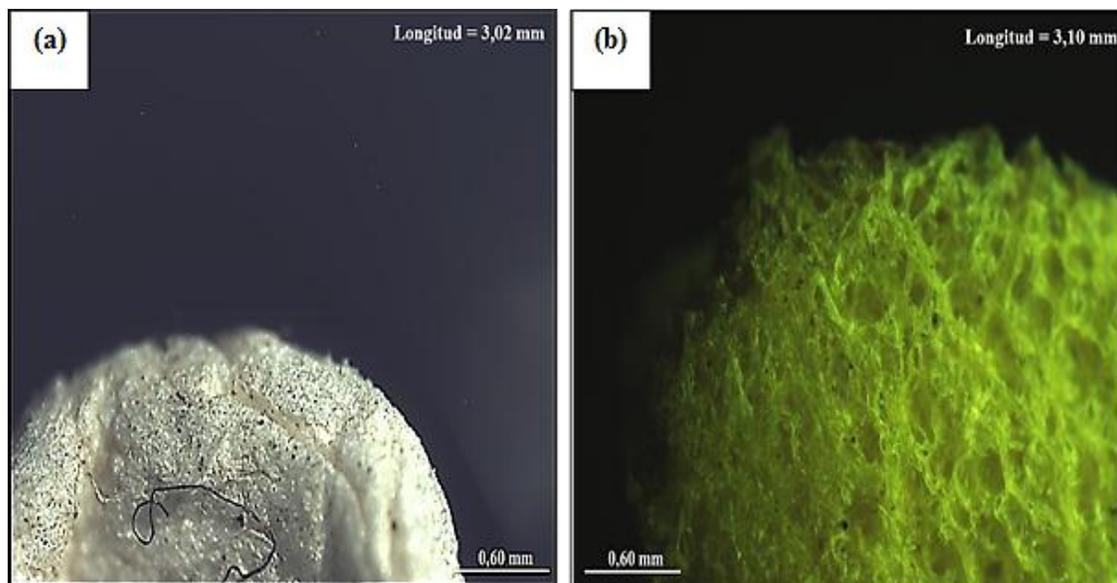


Figura 13. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de: a) MP-1 y b) MP-2.

En la figura 14, se muestran una serie de micrografías de las muestras identificadas como MP-3 a MP-8, cuyos tamaños oscilaron entre 0,68 mm y 1,59 mm. Dentro de las características observadas destacan la presencia de bordes irregulares, así como superficies erosionadas, siendo más evidentes en los MP-4, MP-5, MP-7 y MP-8, signos que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía son indicativos de que los mismos posiblemente hayan sufrido procesos de oxidación (Crawford y Quinn, 2017).

De todas las muestras, solo los MP-1 y MP-2 mostraron evidencia de la presencia de impurezas sobre su superficie, aspecto que permitió considerarlos como vectores de agentes nocivos en el medio ambiente. Esta diferencia, con respecto a los fragmentos plásticos, puede ser racionalizada considerando que el tamaño y área superficial de las

muestras afectan notoriamente su capacidad de adsorción, dado que mientras más grande sea la muestra, ésta exhibe una mayor área superficial, aumentando la capacidad de adhesión de los contaminantes sobre los MP (Crawford y Quinn, 2017). De igual forma la rugosidad de la superficie y la presencia de poros, principalmente en el MP-2, influyen significativamente en la capacidad de absorción y/o adsorción de los mismos (Jooÿ *et al.*, 2021). Estos resultados sugieren que la presencia de fisuras y poros en los MP puede favorecer la adsorción de contaminantes en la matriz polimérica, permitiendo su traslado a través de grandes distancias en el lecho marino (Fred *et al.*, 2020).

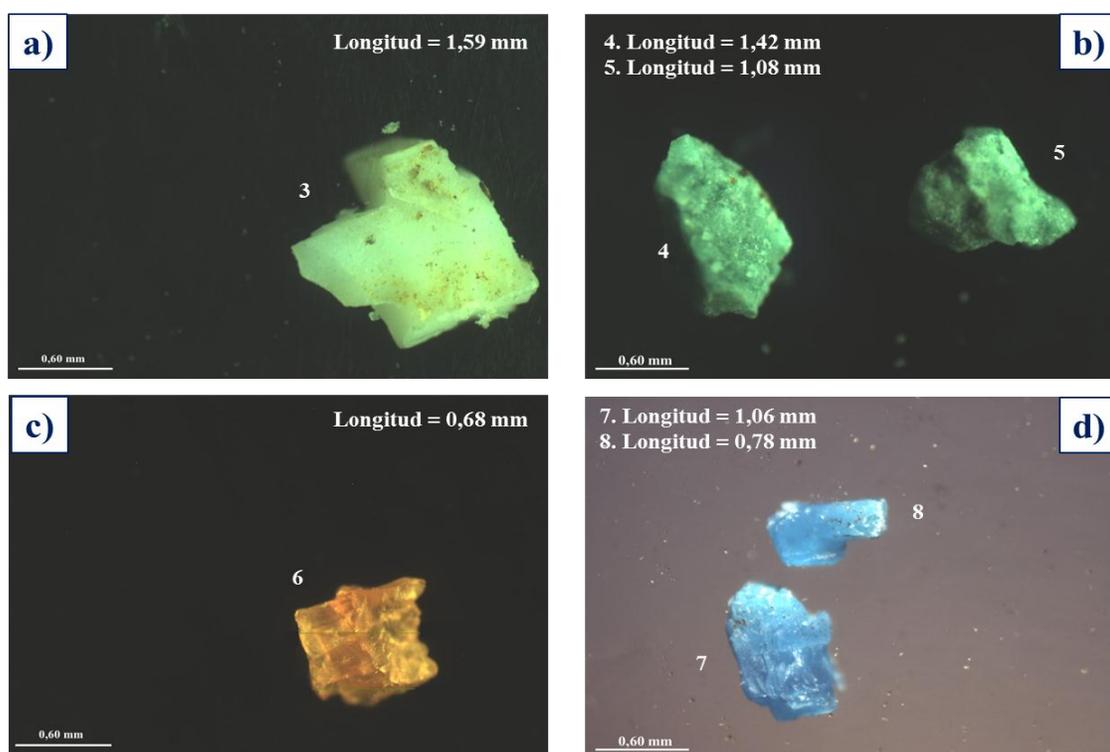


Figura 14. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de los fragmentos plásticos recolectados: a) MP-3, b) MP-4 y MP-5, c) MP-6 y d) MP-7 y MP-8.

Identificación de los microplásticos recolectados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

A través de la FTIR se identificaron los principales grupos funcionales presentes en cada uno de los MP recolectados. Para la asignación del tipo de polímero del cual provenían, cada espectro obtenido fue comparado con una base de datos (Primpke *et al.*, 2018) y en

función de la correspondencia de los mismos, se logró establecer su composición.

En la figura 15, se muestran los espectros de los fragmentos plásticos correspondientes a las muestras MP-3 a MP-8, donde pueden observarse las señales características correspondientes al PP, como los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) del enlace C-H entre 2950 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} , las flexiones asimétricas (σ_{as}) de los enlaces C-H en los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ a 1457 cm^{-1} y 1377 cm^{-1} , y el estiramiento (ν) del enlace C-C a 1170 cm^{-1} . De igual forma, se confirman los signos de oxidación de algunas muestras, al compararlas con el espectro de una muestra de PP comercial oxidado (PPox) (figura 15.e), donde resaltan, además de las antes señaladas, un par de señales en aproximadamente 3446 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , propias de los estiramientos de los grupos O-H y C=O, respectivamente (Arráez *et al.*, 2018). Las asignaciones de cada una de las señales en el IR correspondientes a las muestras de MP y PPox se muestran en la tabla 2.

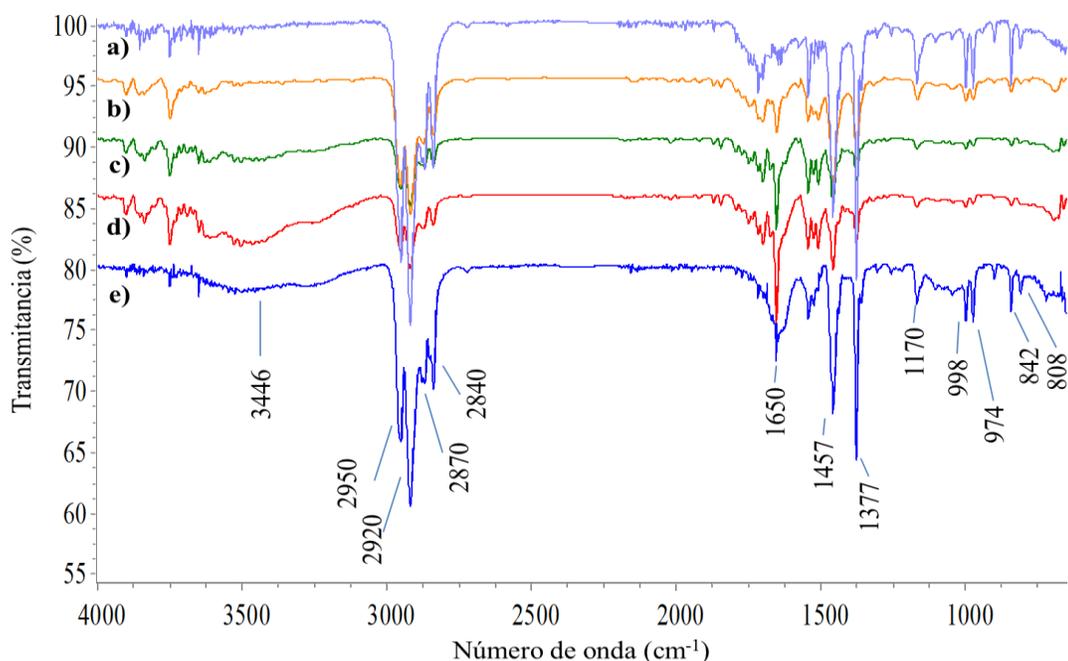


Figura 15. Espectros FTIR de los fragmentos de plástico: a) MP-3, b) MP-4 y MP-5, c) MP-6 y d) MP-7 y MP-8, y e) PPox.

En este sentido, se determinó que aproximadamente el 82,0 % de los MP (9 muestras) fueron coincidentes con fragmentos de polipropileno (PP), representando de este modo el tipo de polímero mayoritario encontrado durante el muestreo.

Tabla 2. Asignaciones de las señales de absorción correspondientes al polipropileno oxidado.

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
C-C	Estiramiento (ν)	808
C-H (-CH ₃)	Flexión asimétrica (σ_{as})	842
C-H (-CH ₃)	Flexión (σ)	998-974
C-C	Estiramiento (ν)	1170
C-H (-CH ₃)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1377
C-H (-CH ₂)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1457
C=O	Estiramiento (ν)	1650
C-H	Estiramiento asimétrica (ν_{as}) y simétrica (ν_s)	2950-2840
O-H	Estiramiento (ν)	3446

En la figura 16, se muestran los espectros FTIR de la muestra MP-1 1 (figura 16.a) y de un estándar de poliestireno (PS) (figura 16.b), donde se puede observar una excelente correspondencia entre ambos. Las asignaciones de las señales correspondientes a los modos vibracionales característicos del PS se indican detalladamente en la tabla 3.

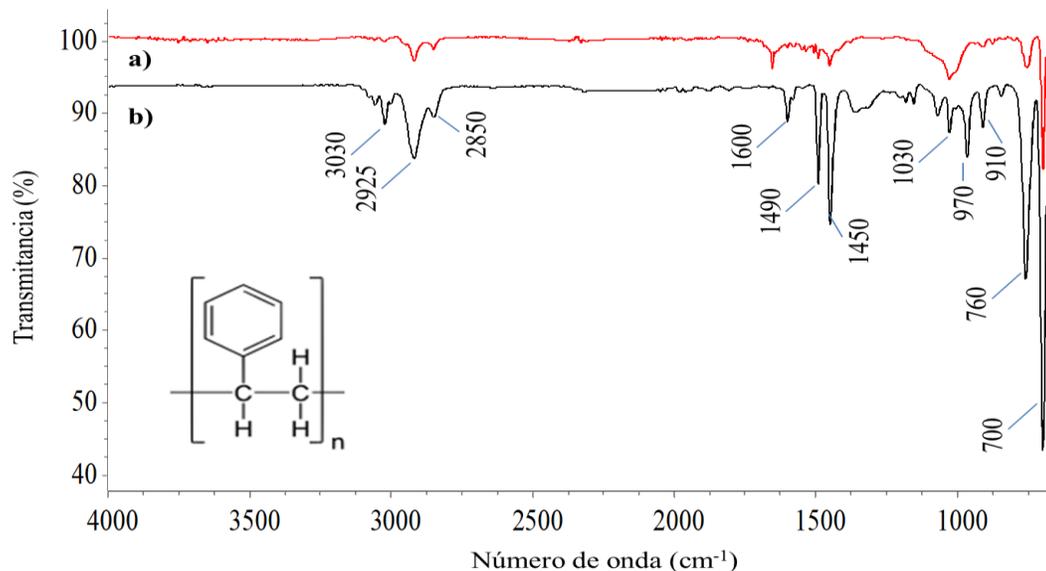


Figura 16. Espectro FITR de: a) MP-1 y b) poliestireno (PS).

Tabla 3. Asignaciones de las bandas de absorción correspondiente al poliestireno.

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
C-H (anillo)	Estiramiento (ν)	760-700
C-H	Flexión (σ)	1030
C-C	Estiramiento (ν)	1490-1450
C-H (-CH ₂)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1460
C=C	Estiramiento (ν)	1600
C-H	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s)	3030-2850

Al comparar ambos espectros mostrados en la figura 16, se puede observar en el caso de la muestra MP-1, que ésta presenta las señales propias del poliestireno, con bandas atribuibles a los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) de los enlaces C-H entre 3030 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹, los estiramientos del enlace doble C=C a 1600 cm⁻¹ en el anillo aromático, la flexión asimétrica (σ_{as}) del enlace C-H en los grupos -CH₂ a 1460 cm⁻¹ y las tensiones de los enlaces C-H en el anillo entre 760 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹. De esta forma, se determinó que un 9,0 % de los fragmentos (MP-1) estaban conformados por poliestireno (PS).

Sin embargo, en el caso de la muestra MP-2 no se logró una identificación directa de la misma mediante el proceso de comparación con los espectros de referencia. El MP-2, como ya se ha indicado, presentó características de esponja y mediante su observación través de la microscopia óptica se lograron visualizar en su superficie una serie de impurezas (no identificadas) de color negro. En este sentido, y con la finalidad de determinar si las mismas estaban dificultando la identificación del material, el fragmento fue sometido a un proceso de lavado bajo agitación magnética y, posteriormente, a su secado a temperatura ambiente, a un nuevo análisis por espectroscopia FTIR. En la figura 17, se muestran los espectros FTIR del MP-2 sin lavar (figura 17.a) y después del lavado (figura 17.b), donde puede observarse al comparar ambos espectros la desaparición de las señales ubicadas entre 3700 cm⁻¹ y 3100 cm⁻¹ en la muestra antes de ser sometida al tratamiento mecánico; así como la disminución de las señales en la región del carbonilo a 1650 cm⁻¹ y el aumento relativo de las mismas entre los 1500 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹.

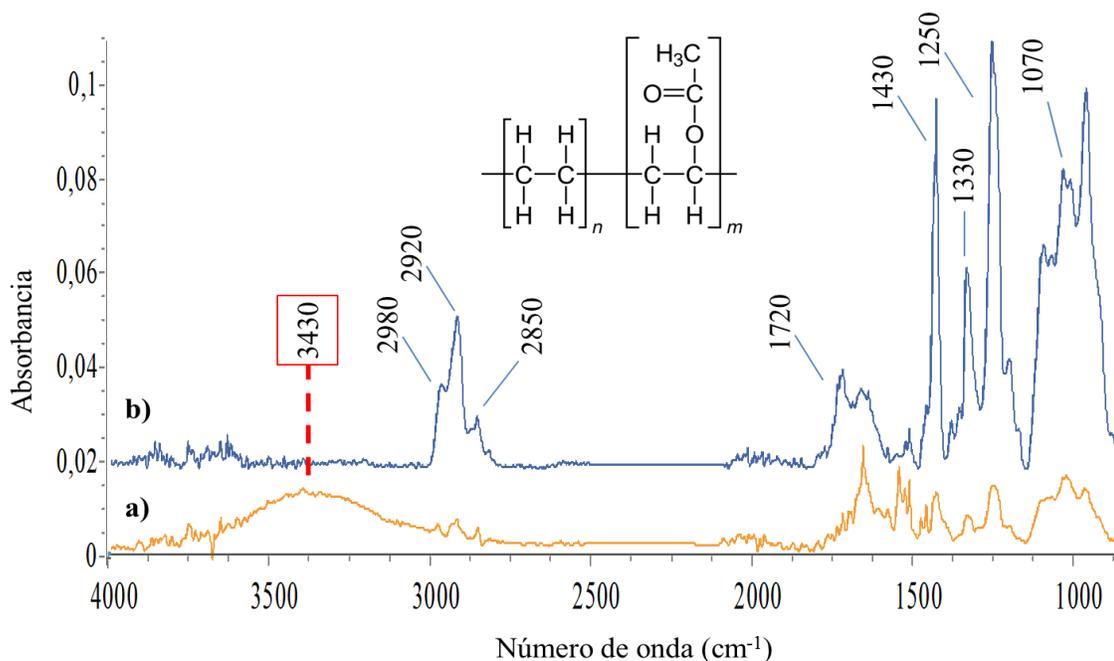


Figura 17. Espectros FTIR del MP-2: a) antes y b) después del lavado.

A partir de estos resultados, fue posible determinar el tipo de polímero constituyente de la muestra, que de acuerdo con los estándares de referencia de la base de datos, es coincidente con las señales descritas en la tabla 4 para los movimientos vibracionales característicos del poli(etilen-vinil acetato) (goma EVA).

Tabla 4. Asignaciones de las bandas de absorción correspondiente al poli(etilen-vinil acetato) (goma EVA).

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
C-H	Flexión (σ)	980-970
C-O-C	Estiramiento (ν)	1070
C-O	Flexión (σ)	1250
C-H (-CH ₂)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1330
C=O	Estiramiento (ν)	1430
C-H	Tensión asimétrica (ν_{as}) y simétrica (ν_s)	1720
		2980-2850

En este caso, se observaron en la figura 17.b, la presencia de picos de absorción entre 2950 cm⁻¹ y 2840 cm⁻¹ propios de los estiramientos de los enlaces C-H, de igual forma se aprecian señales mayormente intensas a 1450 cm⁻¹ propias de flexiones asimétricas de

los enlaces C-H de los grupos $-\text{CH}_2$. El estiramiento del carbonilo del éster se asigna a 1720 cm^{-1} , mientras que las flexiones del enlace C-O y el estiramiento del enlace C-O-C se presentan a 1330 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} , respectivamente; éste último con un sobretono a 1070 cm^{-1} (Carvalho *et al.*, 2020) (ver figura A3, apéndice A).

De acuerdo a lo anterior, se pudo establecer una distribución de los MP recolectados de acuerdo a su naturaleza química, siendo el PP el principal polímero encontrado en un 82,0 % de los casos, y en igual proporción el PS y la goma EVA, cada uno con un 9,0 % (figura 18).

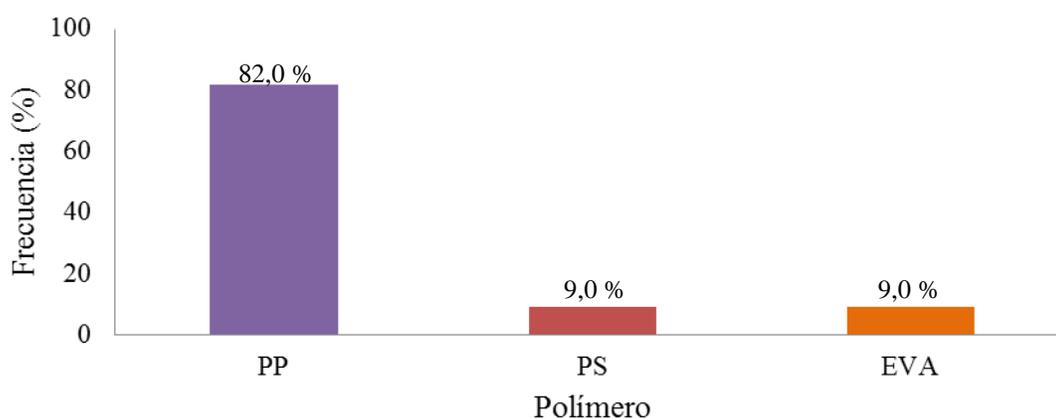


Figura 18. Distribución del tipo de polímero identificado en los MP recolectados en el sector playa Blanca en la localidad de Mochima, estado Sucre, Venezuela en mayo de 2021.

Es importante destacar, que la región costera del oriente del país ha sido estudiada en diversas ocasiones, con el objetivo de cuantificar la presencia de plásticos y MP. En el 2019 se reportó con los resultados de muestreos llevados a cabo en playas de la ciudad de Cumaná que el 75,0 % de los MP provenientes de la playa San Luis, fueron de PS (Gamboa *et al.*, 2022). En el 2022, los resultados de un muestreo de residuos plásticos establecieron un cambio considerable en el tipo de plástico predominante, resultando que la mayoría de las muestras fueron de PP, en la misma región estudiada. Comportamientos similares, han sido reportados en las playas de El Peñón, donde en 2021 se determinó que el 84,0 % de los MP obtenidos provenían de PP, seguidos por un

9,0 % de PS y un 2,0 % de PEAD (Gamboa *et al.*, 2022). En este sentido, es posible considerar que los resultados obtenidos en el sector playa Blanca, se ajustan al comportamiento descrito en parte del oriente del país, y que las diferencias observadas, entre otras razones, puedan estar relacionadas con los hábitos de consumo de la población.

Evaluación de la presencia de contaminantes adsorbidos en los microplásticos recolectados

De todos los MP recolectados, solo el MP-2 presentó evidencias de impurezas en su superficie observadas mediante la MO. En la figura 19, se muestra la micrografía obtenida de esta muestra, donde se observan gran cantidad de manchas negras en la matriz porosa, que pudieron generar la presencia de las señales no identificadas en el espectro FTIR del MP-2 (figura 19).

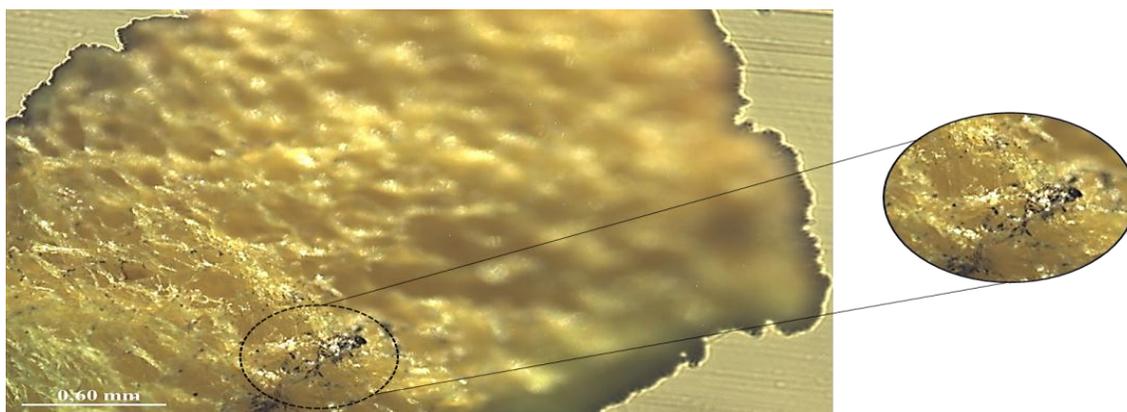


Figura 19. Micrografía obtenida mediante microscopía óptica del MP-2, se muestra una ampliación de la zona donde predomina la presencia de impurezas negras, empleando un lente de 4X.

Como se mencionó, el lavado del MP-2 generó cambios significativos en su espectro FTIR (figura 17.b). El análisis de los mismos, mediante la resta teórica de los espectros FTIR del antes y el después del lavado del MP-2, dio como resultado una serie de señales (ver figura 20), donde se observan bandas relativamente intensas entre 3600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , y alrededor de 1650 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , atribuibles a grupos funcionales de tipo O-H, N-H, C=O y C-H, respectivamente, que pueden sugerir

la presencia de un compuesto de tipo orgánico en las impurezas removidas de la superficie del material a través de la agitación magnética.

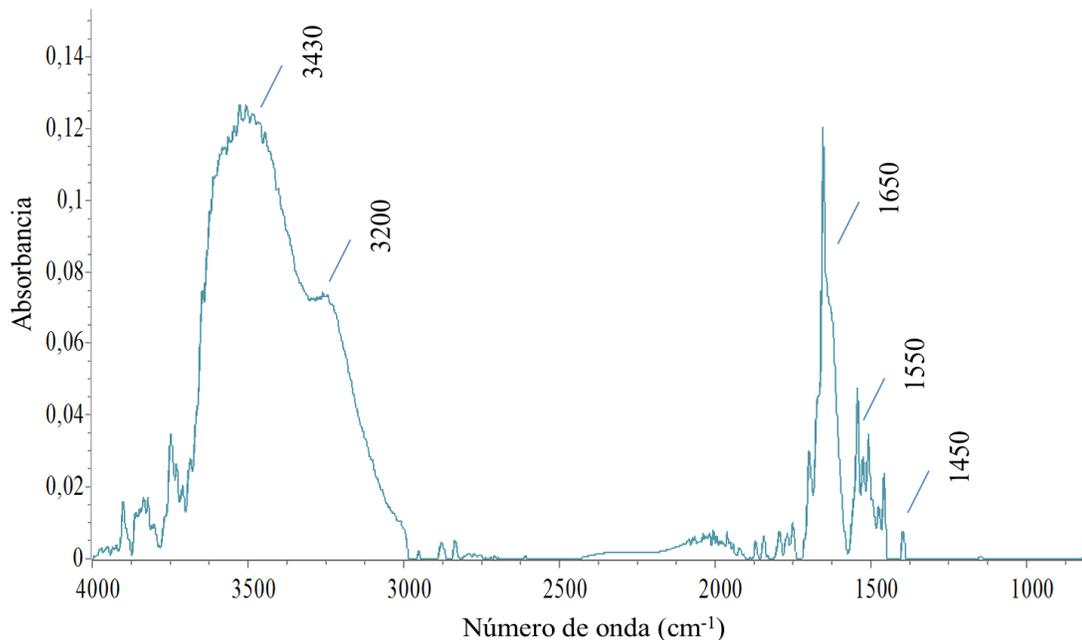


Figura 20. Espectro FTIR obtenido para la impureza removida, luego de la resta teórica de los espectros del antes y el después del lavado del MP-2.

El hecho de que la impureza observada haya sido removida durante el lavado, nos sugiere que, aunque el MP-2 presenta una superficie porosa (aspecto que favorece la absorción), entre ambos no existía una interacción de naturaleza química o algún tipo de interacción electrostáticamente estable, sino que por el contrario existía una débil adhesión superficial en la que simplemente el MP-2 estaba impregnado de la sustancia desconocida. Estos resultados indican que los MP recolectados y analizados no se encontraban asociados a una SBPT.

Fotooxidación de microplásticos

Fotooxidación de polipropileno

Durante el proceso de muestreo y recolección de los MP se logró evidenciar por medio de técnicas espectroscópicas, que la mayoría de las muestras obtenidas presentaron signos de oxidación. En este sentido, se desarrolló un proceso controlado de

fotooxidación de MP de PP obtenido a partir de una muestra comercial de PP grado J-643 suministrada por PROPILVEN. Generalmente, este tipo de poliolefinas sufren procesos fotooxidativos que involucran reacciones de Norrish tipo I y II, favoreciéndose la formación de productos secundarios de tipo aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster y γ -lactonas (figura 21) (Macêdo *et al.*, 2006), siendo estos procesos los responsables de los cambios drásticos en las propiedades físicas y mecánicas del material (Lacoste, y Dauphin, 1994).

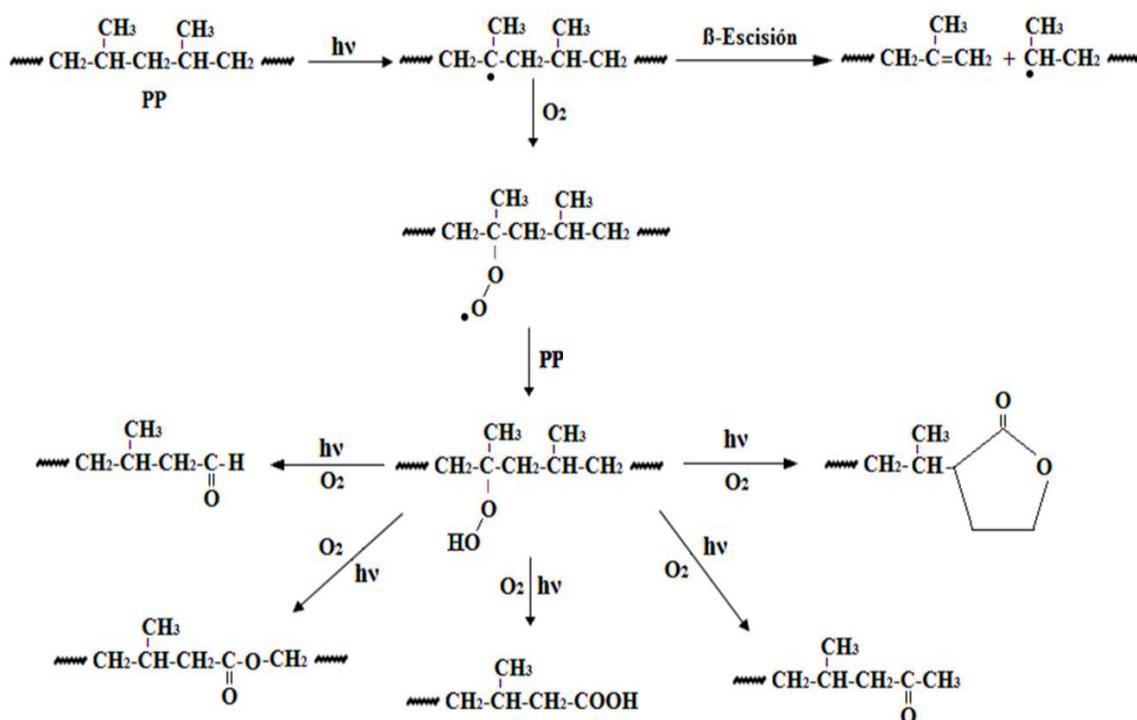


Figura 21. Mecanismo de fotooxidación del PP (Macêdo *et al.*, 2006).

El mecanismo de reacción que permite explicar el proceso oxidativo del PP implica inicialmente la generación de especie radicales que pueden sufrir β -escisiones de la cadena del polímero, o en presencia de O_2 permitir la generación de radicales alcoxilo. Estos últimos conducen a la formación de productos que contienen grupos carbonílicos, como principal característica de la fotooxidación (Macêdo *et al.*, 2006). Particularmente, el PP es una poliolefina con átomos de

carbonos terciarios muy vulnerables a la degradación oxidativa bajo la influencia de la luz solar o temperaturas moderadamente elevadas, con el resultado de que el material se decolora y se vuelve quebradizo (Knight *et al.*, 1985), efecto que contribuye en la erosión del plástico y en la generación de MP. En atención a lo anterior, el progreso del proceso de la fotooxidación del PP fue seguido mediante la determinación del índice de carbonilo (IC), a través de los análisis por espectroscopia FTIR.

Determinación del índice de carbonilo en el polipropileno fotooxidado (PPox)

Con la finalidad de establecer una posible relación entre grado de oxidación del PP y el tiempo de exposición del mismo a la radiación UV a través de medidas del IC, las muestras de MP de PP (PP grado J-643) fueron sometidas a procesos fotooxidativos durante periodos de tiempo establecidos de 5, 15, 25, 50 y 75 días bajo la incidencia de una fuente de radiación de luz UV de onda media (UV-B) con longitudes de onda entre 315 nm y 280 nm. Al cabo de cada tiempo se evaluó el aumento en la intensidad de la señal del carbonilo en los espectros FTIR de las muestras de MP de PP sometidos a la fotooxidación (ver figura A4, apéndice A). Comúnmente, los procesos fotooxidativos del PP se han estudiado en la zona de 1710 cm^{-1} ; sin embargo, la oxidación de este material puede ser monitoreada en la región del IR comprendida entre los 1900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , debido a que se ha evidenciado un amplio dominio del grupo carbonilo con una ancha señal que refleja la formación de los diferentes subproductos (Rouillon *et al.*, 2016).

En la figura 22 se muestra una ampliación en la región entre los 1900 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} de los espectros FTIR de los MP de PP sometidos a la fotooxidación, donde se observa en detalle un incremento en la intensidad de las señales correspondientes a los grupos carbonílicos con el aumento del tiempo de reacción. Se pueden identificar las señales a 1653 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace C=O de tipo aldehído, a 1700 cm^{-1} del estiramiento del C=O de tipo cetona, a 1716 cm^{-1} para el estiramiento del enlace C=O del ácido carboxílico, a 1748 cm^{-1} y 1792 cm^{-1} relacionadas con los estiramientos de los grupos carbonilos del éster y de las γ -lactonas, respectivamente; evidencias ciertas de

que los PP presentan los productos característicos del proceso oxidativo y que por lo tanto se obtuvieron muestras de MP de PP fotooxidado (MP-PPox).

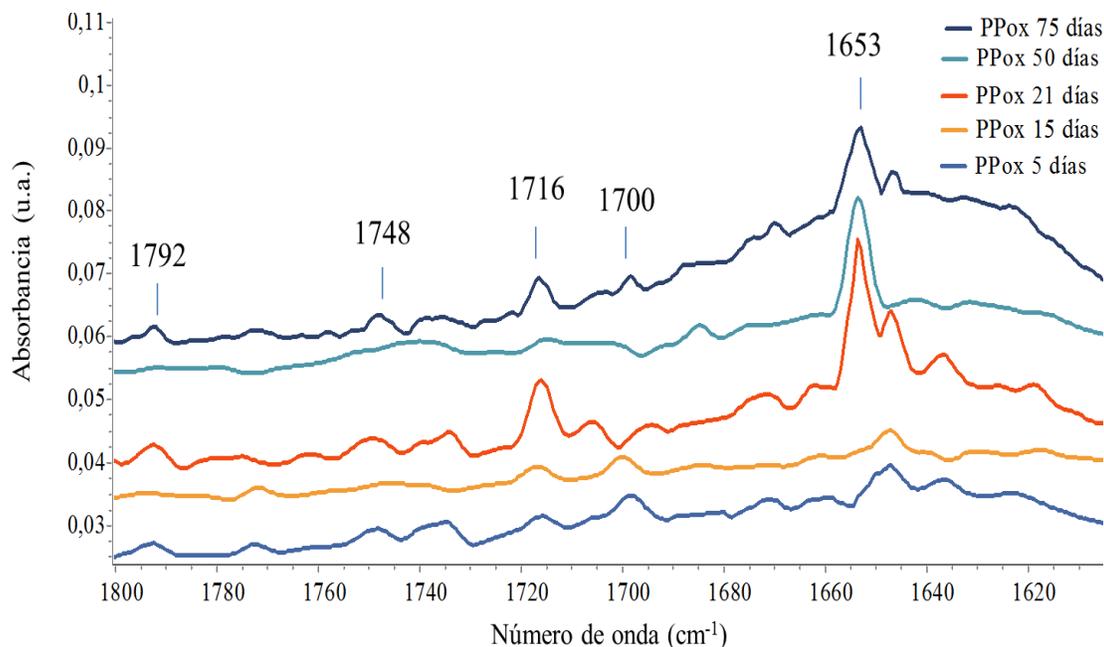


Figura 22. Espectro FTIR en la región entre 1900 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} de los MP-PPox.

En este sentido, el IC fue determinado a partir de la ecuación 2, por medio de la relación entre el área debajo de las curvas en las regiones del carbonilo, entre los 1850 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} ($A(\text{C}=\text{O})_{1850-1580}$) y el área bajo la curva de la señal a 809 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-C ($A(\text{C}-\text{C})_{820-790}$), seleccionada por no presentar cambios significativos (desplazamientos) con la fotooxidación (Arráez *et al.*, 2018) (ver figura A5, apéndice A). Los valores de las áreas para cada MP-PPox se obtuvieron a través del programa *SpectraGryph* 1.2, mediante la integración del área debajo de la señal seleccionada y obteniéndose el promedio correspondiente.

En la tabla 5, se muestran los valores obtenidos de los IC para las muestras de MP de PP oxidados hasta los 75 días, con un $\text{IC}_{\text{máximo}} = 1,5515$. Se puede observar la existencia de una relación (no lineal) (ver figura A6, apéndice A) entre el incremento del IC con el aumento del tiempo de exposición de la muestra a la radiación UV, lo cual a su vez se

relaciona con una mayor oxidación de la cadena polimérica.

Tabla 5. Índice de carbonilo de los microplásticos de polipropileno fotooxidados.

Tiempo de exposición (días)	*A(C=O) ₁₈₅₀₋₁₅₈₀	*A(C-C) ₈₂₀₋₇₉₀	IC
5	0,005226	0,006614	0,7901
15	0,003812	0,004677	0,8151
21	0,007538	0,005910	1,2755
50	0,004979	0,003863	1,2889
75	0,009205	0,005933	1,5515

*A: área bajo la curva en la señal correspondiente en el espectro IR.

Se ha reportado que los procesos fotooxidativos de los MP de PP suelen conducir a la formación de grietas en la superficie expuesta del material a la radiación UV, lo cual tiene un importante efecto en la generación de NP y fragmentos inclusive de menor tamaño. En la figura 23, se comparan las micrografías un MP de PP sin oxidar con un MP de PPox por 75 días.

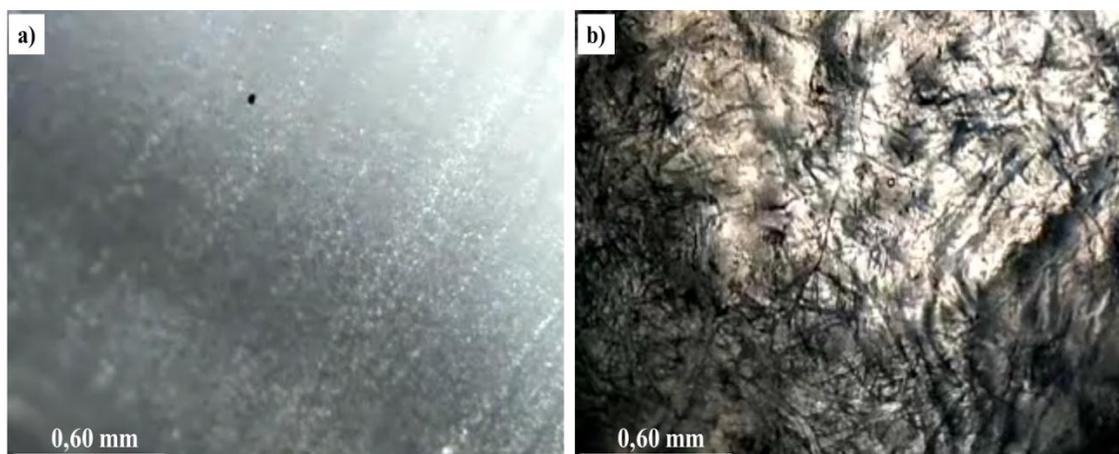


Figura 23. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de MP de PP: a) sin oxidar y b) oxidados por 75 días.

Se logró evidenciar como la superficie del plástico se tornó rugosa y con gran cantidad de zonas ennegrecidas, producto de la exposición a la radiación UV, no observada en el MP sin modificar químicamente. Cabe destacar, que este proceso puede ser explicado desde el punto de vista macromolecular (Fayolle *et al.*, 2007); a través de la escisión aleatoria de la cadena polimérica, se conlleva a una disminución de la masa molecular

del polímero (Fayolle, *et al.* 2008), induciéndose la fragilización del material plástico, la pérdida de la resistencia mecánica y finalmente, favoreciendo su fragmentación (Rouillon, *et al.* 2016). Estos efectos observados en la morfología de los MP de PPox facilitan los procesos de adsorción de contaminantes en la superficie del material, dado que la rugosidad y la modificación estructural del polímero, generados por la fotooxidación favorecen los procesos de interacción entre los MP y los contaminantes que se encuentren en el medio (Jooÿ *et al.*, 2021).

De igual forma, fueron determinados los IC de los MP de PP obtenidos en el muestreo del sector de playa Blanca los cuales se muestran en tabla 6, con valores entre 1,7531 y 5,7955, lo cual sugiere un mayor grado de oxidación en las muestras recolectadas, superiores a los determinados en el proceso de oxidación controlada.

Tabla 6. Índice de carbonilo de los microplásticos de PP fotooxidados recolectados en el sector de playa Blanca en la localidad de Mochima, estado Sucre, Venezuela.

Microplástico	$A(C=O)_{1850-1580}$	$A(C-C)_{820-790}$	IC
3	0,009684	0,005524	1,7531
4-5	0,007395	0,001276	5,7955
6	0,007155	0,001449	4,9379
7-8	0,009468	0,003114	3,0405

*A: área bajo la curva en la señal correspondiente en el espectro IR.

Aunque no se puede establecer el tiempo de exposición del material a la radiación UV en el ambiente, por los múltiples factores medioambientales que inciden sobre este proceso, sí es posible establecer que las superficies erosionadas, los bordes irregulares y la fragilidad de los distintos fragmentos son producto, entre otros factores, de la exposición por tiempos prolongados a la radiación UV.

En este sentido, los valores de IC de los MP-4 y MP-5, indican que éstos han permanecido expuestos por mayor tiempo a la radiación UV en el ambiente, por lo que son los fragmentos más fotooxidados, lo que coincide con las observaciones hechas por medio de la MO, donde se observaron en ambos casos las superficies más irregulares y erosionadas (figura 14).

Fotooxidación de polietileno de alta densidad

A pesar de que en el muestreo no se obtuvieron MP de PEAD, se desarrolló un proceso fotooxidativo bajo condiciones controladas similares a las seguidas en el caso del PP, debido a que éste es el principal polímero producido a nivel mundial y resultó interesante estudiar su fotooxidación. Los MP de PEAD comercial fueron sometidos a la exposición de la radiación UV durante 15, 30 y 45 días, para evaluar los cambios químicos en el polímero. En la figura 24 se observan los espectros FTIR de los MP de PEAD con diferentes tiempos de exposición, se pueden observar sin cambios aparentes las señales propias del PEAD, como los estiramientos asimétricos (ν_{as}) y simétricos (ν_s) del grupo $-CH_2$, a 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , respectivamente, la flexión (σ) de los CH_2 entre 1470 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} , y se observan las bandas de flexión simétrica en el plano de los grupos $-CH_2$ entre 730 cm^{-1} y 720 cm^{-1} .

Como se mencionó, en ninguna de las muestras se evidenció un cambio indicativo de la oxidación, ya que no están presentes las señales correspondientes a cetonas, lactonas, ácidos carboxílicos, aldehídos o ésteres que normalmente se presentan en el PEAD parcialmente oxidado.

Químicamente, el PEAD se caracteriza por ser un polímero lineal, bastante estable y sin más que enlaces de tipo C-H en su estructura; se ha establecido que este polímero presenta principalmente degradación por rompimiento de cadena debido a efectos de la temperatura y por ramificación y/o entrecruzamiento debido al estrés mecánico a bajas temperaturas (Abad *et al.*, 2004). Además, en la mayoría de los casos, los procesos oxidativos del PEAD, suelen ser térmicos, por encima de los $290\text{ }^\circ\text{C}$ (Breen *et al.*, 2000); no obstante, se ha demostrado que durante los primeros 30 días de exposición de las muestras de PEAD a la radiación UV, se observa el aumento de la intensidad de la banda de absorción IR del carbonilo, debido a la fotooxidación de los plastificantes y estabilizadores que contiene el polímero. Mientras que, a partir de los 60 días de exposición a la radiación UV, se produce la fotooxidación de las cadenas y la banda de absorción IR tiende a ensancharse, debido a la formación simultánea de grupos

carbonílicos correspondientes a ésteres, cetonas, anhídridos y grupos vinilos (Martínez-Romo *et al.*, 2015).

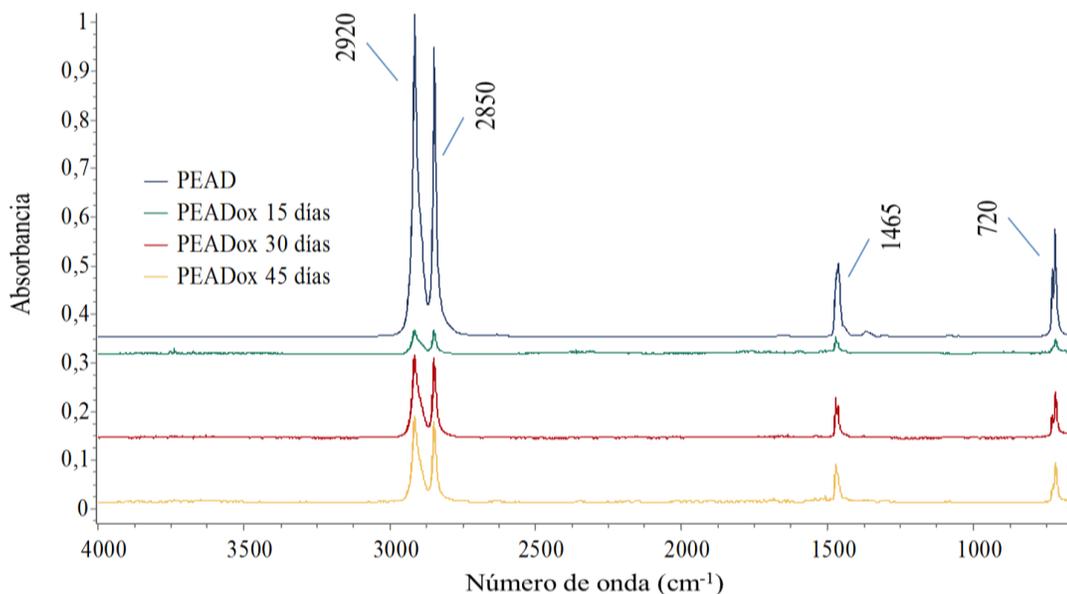


Figura 24. Espectros FTIR de los MP de PEAD a diferentes tiempos de fotooxidación.

Algunos autores han reportado la degradación y oxidación significativa PEAD a través de análisis por espectroscopia FTIR, en polímeros reciclados post consumo y expuesto al medio ambiente bajo la ocurrencia de reacciones de Norrish tipo I y II (figura 25) (Méndes *et al.*, 2003).

Un factor importante es que de la misma manera que el PP, la escisión de las cadenas en el PEAD a través de las reacciones fotooxidativas, generan grupos hidroperóxidos que promueven la obtención de grupos carbonilos (Macêdo *et al.*, 2006). Sin embargo, a diferencia del PP donde las reacciones de escisión de la cadena son predominantes sobre las reacciones de formación de reticulaciones, en el PEAD se presentan en algunos niveles de la degradación, cierta eficiencia en las reacciones de reticulación superiores a las de escisión de la cadena, principalmente en atmósferas libres de oxígeno, donde los radicales alquilo secundarios son suficientemente estables para que ocurra una recombinación (Macêdo *et al.*, 2006).

la SBPT en relación a las cantidades ya presentes en el medio (Bakir *et al.*, 2014).

Los tipos más comunes de SBPT incluyen productos de limpieza y aseo personal, pinturas, combustibles y lubricantes, fertilizantes, y fármacos, los últimos incluidos recientemente dentro de esta clasificación. Los fármacos son emitidos al ambiente durante su manufactura, uso y excreción, teniendo efectos nocivos en los ecosistemas y en los seres humanos. Usualmente, la mayoría de los medicamentos detectados en los cuerpos de agua incluyen analgésicos, antiepilépticos, antidepresivos, anticonvulsivos, antibióticos, antihiperglucémicos, antiinflamatorios y anticonceptivos (Wilkinson *et al.*, 2021).

En vista de la elevada persistencia de los MP y los fármacos en los mares y océanos, algunos autores han reportado estudios de adsorción/absorción en sistemas MP-fármacos evaluando las variables del medio que los contenga, tales como el *pH*, la temperatura, salinidad y la cantidad de materia orgánica, con la finalidad de estudiar las interacciones entre ambos contaminantes, la capacidad de transporte del MP y la posible liberación de la SBPT al medio ambiente.

Análisis espectroscópico de los fármacos como sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas

Considerando lo antes mencionado, se seleccionaron como SBPT a ser estudiadas tres tipos de fármacos cuya presencia en el medio marino ha sido reportada en reiteradas ocasiones, la ampicilina (F_1), el diclofenac sódico (F_2) y el ketoprofeno (F_3), todos analizados en presentación de ampollas por su solubilidad en agua.

En la figura 26 se muestra el espectro FTIR de la ampicilina (F_1), un antibiótico betalactámico y cuyas señales de absorción se encuentran descritas en la tabla 7.

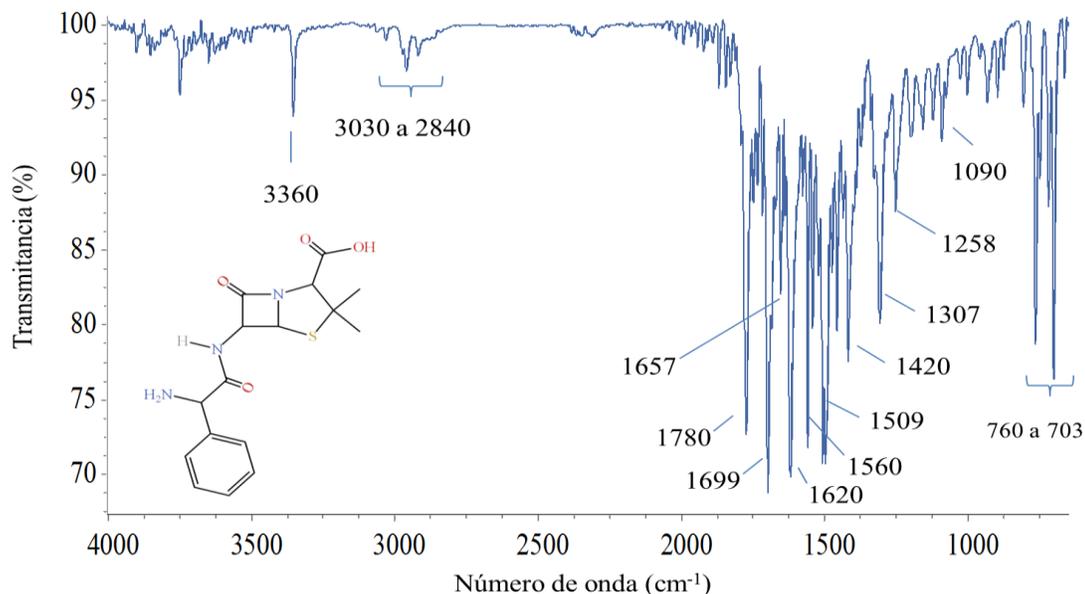


Figura 26. Espectro FTIR de la ampicilina.

Tabla 7. Asignaciones de las señales del espectro FTIR de la ampicilina.

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
C=C-H (aromático)	Flexión (σ)	760-703
C-N	Flexión (σ)	1258-1090
C-O	Flexión (σ)	1307
O-H	Flexión (σ)	1420
C=C (aromático)	Estiramiento (ν)	1509
N-H	Flexión (σ)	1560
N-H	Flexión (σ)	1620
C=O (NH-C=O)	Estiramiento (ν)	1657
C=O (COOH)	Estiramiento (ν)	1699
C=O (β -lactama)	Estiramiento (ν)	1780
C-H (-CH ₃)	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s)	3030-2840
O-H	Estiramiento (ν)	3360
N-H		

Se puede observar, en la figura 26, una señal aguda a 3360 cm⁻¹ propia de las contribuciones de los estiramientos (ν) de los enlaces O-H y N-H, respectivamente. Entre 3030 cm⁻¹ y 2840 cm⁻¹ se tienen las bandas propias de los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) de los enlaces C-H. Tres señales intensas se ubican en la región

entre 1780 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos (ν) de los grupos C=O de tipo lactama, amida y ácido carboxílico, registrados a 1780 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} y 1657 cm^{-1} , respectivamente. Las flexiones (σ) del enlace N-H se ubican entre 1620 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , y entre 1258 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} , adicionalmente, una banda bastante intensa y característica de este compuesto se encuentra definida entre 760 cm^{-1} y 706 cm^{-1} asignada a la flexión (σ) del enlace doble C=C del anillo aromático, ubicado en uno de los extremos de la estructura molecular.

En la figura 27, se muestra el espectro FTIR del diclofenac sódico (F_2), un antiinflamatorio de amplio espectro y cuyas asignaciones de las diferentes señales se encuentran reportadas en la tabla 8.

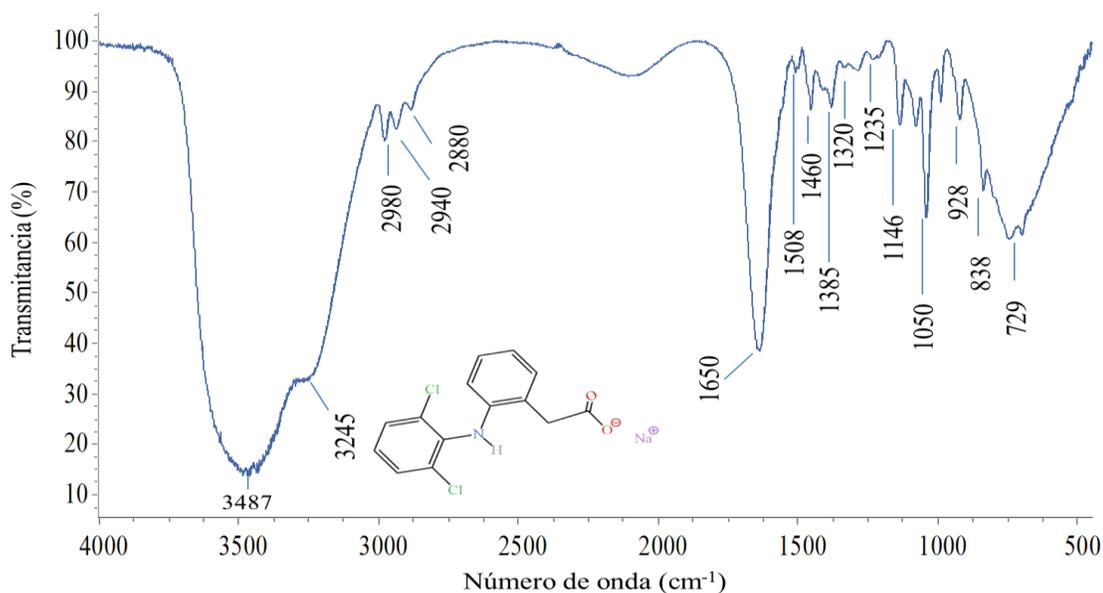


Figura 27. Espectro FTIR del diclofenac sódico.

Se observa una señal intensa desde 3500 cm^{-1} hasta 3000 cm^{-1} correspondientes a la contribución de los estiramientos de los grupos hidroxilos (-OH) a 3487 cm^{-1} y aminos (-NH) a 3245 cm^{-1} , entre 2980 cm^{-1} y 2880 cm^{-1} se ubican las señales de los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) de los grupos- CH_2 , a 1650 cm^{-1} se presenta la señal del estiramiento del enlace C=O del grupo carboxilato, a 1508 cm^{-1} se

puede localizar la flexión (σ) del enlace N-H de la amina secundaria, la flexión asimétrica (σ_{as}) de los enlaces C-H en los grupos $-\text{CH}_2$ se presenta a 1480 cm^{-1} , a 1380 cm^{-1} se presenta la señal de la flexión del enlace C-O; mientras que, a 1050 cm^{-1} se encuentra la flexión del enlace C-N, entre 930 cm^{-1} y 800 cm^{-1} los estiramientos de los dobles enlaces C=C de los anillos aromáticos, y a 729 cm^{-1} se presenta la banda del estiramiento (ν) del enlace C-Cl.

Tabla 8. Asignaciones de las bandas del espectro FTIR del diclofenac sódico.

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
C-Cl	Estiramiento (ν)	729
C=C (aromático)	Estiramiento (ν)	930-800
C-N	Flexión (σ)	1050
C-N	Estiramiento (ν)	1146
C-N	Estiramiento (ν)	1235
C-O	Flexión (σ)	1320
O-H	Flexión (σ)	1385
C-H ($-\text{CH}_2$)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1460
N-H	Flexión (σ)	1508
C=O	Estiramiento (ν)	1650
C-H	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s)	2980-2880
N-H	Estiramiento (ν)	3245
O-H	Estiramiento (ν)	3487

En la figura 28, se presenta el espectro FTIR del ketoprofeno (F_3), un medicamento con un alto potencial analgésico, usualmente empleado para el tratamiento de enfermedades reumáticas, traumatológicas y procesos inflamatorios. En la tabla 9, se identifican las señales observadas en el espectro, con una señal ancha e intensa entre los 3600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} para el estiramiento del grupo $-\text{OH}$, de igual forma una serie de señales entre 2980 cm^{-1} y 2890 cm^{-1} que pueden ser asignados a los estiramientos simétricos (ν_s) y asimétricos (ν_{as}) de los enlaces C-H. La señal observada a 1650 cm^{-1} corresponde a la suma de las contribuciones de los estiramientos del grupo carbonilo, con una flexión (σ) del enlace C-O a 1320 cm^{-1} , a 1460 cm^{-1} se evidencian las flexiones asimétricas (σ_{as}) de los enlaces C-H (en el anillo y en la cadena lateral) y, entre 830 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se

observan las señales de las flexiones fuera del plano de los enlaces C-H en el anillo aromático. A 1400 cm^{-1} se encuentra ubicada la señal de flexión de enlace O-H, y entre los 1140 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} se observan las flexiones asimétricas de los enlaces C=C-H, mientras que a 920 cm^{-1} podemos identificar la señal de flexión del enlace C-O-H. Los estiramientos de los dobles enlaces C=C conjugados en el anillo aromático se observan entre 930 cm^{-1} y 800 cm^{-1} .

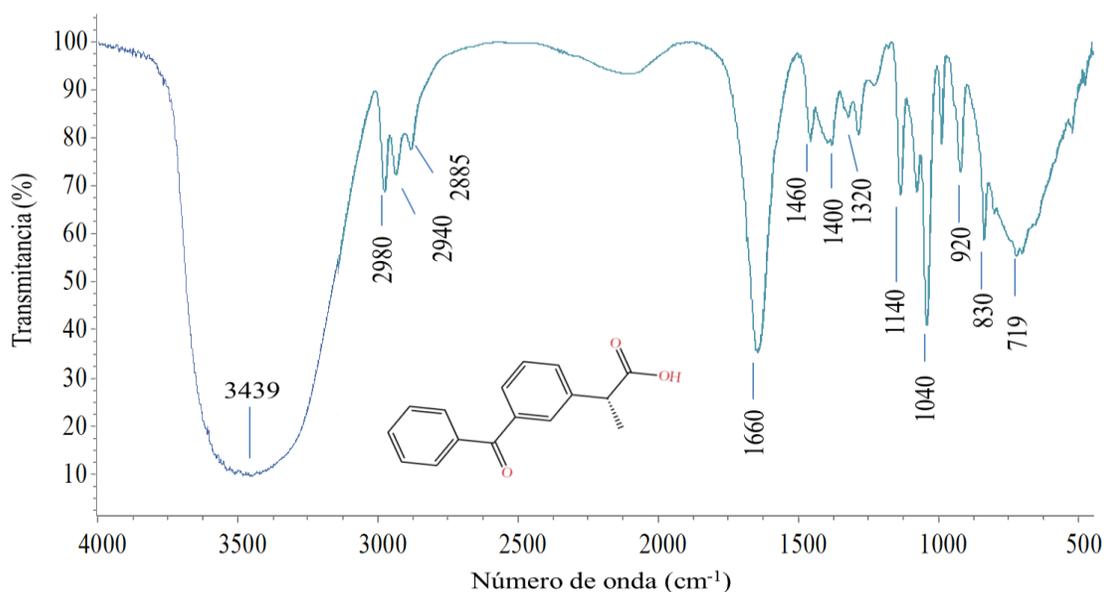


Figura 28. Espectro FTIR del ketoprofeno.

Tabla 9. Asignaciones de las bandas en el espectro FTIR del ketoprofeno.

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
C-H (aromático)	Flexión asimétrica (σ_{as})	830-700
C=C (aromático)	Estiramiento (ν)	930-800
C-O-H	Flexión (σ)	920
C=C-H	Flexión (σ)	1140-1040
C-O	Flexión (σ)	1320
O-H	Flexión (σ)	1400
C-H (-CH ₃)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1460
C=O	Estiramiento (ν)	1660
C-H	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_{s})	2980-2890
O-H	Estiramiento (ν)	3439

Los analgésicos, antibióticos y antiinflamatorios analizados tienen las características de

ser sustancias persistentes en el medio marino, capaces de interactuar con MP y quedar adsorbidas o absorbidas en la matriz del material. La ocurrencia y estabilidad del proceso de sorción dependerá de las condiciones que presente el adsorbente (o absorbente) y el adsorbato, así como de la presencia de grupos funcionales específicos en el polímero, bien sea por oxidación del material o por su naturaleza química, capaces de interactuar con ciertas regiones donadoras yceptoras de densidad electrónica en el fármaco.

Interacciones Microplástico-Fármaco: Análisis espectroscópico

En vista de las posibilidades que presentan los MP de interactuar en el ambiente con las SBPT, se desarrolló de forma controlada un estudio para evaluar los procesos de adsorción de MP con los tres tipos de fármacos descritos anteriormente. Los sistemas MP-Fármaco se evaluaron con MP(PP) y MP(PPox). A través de la espectroscopia FTIR se evaluó el desplazamiento de las bandas de cada uno de los sistemas, producto de las posibles interacciones entre los componentes que lo integran.

En la figura 29, se muestran los espectros FTIR de los componentes y del conjunto en el sistema de MP de polipropileno-ampicilina (PP-F₁). Se puede apreciar en el espectro del sistema PP-F₁ (figura 29.c) un ensanchamiento en las señales del estiramiento de los enlaces O-H y N-H a 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , respectivamente; con respecto al espectro del PP (figura 29.a). Los cambios experimentados en estas señales se encuentran asociados con la presencia de interacciones de tipo enlaces de hidrógeno intermoleculares (Li *et al.*, 2018). En vista de que el sistema se encuentra constituido por PP y ampicilina, es difícil asociar este resultado a una interacción electrostática entre estos compuestos, debido a que no existen zonas polares en el polímero capaces de interactuar con el fármaco. Se puede inferir que este ensanchamiento puede deberse a la solvatación por las moléculas de solvente (agua), presente en la matriz del sistema. Otra serie de señales observadas en la figura 29.c que se pueden asociar a la presencia del fármaco en el sistema PP-F₁ son las del estiramiento del grupo C=O a 1657 cm^{-1} , los estiramientos de los enlaces dobles C=C a 1509 cm^{-1} y las flexiones C=C a 720 cm^{-1} ,

respectivamente.

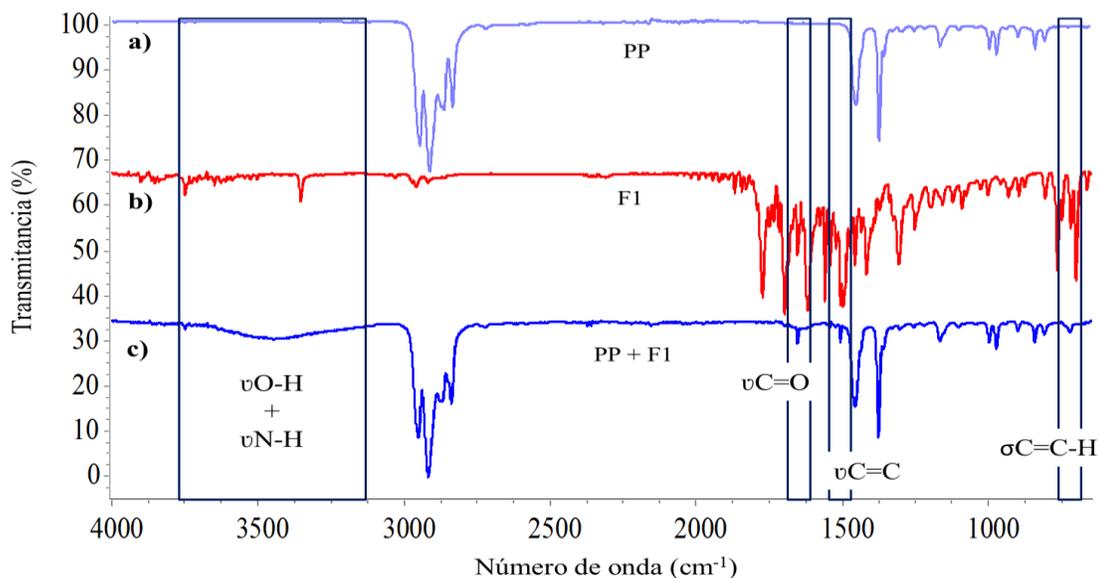


Figura 29. Espectros FTIR del sistema PP-F₁.

Las observaciones sugieren la presencia de la ampicilina en las muestras de polipropileno; a fin de corroborar la naturaleza de esta asociación, las muestras se sometieron a un lavado con agua desionizada y bajo agitación constante durante 3 días. En la figura 30, se pueden observar los espectros FTIR de los sistemas PP-F₁ antes (figura 30.a) y después (figura 30.b) de ser lavado.

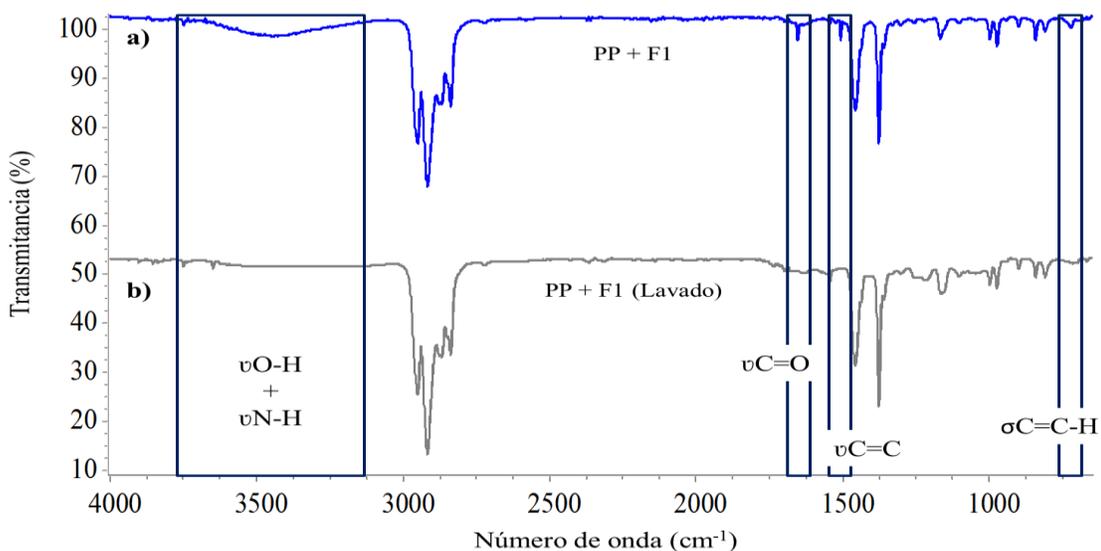


Figura 30. Espectros FTIR del sistema PP-F₁ antes y después del lavado.

Es de resaltar, en la figura 30.b, la desaparición de gran parte de las señales que inicialmente habían sido asignadas al fármaco, obteniéndose prácticamente el espectro FTIR del PP de partida, lo que indica que no se llegó a formar ninguna interacción efectiva entre el MP y la ampicilina.

De igual forma, en la figura 31 se pueden observar los espectros FTIR de los componentes del sistema MP de polipropileno-diclofenac sódico (PP-F₂), en el cual se logró corroborar la presencia de la señal de los grupos O-H y N-H a 3465 cm⁻¹ y 3245 cm⁻¹ del fármaco, así como otras señales de interés relacionadas con F₂ correspondientes a los enlaces C=O, C-Cl y C-N (figura 31.c). El resultado obtenido se comparó con la suma teórica de los espectros de los componentes del sistema, y se evidenció la similitud existente (ver figura A7, apéndice A).

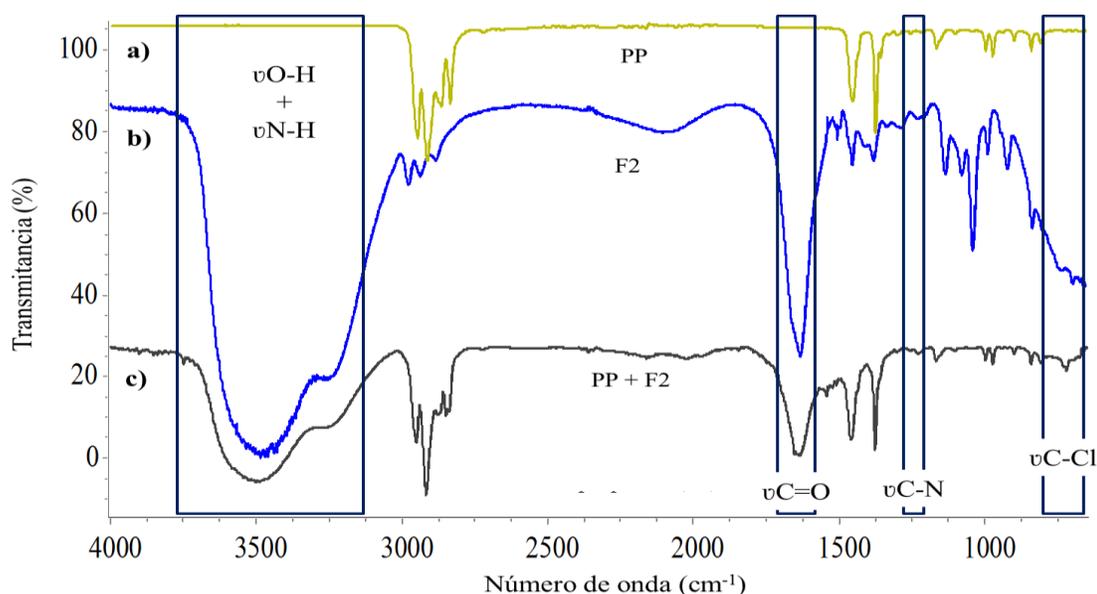


Figura 31. Espectros FTIR del sistema PP-F₂.

Con la misma finalidad que en el caso anterior, los espectros FTIR del sistema PP-F₂ se compararon antes y después de ser lavadas las muestras, se obtuvo un comportamiento similar al observado para el F₁ con la desaparición de las señales de interés del fármaco F₂ (figura 32).

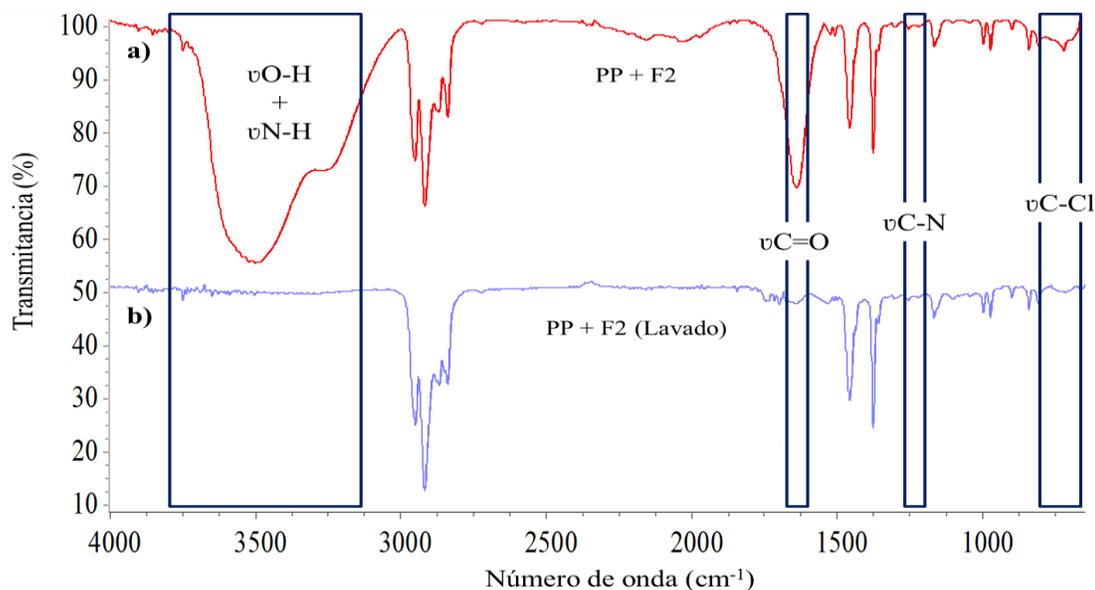


Figura 32. Espectros FTIR de los sistemas PP-F₂ antes y después lavado.

De forma análoga, se desarrolló el mismo procedimiento para el sistema MP de polipropileno-ketoprofeno (PP-F₃). En la figura 33, se puede observar al comparar los espectros FTIR de los componentes individuales y del sistema PP-F₃, que en este último se presentan las señales características de F₃, tales como las del grupo O-H a 3410 cm⁻¹ y otras de interés, definidas para el estiramiento del enlace C=O, y las flexiones de los enlaces C=C de anillos aromáticos. Haciéndose las sumas teóricas de los espectros FTIR de los componentes del sistema, se constató la correspondencia del espectro obtenido experimentalmente, con los teóricos (ver figura A8, apéndice A). Estas señales fueron removidas de los espectros FTIR del sistema PP-F₃ luego del lavado de los MP con agua desionizada, quedando solamente las señales propias del PP (figura 34).

En los tres sistemas descritos anteriormente: PP-F₁, PP-F₂ y PP-F₃, el polipropileno no presentó en su cadena polimérica ningún otro tipo de grupos funcionales (distintos a los -CH₃), que pudiesen ser capaces de formar interacciones relativamente fuertes y estables con los grupos polares existentes en los fármacos. Por lo que la aparición de las señales en los espectros FTIR experimentales, pueden ser asociadas más que todo a una fisiorción, en la que la SBPT considerada, se adhirió débilmente a la superficie del MP,

capaz de ser desplazada con el simple tratamiento mecánico efectuado.

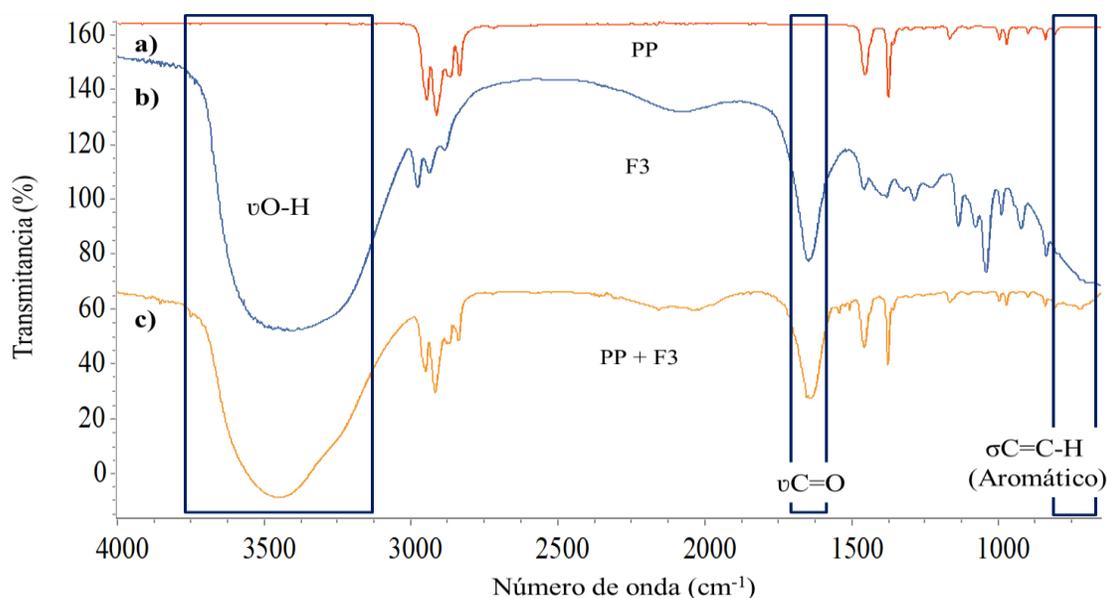


Figura 33. Espectros FTIR del sistema PP-F₃.

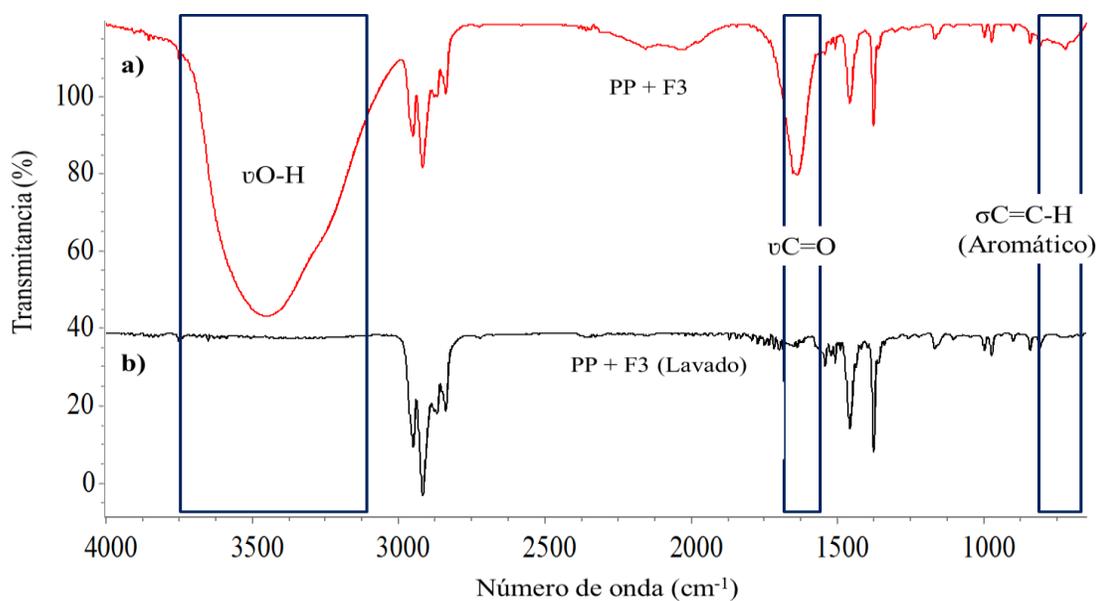


Figura 34. Espectros FTIR del sistema PP-F₃ antes y después del lavado.

Caso diferente al que se presentó en los sistemas con polímeros oxidados (PPox-Fármaco), los cuales como ya se ha mencionado tienen en sus estructuras grupos

funcionales polares, capaces de formar algún tipo de interacción electrostática MP-Fármaco. En la figura 35, se muestran los espectros FTIR del sistema MP de polipropileno fotooxidado-ampicilina (PPox-F₁), en relación con los componentes del sistema, es posible visualizar en la figura 35.c, un ensanchamiento en la región del espectro correspondiente a los estiramientos de los grupos -OH del sistema en comparación con la del fármaco (figura 35.a), de igual forma se observa un desplazamiento de la señal a 3414 cm⁻¹, representando una máxima de absorción 32 cm⁻¹ menor, en comparación con la región del -OH del polímero oxidado (figura 35.b). Estos desplazamientos pueden ser racionalizados en términos de posibles interacciones electrostáticas de tipo enlace de hidrógeno entre la ampicilina y el polímero oxidado. Los desplazamientos observados, sugieren que la fuerza y estabilidad de la interacción generada puede garantizar una asociación real y persistente en el sistema formado, contrario a los casos anteriores.

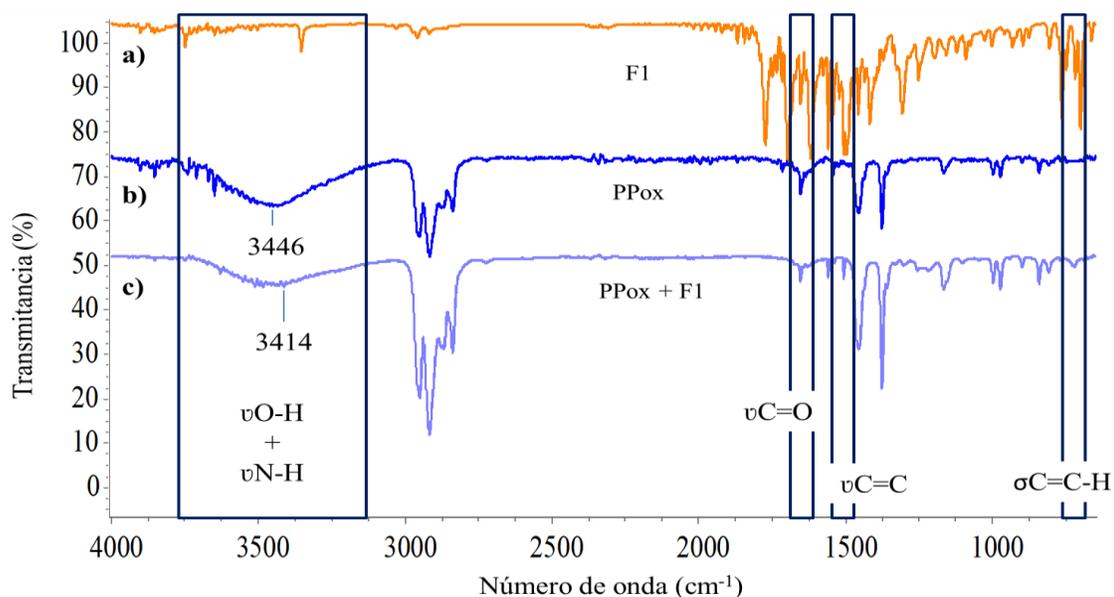


Figura 35. Espectros FTIR del sistema PPox-F₁.

Al comparar los sistemas PPox-F₁ antes y después del lavado, se pudo observar que permanecen las señales características del medicamento, aunque con ciertas disminuciones en las intensidades de las bandas (figura 36). Esto puede ser debido a que

durante el lavado se remueven las moléculas del fármaco débilmente asociadas al polímero.

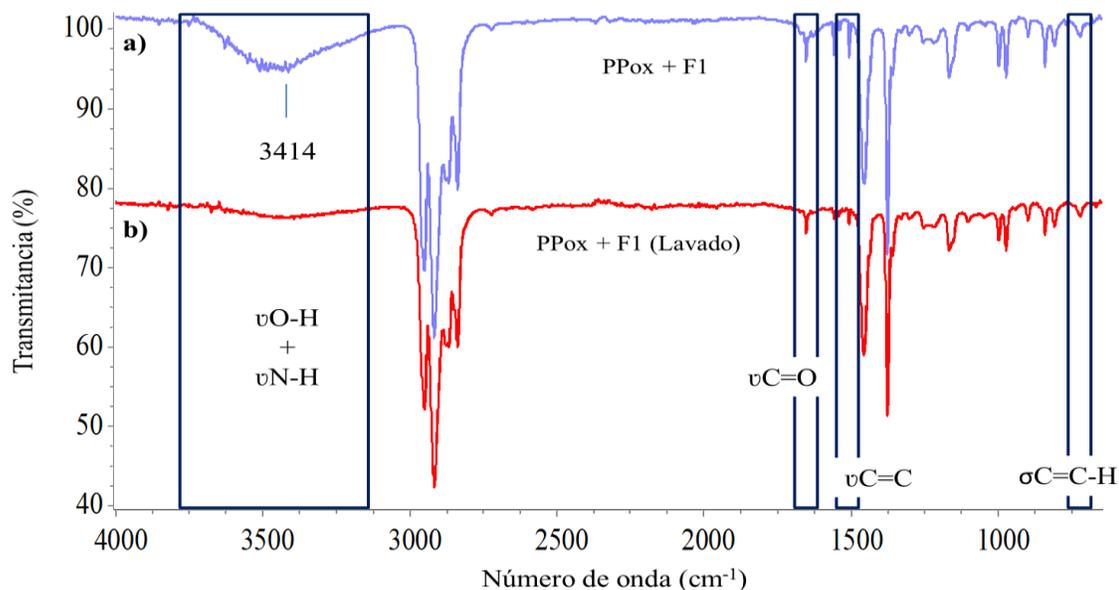


Figura 36. Espectros IR del sistema PPox-F₁ antes y después del lavado con agua desionizada.

En el caso del sistema MP de polipropileno fotooxidado-diclofenac sódico (PPox-F₂), los espectros FTIR de cada componente y del sistema PPox-F₂, se muestran en la figura 37, donde se observa la presencia en el sistema PPox-F₂ (figura 37.c) de una señal ancha y doble entre 3500 cm⁻¹ y 3100 cm⁻¹ característica de los grupos -OH y -NH del F₂, con una máxima intensidad ubicada a 3420 cm⁻¹, la cual se encuentra desplazada entre 20 cm⁻¹ y 60 cm⁻¹, aproximadamente, en relación con los valores registrados para los componentes del sistema (figuras 37.a y 37.b), manteniéndose las señales en los números de onda correspondientes inclusive posterior al lavado, solo con pequeñas disminuciones en las intensidades de algunas señales tales como la de los estiramientos de los grupos carbonilos a 1650 cm⁻¹ y la del grupo hidroxilo y amino en la región comprendida entre 3600 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹ (figura 38) como consecuencia de la remoción de las moléculas del fármaco débilmente unidas al polímero.

De igual forma, se observa el mismo comportamiento en las señales características del

diclofenac sódico, bajo las cuales se hizo el seguimiento de la presencia del fármaco en el sistema, es decir, comprendidas entre 1300 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-N y C-Cl, respectivamente; las cuales persisten en el sistema indicando que se trata de interacciones estables (figura 39).

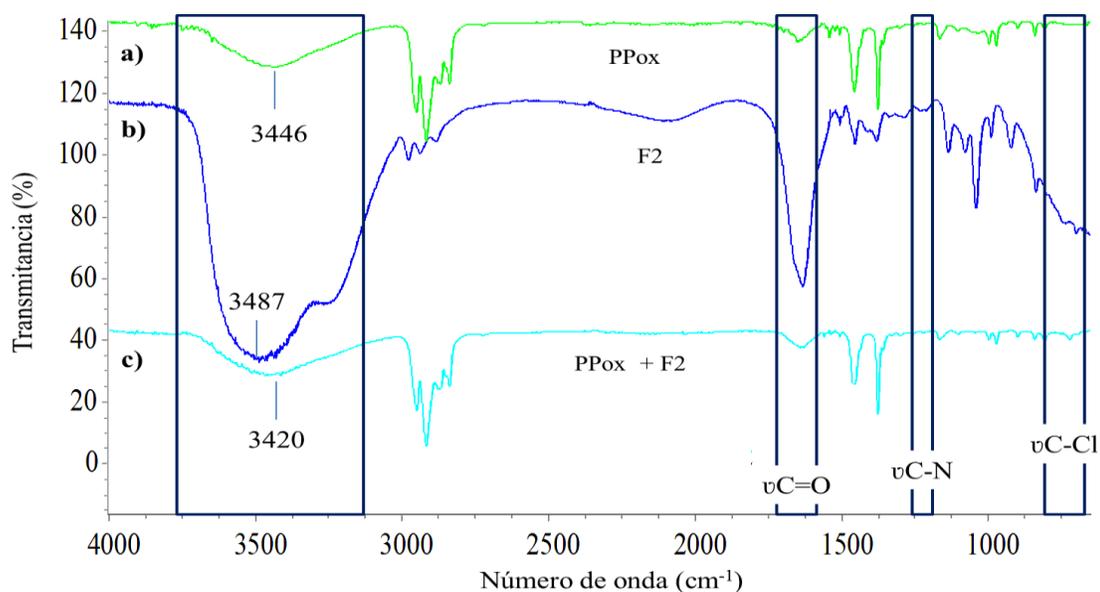


Figura 37. Espectros FTIR del sistema PPox-F₂.

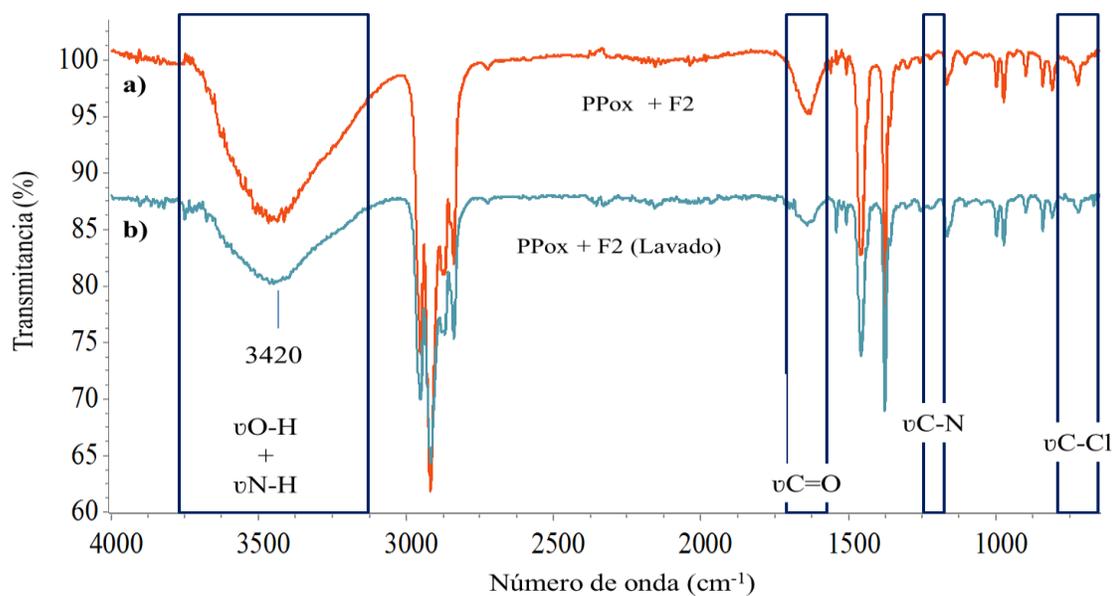


Figura 38. Espectros FTIR del sistema PPox-F₂ antes y después del lavado.

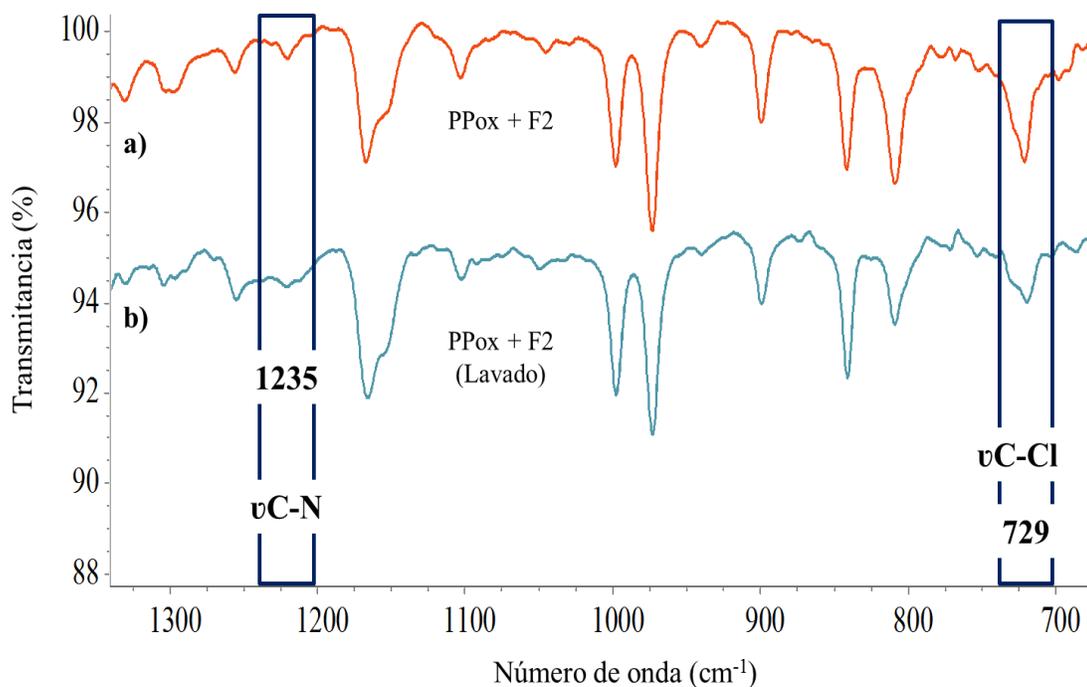


Figura 39. Espectro FTIR en la región comprendida entre 1300 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹ del sistema PPox-F₂: a) antes y b) después del lavado.

En el sistema MP de polipropileno fotooxidado-ketoprofeno (PPox-F₃), se presentó un caso similar, en el que la banda de absorción de los grupos -OH se ubicaron a aproximadamente a 3430 cm⁻¹, mientras que los componentes por separado, registraron frecuencias de estos grupos entre 3441 cm⁻¹ y 3439 cm⁻¹, para el PPox y el F₃, respectivamente, como se puede observar en la figura 40.

Al hacer las comparaciones del sistema PPox-F₃, antes y después del lavado con agua desionizada (figura 41), se evidenció una respuesta similar a los dos casos anteriores, ya que se mantuvieron ciertas bandas asignadas al fármaco, pero con intensidades relativamente menores, tales como las señales presentes en la región comprendida entre 1140 cm⁻¹ y 1040 cm⁻¹, asignadas a las flexiones de los enlaces dobles C=C del anillo aromático (σC=C-H) y las flexiones de los enlaces C-H en el anillo aromático a 720 cm⁻¹, aproximadamente (figura 42).

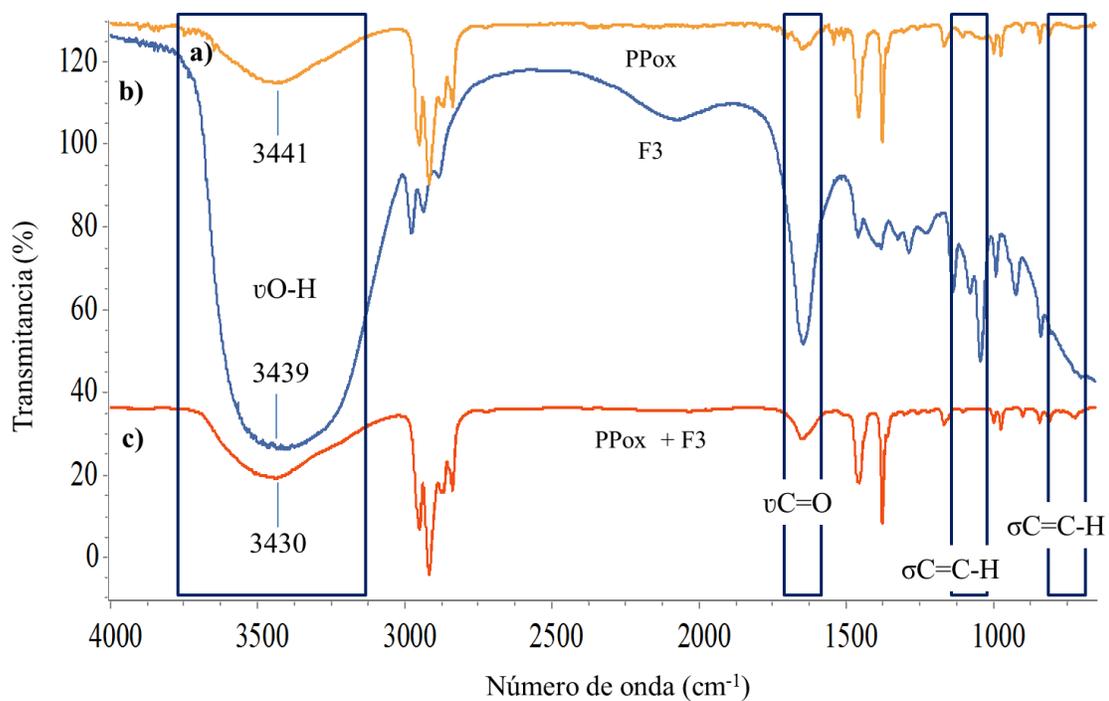


Figura 40. Espectros FTIR del sistema PPOx-F₃.

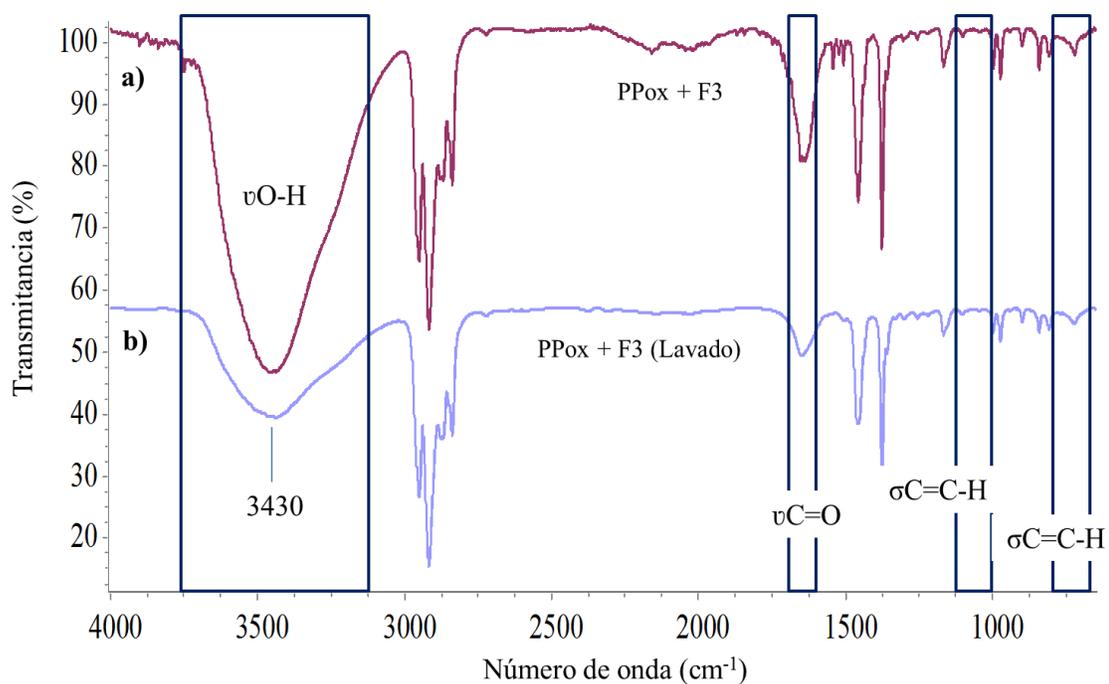


Figura 41. Espectros FTIR del sistema PPOx-F₃ antes y después del lavado.

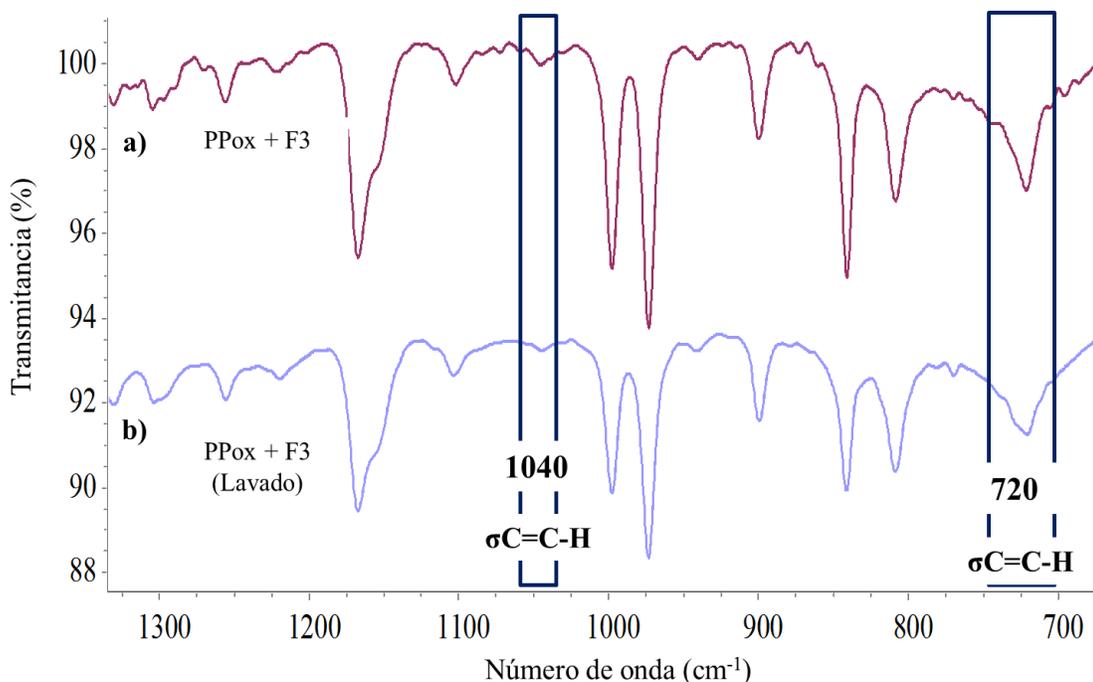


Figura 42. Espectro FTIR en la región comprendida entre 1300 cm^{-1} y 700 cm^{-1} del sistema PPox-F₃: a) antes y b) después del lavado.

La disminución en las intensidades de las bandas de los fármacos luego de los lavados de los MP, permite inferir que cierta cantidad de los medicamentos fue removida de la superficie del plástico con el tratamiento por agitación magnética, quedando solamente adheridas en la superficie las moléculas con la correcta disposición espacial capaces de orientarse hacia los grupos polares correspondientes en el PPox. De igual forma, es posible confirmar que los desplazamientos y ensanchamientos de las bandas de los grupos -OH a números de ondas inferiores en los tres sistemas pueden estar asociados con la ocurrencia de interacciones de tipo enlace de hidrógeno (Li *et al.*, 2018).

Valores menores de los números de onda llevan asociados un aumento de la distancia del enlace. La pérdida de densidad electrónica por uno de los extremos de la cadena es ganado por el extremo deficiente electrónicamente de la especie aceptora, a través de las cuales se forma la interacción electrostática. La asociación MP-Fármaco propuesta, aunque no es tan fuerte como un enlace químico, si fue lo suficientemente estable como para mantenerse posterior al tratamiento con agitación magnética desarrollado en los

MP. Este efecto permitió analizar la capacidad de adsorción de los MP oxidados, comparados con los MP que carecen de grupos polares capaces de interactuar con las SBPT presentes en sistemas acuosos, estableciéndose una brecha importante entre los tipos de asociaciones físicas y químicas entre los MP y las SBPT.

Modelaje molecular de los sistemas microplásticos-fármacos

Modelaje molecular de los componentes del sistema

Con la finalidad de evaluar las interacciones químicas entre los MP de PPox y los fármacos (como SBPT) analizadas experimentalmente, se realizó un modelaje usando los programas comerciales *Gauss View 5.0* como interfaz gráfica de diseño molecular, y *Gaussian 9.0W* como motor de cálculo, ambos compatibles con *Windows*, y para profundizar y dar soporte a las interpretaciones de los cambios observados espectroscópicamente.

Optimización geométrica

Cada uno de los componentes individuales (MP y fármaco) así como el sistema (MP-Fármaco) fue modelado bajo el nivel DFT, usando B3LYP/6-31++G(d,p) como conjunto funcional/base. Todos los modelos computacionales se evaluaron en fase gaseosa, considerándose en cierta forma “ideales”, de igual forma, fueron realizados cálculos en fase acuosa, a través del modelo de polarización continua (CPCM, por sus siglas en inglés, *polarized continuum model*), empleando agua como solvente.

En el caso de los MP de PP, se modelaron dímeros de las estructuras para el análisis de las interacciones químicas, no siendo necesario el uso de cadenas más largas, ya que se ha reportado buena reproducibilidad empleando este nivel de teoría, dado que la secuencia repetitiva en el polímero es la misma que se describe con una cadena molecular de menor tamaño, y con un costo computacional menor.

En la figura 43, se muestran las estructuras optimizadas para los dímeros de PP y de PPox, en este último caso se inserta en la estructura del PP los grupos funcionales

aldehído, cetona y ácido carboxílico para representar los principales productos propuestos en el mecanismo de la fotooxidación del PP.

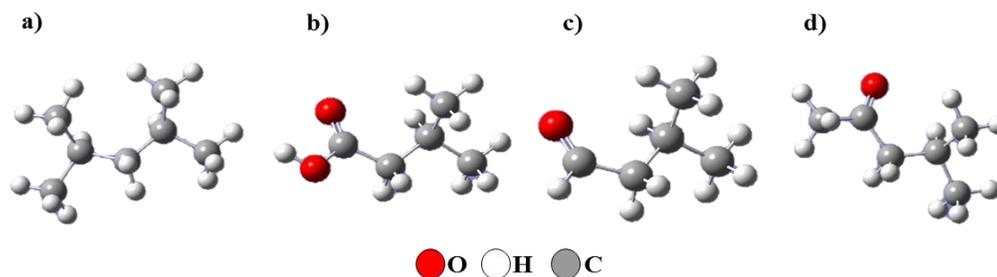


Figura 43. Estructuras optimizadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los dímeros: a) PP, b) PPOX(ácido carboxílico), c) PPOX(aldehído) y d) PPOX(cetona).

En la figura 44, se muestran las estructuras optimizadas de los fármacos utilizados en los análisis experimentales.

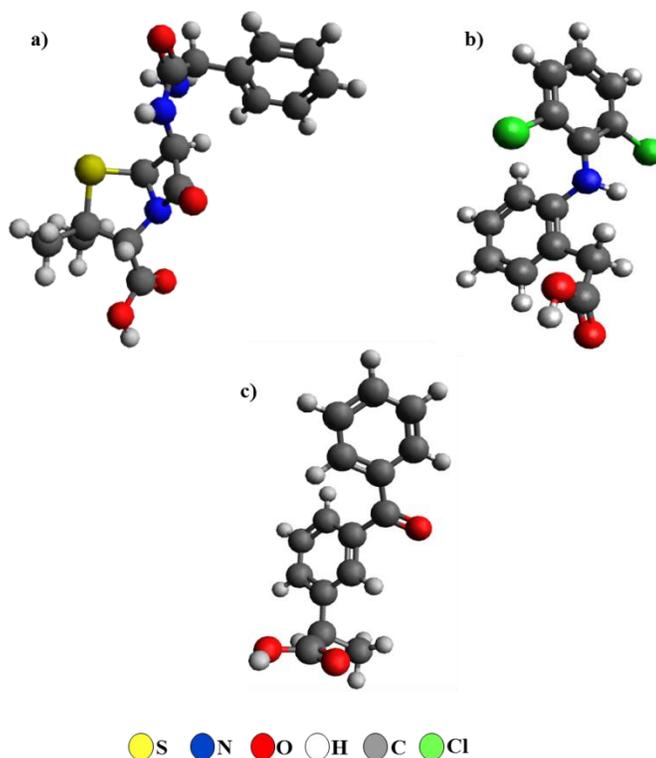


Figura 44. Estructuras optimizadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los fármacos: a) ampicilina, b) diclofenaco y c) ketoprofeno.

Frecuencias vibracionales

Mediante los cálculos de los modos normales de vibración de los dímeros y moléculas en estudio, se puede obtener los valores de los parámetros termodinámicos (entalpía, energía libre, entre otros) así como calcular los espectros IR de cada uno de ellos, lo que nos permite analizar los cambios observados experimentalmente y poderlos asignar a vibraciones específicas.

En la tabla 10, se muestran las asignaciones de las señales en el IR experimentales y teóricas, específicamente para los estiramientos de los grupos C=O e -OH en los productos fotooxidados del PP, por ser los grupos de interés para el estudio de las interacciones químicas, se observan algunas diferencias en la asignación de los $\tilde{\nu}$, atribuibles a las desviaciones en las frecuencias vibracionales teóricas con respecto las experimentales.

Tabla 10. Asignación de las bandas de absorción de los grupos funcionales polares de los productos fotooxidativos del PP obtenidos experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Grupo funcional	Número de onda experimental (cm ⁻¹)	Número de onda calculado (cm ⁻¹)	
		Fase gaseosa	Fase acuosa
C=O (aldehído)	1653	1805	1768
C=O (cetona)	1716	1786	1746
C=O (ácido carboxílico)	1701	1812	1766
-OH (ácido carboxílico)	3446	3750	3733

De igual forma, en las tablas 11 a 13 se muestran las señales en el IR de los modos vibracionales experimentales y calculados de los diferentes fármacos estudiados.

En las tablas 10-13, en términos generales se puede observar una buena concordancia entre los valores de las señales calculadas computacionalmente (teóricos) con respecto a las obtenidas experimentalmente, resaltando que se mantienen las tendencias en las mismas; sin embargo, se pueden notar pequeñas diferencias.

Tabla 11. Asignación de las bandas de absorción en el IR de la ampicilina (F₁) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda experimental (cm ⁻¹)	Número de onda teórico (cm ⁻¹)	
			Fase gaseosa	Fase acuosa
C=C-H (aromático)	Flexión (σ)	760-703	739-623	735-662
C-N	Flexión (σ)	1258-1090	1095-888	1100-884
C-O	Flexión (σ)	1307	1142	1146
O-H	Flexión (σ)	1420	1330	1326
C=C (aromático)	Estiramiento (ν)	1509	1532	1527
N-H	Flexión (σ)	1560	1508	1516
N-H	Flexión (σ)	1620	1663	1655
C=O (NH-C=O)	Estiramiento (ν)	1657	1744	1688
C=O (COOH)	Estiramiento (ν)	1699	1833	1790
C=O (β -lactama)	Estiramiento (ν)	1780	1859	1810
C-H	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s)	3030-2840	3210-3023	3196-3029
N-H	Estiramiento (ν)	3360	3590	3559
O-H	Estiramiento (ν)	3360	3750	3734

Tabla 12. Asignación de las bandas de absorción en el IR del dilofenaco (F₂) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda experimental (cm ⁻¹)	Número de onda teórico (cm ⁻¹)	
			Fase gaseosa	Fase acuosa
C-Cl	Estiramiento (ν)	729	779	770
C=C	Estiramiento (ν)	930-800	854-776	852-751
C-N	Flexión (σ)	1050	855	852
C-N	Estiramiento (ν)	1146	1292	1289
C-N	Estiramiento (ν)	1235	1320	1315
C-O	Flexión (σ)	1320	1347	1346
O-H	Flexión (σ)	1385	1385	1374
C-H (-CH ₂)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1470	1490	1476
N-H	Flexión (σ)	1508	1448	1447
C=O	Estiramiento (ν)	1650	1810	1768
C-H	Estiramiento asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_s)	2980-2880	3230-3050	3507-3229
N-H	Estiramiento (ν)	3245	3576	3579
O-H	Estiramiento (ν)	3465	3752	3739

Tabla 13. Asignación de las bandas de absorción en el IR del ketoprofeno (F_3) obtenidas experimentalmente y calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda experimental (cm^{-1})	Número de onda teórico (cm^{-1})	
			Fase gaseosa	Fase acuosa
C-H (aromático)	Flexión asimétrica (σ_{as})	830-700	614	550
C=C (aromático)	Estiramiento (ν)	930-800	630-622	764-616
C-O-H	Flexión (σ)	920	845-768	830-764
C=C-H	Flexión (σ)	1140-1040	1220-980	1198-1050
C-O	Flexión (σ)	1320-1280	1304-1275	1303-1271
O-H	Flexión (σ)	1400	1388	1384
C=C	Estiramiento (ν)	1460	1469	1466
C-H (-CH ₃)	Flexión asimétrica (σ_{as})	1460	1500	1485
C=O	Estiramiento	1660	1813-1720	1789-1683
C-H	asimétrico (ν_{as}) y simétrico (ν_{s})	2890-2980	3220-3050	3219-3056
O-H	Estiramiento (ν)	3410	3750	3737

La diferencia entre las frecuencias vibracionales teóricas y experimentales se pueden atribuir a que, en el estudio computacional, la molécula se analiza inicialmente en estado gaseoso bajo el concepto de “molécula solitaria” donde se desprecian todos los factores que pueden afectar a la misma, usualmente, las frecuencias en ese estado son mayores que en el estado sólido o líquido. Por otro lado, los espectros teóricos no consideran inicialmente las contribuciones de los movimientos anarmónicos, solamente las armónicas, generando variaciones en las frecuencias obtenidas.

Interacciones polipropileno oxidado-fármaco. Análisis computacional

Los sistemas MP-SBPT fueron modelados computacionalmente considerando las estructuras de los productos fotooxidados del PP y los tres fármacos evaluados experimentalmente. Se analizaron los espectros IR teóricos (computacionales) en búsqueda de nuevas señales o desplazamientos de las ya observadas, como evidencia de posibles interacciones entre los componentes de cada uno de los sistemas simulados, tanto en fase gaseosa como en fase acuosa.

En la tabla 14, se muestran específicamente los valores de número de onda ($\tilde{\nu}$) a los cuales aparecen en los sistemas modelados los movimientos vibracionales de los grupos –OH en las fases gaseosa y acuosa, se puede observar que presentan un máximo de absorción ampliamente desplazados a números de ondas menores en comparación con los valores obtenidos para los fármacos y los dímeros del PPox que están ubicados entre los 3700 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} (tablas 10-13). Estos desplazamientos, se asocian a interacciones químicas tipo enlaces de hidrógeno entre los componentes de los sistemas, como se ilustran en las figuras 45 a 47, propuestas para los sistemas MP-SBPT.

Tabla 14. Frecuencias vibracionales calculadas al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los grupos –OH en los sistemas MP-SBPT.

Sistemas MP-SBPT	Número de onda (cm^{-1})	
	Fase gaseosa	Fase acuosa
PPox _(aldehído) -F ₁	3334	3186
PPox _(cetona) -F ₁	3234	3077
PPox _(ácido carboxílico) -F ₁	3185	3179
PPox _(aldehído) -F ₂	3304	3166
PPox _(cetona) -F ₂	3348	3199
PPox _(ácido carboxílico) -F ₂	2984	2963
PPox _(aldehído) -F ₃	3395	3281
PPox _(cetona) -F ₃	3489	3299
PPox _(ácido carboxílico) -F ₃	3018	3005

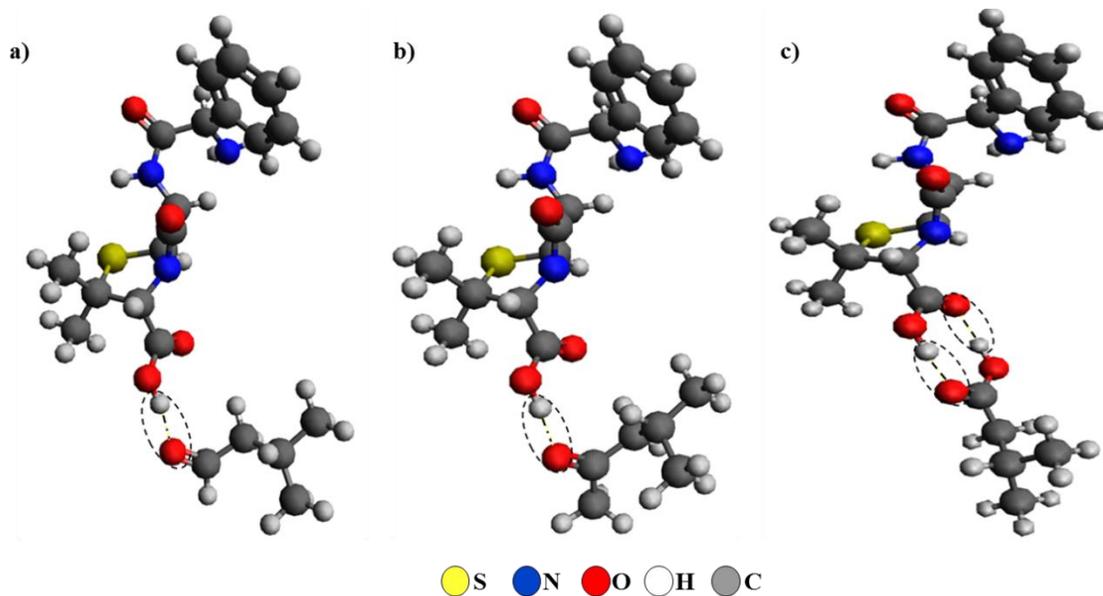


Figura 45. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPOx-F₁
 a) PPOx_(aldehído)-F₁, b) PPOx_(cetona)-F₁, y c) PPOx_(ácido carboxílico)-F₁.

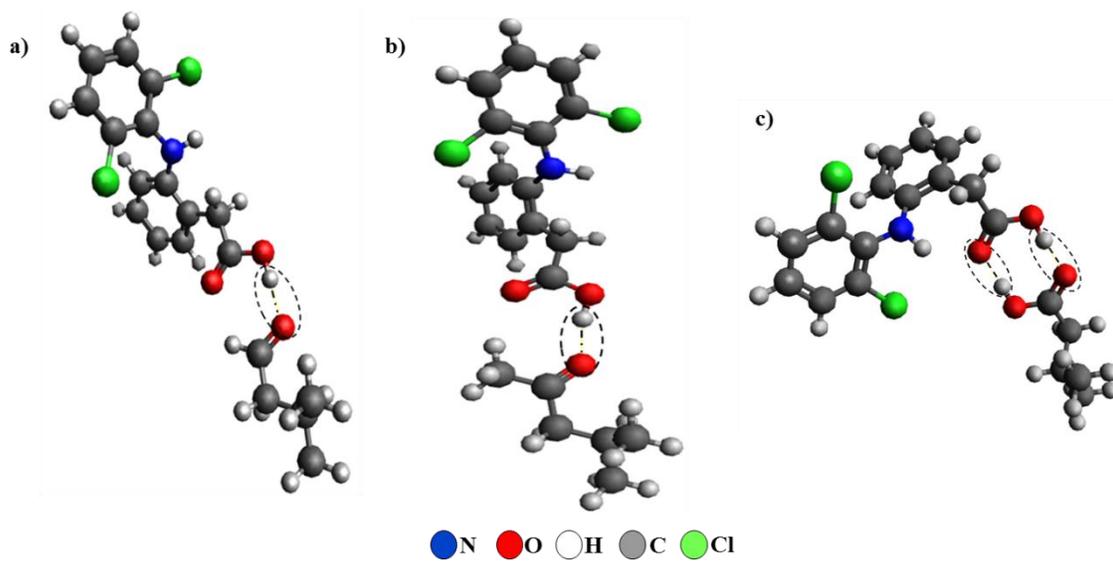


Figura 46. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPOx-F₂:
 a) PPOx_(aldehído)-F₂, b) PPOx_(cetona)-F₂, y c) PPOx_(ácido carboxílico)-F₂.

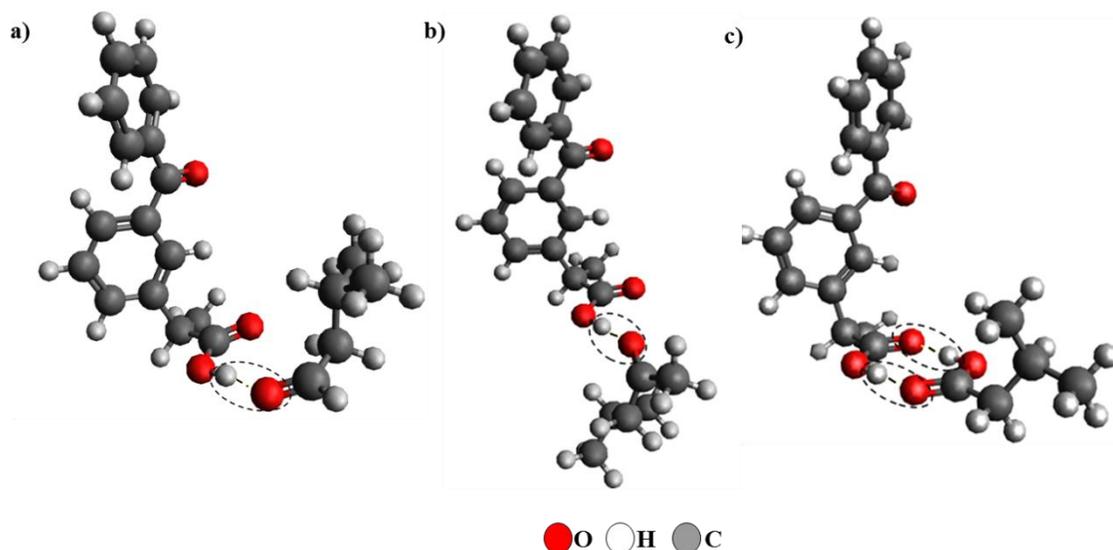


Figura 47. Interacciones intermoleculares propuestas para el sistema PPox-F₃:
 a) PPox_(aldehído)-F₃, b) PPox_(cetona)-F₃, y c) PPox_(ácido carboxílico)-F₃.

Con la finalidad de establecer la estabilidad de las interacciones propuestas, se calcularon los parámetros termodinámicos de los componentes individuales (MP y fármacos) en fase gaseosa (tabla 15), para determinar las entalpías de interacción.

Tabla 15. 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 gaseosa.

Molécula	Energía (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔH (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG (kJ/mol) ($\times 10^3$)
PPox _(aldehído)	-713,24	-713,23	-713,32
PPox _(cetona)	-816,43	-816,40	-816,53
PPox _(ácido carboxílico)	-910,81	-910,79	-910,89
Ampicilina (F ₁)	-3896,82	-3896,74	-3896,95
Diclofenaco (F ₂)	-4372,90	-4372,85	-4373,03
Ketoprofeno (F ₃)	-2214,95	-2214,92	-2215,08

Las entalpías de interacción ($\Delta H_{\text{interacción}}$) de los sistemas se calcularon mediante el método de la supermolécula, ya antes descrito, a través de la ecuación 3. Se evaluaron un total de 9 sistemas, de acuerdo al grupo funcional considerado en el producto oxidado, los valores calculados se reportan en la tabla 16.

Los valores negativos de $\Delta H_{\text{interacción}}$, observados en la tabla 16, indican una mayor estabilidad de los sistemas MP-Fármacos en comparación con las contribuciones individuales de los compuestos del sistema. Estos valores de energía menores, pueden ser consecuencia de la formación de interacciones intermoleculares tipo de Van der Waals, principalmente a través de enlaces de hidrógeno de acuerdo con los desplazamientos registrados en las señales de los espectros IR.

Tabla 16. Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase gaseosa.

Sistemas	Energía (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔH (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG (kJ/mol) ($\times 10^3$)	$\Delta H_{\text{interacción}}$ (kJ/mol)
PPox-Fármaco				
PPox _(aldehído) -F ₁	-4610,12	-4610,04	-4610,30	-70,00
PPox _(cetona) -F ₁	-4713,30	-4713,22	-4713,51	-80,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₁	-4807,74	-4807,66	-4807,92	-130,00
PPox _(aldehído) -F ₂	-5086,20	-5086,12	-5086,35	-40,00
PPox _(cetona) -F ₂	-5189,35	-5189,27	-5189,51	-20,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₂	-5283,82	-5283,74	-5283,98	-100,00
PPox _(aldehído) -F ₃	-2928,25	-2928,17	-2928,40	-20,00
PPox _(cetona) -F ₃	-3031,43	-3031,35	-3031,59	-30,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₃	-3125,58	-3125,79	-3126,03	-80,00

De igual forma, puede notarse en la tabla 16, en la mayoría de los casos evaluados computacionalmente, los sistemas PPox_(ácido carboxílico)-fármacos muestran una mayor estabilidad de acuerdo con los valores de $\Delta H_{\text{interacción}}$, por lo que es posible inferir que estos sistemas son los energéticamente más favorecidos para su formación. En este sentido, la posibilidad que presenta los grupos -COOH de enlazarse tanto por los extremos OH y C=O de ambas especies, le confirieron la capacidad de generar interacciones más fuertes entre ambas, lo que favorece la doble unión o interacción de los compuestos, y adicionalmente la restricción de movilidad molecular en esa sección del sistema, lo contrario en los casos de los sistemas PPox_(aldehídos)-fármacos y PPox_(cetona)-fármacos, en los que solo existe una posibilidad de interacción, y donde la libertad de rotación del sistema, permite diferentes conformaciones espaciales, que no conducen todas a interacciones efectivas, disminuyendo de esta manera su $\Delta H_{\text{interacción}}$.

En la figura 48, se muestran las interacciones intermoleculares favorecidas del sistema PPox-F₁, específicamente el caso PPox(ácido carboxílico)-ampicilina, donde se pueden observar las formaciones de enlaces de hidrógeno entre los átomos O6-H19 y O4-H29, con una distancia interatómica de aproximadamente 1,64 Å.

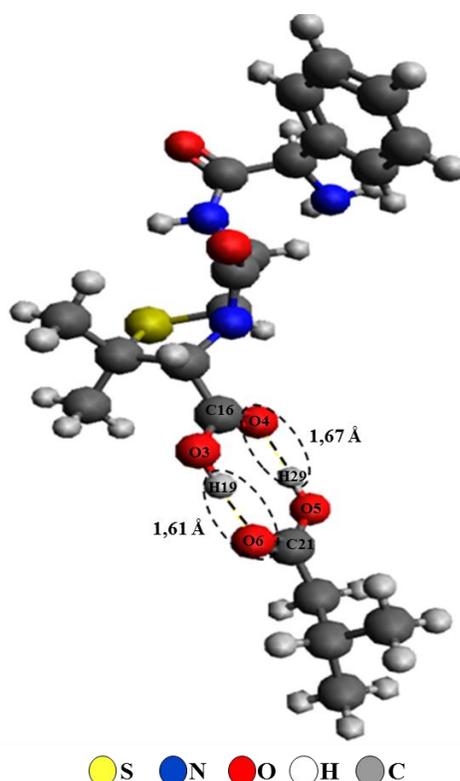


Figura 48. Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema PPox(ácido carboxílico)-F₁.

Adicionalmente, los cambios en las distancias de enlace para el sistema PPox(ácido carboxílico)-F₁, también pueden ser explicadas en función de las variaciones de las cargas NBO (orbital natural de enlace, por sus siglas en inglés). En la tabla 17, se pueden observar las variaciones en las densidades electrónicas producto de la formación de las interacciones químicas. Inicialmente se observa una disminución en la densidad electrónica de los átomos de oxígeno, O3 y O5, de igual forma, se observa un comportamiento similar en los átomos de H19 e H29, los cuales son los involucrados en la formación de los enlaces de H. Contrariamente se observa un aumento en la densidad

electrónica soportada sobre los átomos de O4 y O6. Estas variaciones en las densidades electrónicas pueden ser explicadas, producto de la deslocalización electrónica que existen entre los grupos $-\text{COOH}$ de ambas cadenas involucradas en la interacción electrostática.

Tabla 17. Cargas NBO en el sistema $\text{PPoX}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_1$ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Átomo	Carga NBO	
	Componente	Sistema
O3	-0,722	-0,709
O4	-0,581	-0,661
O5	-0,723	-0,710
O6	-0,614	-0,679
C16	0,813	0,849
C21	0,820	0,856
H19	0,521	0,534
H29	0,514	0,532

Para el caso del sistema $\text{PPoX}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_2$, en la figura 49, se muestran la formación de enlaces de hidrógeno entre O1-H21 y O4-H11, con una distancia interatómica cercana a los 1,67 Å. Mientras que para el sistema $\text{PPoX}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_3$, se observa la formación de estas interacciones electrostáticas entre los átomos O5-H14 y entre el O3-H24, con una distancia de separación de 1,65 Å (figura 50).

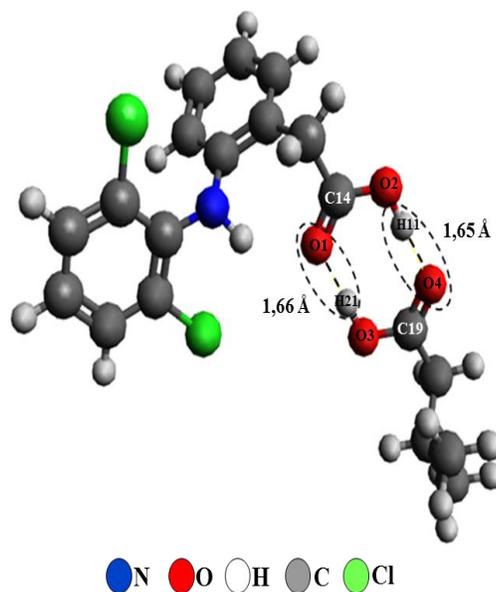


Figura 49. Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_2$.

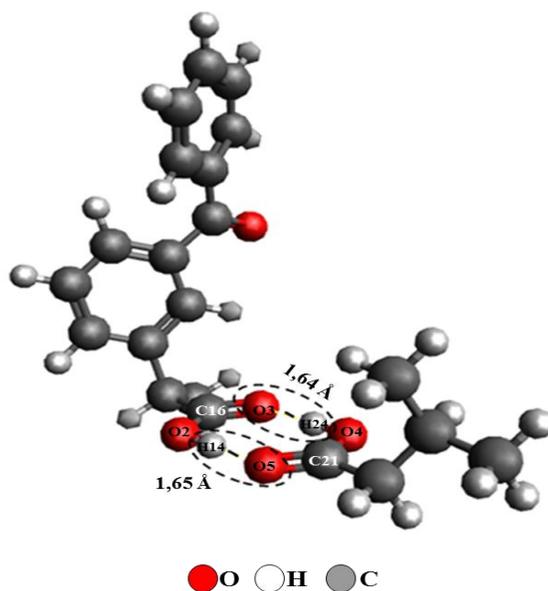


Figura 50. Interacciones tipo enlaces de hidrógeno propuestas para el sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_3$.

La restricción de la movilidad rotacional en la ampicilina, producto del anillo β -lactámico pudo ser el factor determinante en la estabilidad del sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_1$, caso contrario en los sistemas con F_2 y F_3 donde la rotación

intramolecular pudo generar diferentes tipos de conformaciones que condujeron a la pérdida de la estabilidad. Además, se presentan en las tablas 18 y 19 las variaciones en las cargas NBO de cada uno de estos dos sistemas, en las cuales, se evidencia un comportamiento similar al sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_1$.

Tabla 18. Cargas NBO en el sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_2$ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Átomo	Carga NBO	
	Componente	Sistema
O1	-0,608	-0,699
O2	-0,715	-0,703
O3	-0,723	-0,670
O4	-0,614	-0,720
C14	0,819	0,859
C19	0,820	0,853
H11	0,514	0,532
H21	0,515	0,534

Tabla 19. Cargas NBO en el sistema $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}\text{-F}_3$ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p).

Átomo	Carga NBO	
	Componente	Sistema
O2	-0,606	-0,711
O3	-0,718	-0,674
O4	-0,723	-0,721
O5	-0,614	-0,671
C16	0,824	0,858
C21	0,820	0,851
H14	0,515	0,531
H24	0,514	0,533

Es importante recordar que todos los sistemas hasta este punto, fueron evaluados en fase gaseosa, por lo que los sistemas se encuentran prácticamente idealizados o en su defecto, aislados, es decir, que no intervienen otras especies químicas en el proceso de interacción. Sin embargo, para evaluar el efecto de la presencia del solvente en los sistemas en estudio, fueron modelados cada uno de éstos en fase acuosa, empleando el modelo CPCM y usando agua como solvente. En atención a lo anterior, se observa la

tabla 20 se muestran los parámetros termodinámicos de los componentes de los sistemas y en la tabla 21 los resultados obtenidos para cada una de las energías de interacción, calculadas mediante la teoría de la súper molécula bajo condiciones de solvatación.

Tabla 20. 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.

Molécula	Energía (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔH (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG (kJ/mol) ($\times 10^3$)
PPox _(aldehído)	-713,27	-713,24	-713,35
PPox _(cetona)	-816,45	-816,43	-816,56
PPox _(ácido carboxílico)	-910,84	-910,85	-910,94
Ampicilina (F ₁)	-3896,92	-3896,86	-3897,06
Diclofenaco (F ₂)	-4372,95	-4372,90	-4373,09
Ketoprofeno (F ₃)	-2215,01	-2214,95	-2215,13

Tabla 21. Parámetros termodinámicos de los sistemas MP-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase acuosa.

Sistemas	Energía (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔH (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG (kJ/mol) ($\times 10^3$)	$\Delta H_{interacción}$ (kJ/mol)
PPox-Fármaco				
PPox _(aldehído) -F ₁	-4610,19	-4610,12	-4610,38	-20,00
PPox _(cetona) -F ₁	-4713,40	-4713,30	-4713,59	-10,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₁	-4807,82	-4807,72	-4807,99	-10,00
PPox _(aldehído) -F ₂	-5086,25	-5086,17	-5086,41	-30,00
PPox _(cetona) -F ₂	-5189,43	-5189,35	-5189,62	-20,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₂	-5283,85	-5283,77	-5284,03	-20,00
PPox _(aldehído) -F ₃	-2928,27	-2928,22	-2928,46	-30,00
PPox _(cetona) -F ₃	-3031,48	-3031,40	-3031,64	-20,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₃	-3125,89	-3125,82	-3126,05	-20,00

En los sistemas en fase acuosa los resultados de $\Delta H_{interacción}$ nuevamente indican una mayor estabilidad relativa de los sistemas PPox-Fármaco, sin embargo, es posible observar una disminución de la estabilidad en comparación con los obtenidos para los sistemas modelados en fase gaseosa (tabla 16). En este punto, las moléculas de agua empleadas como solvente, son capaces de interactuar con ambos componentes del sistema a través de interacciones electrostáticas, debido a la presencia de dipolos permanentes en cada especie. La posición de las moléculas de agua es muy variable, y

sería erróneo considerarlas como estáticas en la naturaleza. Si esta dinámica del agua no es tomada en cuenta en los ensayos de acoplamiento molecular, es posible la obtención de un aumento de falsos negativos en los cálculos posteriores (Kroemer, 2007). Las moléculas de agua pueden formar tres enlaces de hidrógeno con las especies que conforman el sistema, y aunque disminuyen el volumen del dominio de unión es probable que favorezcan la ganancia en la estabilidad del sistema, por lo cual deben ser consideradas en el acoplamiento molecular.

En este sentido, se puede observar que las interacciones que involucran los sistemas $\text{PPox}_{(\text{aldehído})}$ -Fármaco, son los que presentan mayor estabilidad, lo que puede ser entendido en términos de los efectos de solvatación de los componentes individuales que pueden presentar una mayor afinidad a formar interacciones electrostáticas con las moléculas de agua. Tanto los resultados obtenidos para los sistemas modelados en fase gaseosa y/o acuosa soportan las observaciones experimentales, que sugieren la formación de interacciones intermoleculares estables entre los MP de PPox y los fármacos en estudio, que los convierte en potenciales sistemas contaminantes, que pueden trasladar estas SBPT a través de los cuerpos de agua y de esta forma introducirse en los sistemas tróficos.

Al comparar las estructuras optimizadas de los sistemas PPox-Fármaco, se puede observar en la tabla 22 una disminución significativa de las distancias intermoleculares en los casos que involucran $\text{PPox}_{(\text{aldehído})}$ -Fármaco, lo cual muestra que el efecto del solvente afecta la formación de estas interacciones permitiendo una mayor aproximación entre las moléculas y favoreciendo energéticamente estos sistemas. Caso contrario se observa para las interacciones $\text{PPox}_{(\text{ácido carboxílico})}$ -Fármaco, donde se desfavorece la ocurrencia de las mismas en la fase acuosa, siendo notable el incremento de la distancia interatómica entre los átomos que forman los enlaces de hidrógeno, y de igual forma, los resultados parecen indicar que no llegan a formarse las dobles interacciones presentes en la fase acuosa, con distancias diferentes para cada caso.

Tabla 22. Distancia interatómica de los enlaces de hidrógeno calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K y 1,0 atm en fase gaseosa y en fase acuosa.

Sistema PPOX-Fármaco	Enlace	Distancia interatómica (Å)	
		Fase gaseosa	Fase acuosa
PPOX _(aldehído) -F ₁	O5-H19	1,76	1,60
PPOX _(cetona) -F ₁	O5-H19	1,76	1,71
PPOX _(ácido carboxílico) -F ₁	O6-H19	1,61	1,66
	O4-H29	1,67	1,71
PPOX _(aldehído) -F ₂	O3-H11	1,75	1,62
PPOX _(cetona) -F ₂	O3-H11	1,76	1,70
PPOX _(ácido carboxílico) -F ₂	O4-H11	1,65	1,69
	O1-H21	1,66	1,67
PPOX _(aldehído) -F ₃	O4-H14	1,79	1,63
PPOX _(cetona) -F ₃	O4-H14	1,80	1,73
PPOX _(ácido carboxílico) -F ₃	O3-H24	1,64	1,73
	O5-H14	1,65	1,66

Adicionalmente, en la tabla 23 se observan las variaciones en las cargas NBO de los sistemas PPOX_(aldehído)-F. Inicialmente se pueden detallar los cambios en la densidad electrónica de los átomos involucrados en la interacción aldehído-ampicilina. Es posible observar un aumento en la densidad electrónica de los átomos de O3 y O5, así como también una disminución en la densidad electrónica del H19, siendo estos tres átomos, los involucrados en la formación del enlace de hidrógeno. De igual forma se pueden detallar las disminuciones en las densidades electrónicas de los átomos de C16 y C21; aunque la naturaleza de estos átomos no es ciertamente donadora de densidad electrónica, ésta se encuentra deslocalizada hacia los extremos de la cadena para compensar los cambios producto de la interacción electrostática. Igualmente es posible observar un aumento en la densidad electrónica soportada sobre el O4; sin embargo, se debe resaltar que este átomo no forma parte de ninguna interacción electrostática en el sistema, por lo que la ganancia de densidad electrónica es cónsona con la solvatación por la presencia de las moléculas de solvente presentes en el estudio del sistema. Obteniéndose resultados análogos para los sistemas aldehído-diclofenac y aldehído-ketoprofeno.

Tabla 23. Cargas NBO en los sistemas $\text{PPOx}_{(\text{aldehído})}\text{-F}$ calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) en fase acuosa.

Sistema	Átomo	Carga NBO	
		Componente	Sistema
$\text{PPOx}_{(\text{aldehído})}\text{-F}_1$	O3	-0,721	-0,726
	O4	-0,581	-0,645
	O5	-0,549	-0,616
	H19	0,521	0,534
	H29	0,141	0,178
	C16	0,813	0,828
	C21	0,429	0,478
$\text{PPOx}_{(\text{aldehído})}\text{-F}_2$	O1	-0,608	-0,666
	O2	-0,715	-0,739
	O3	-0,549	-0,617
	H11	0,521	0,538
	H21	0,141	0,185
	C14	0,819	0,833
	C19	0,429	0,472
$\text{PPOx}_{(\text{aldehído})}\text{-F}_3$	O2	-0,718	-0,737
	O3	-0,606	-0,662
	O4	-0,549	-0,616
	H14	0,515	0,531
	H24	0,141	0,176
	C16	0,824	0,837
	C21	0,429	0,475

En la tabla 24, se muestran los valores del $\Delta G_{\text{solvatación}}$ a partir de la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los sistemas en fase acuosa y gaseosa. Con la finalidad de determinar si el proceso de solvatación afectaría la formación de las interacciones antes mencionadas.

El criterio del $\Delta G_{\text{solvatación}}$ establece que el proceso es espontáneo (ocurre) si los valores obtenidos son negativos. Cada uno de los sistemas presentó valores de $\Delta G_{\text{solvatación}}$ negativos, lo que implica la formación de un sistema estable en fase acuosa. Estos resultados dejan en evidencia la posibilidad de la ocurrencia de las interacciones y la formación de los sistemas MP-SBPT en fase condensada y en los que intervengan favorablemente los grupos funcionales polares, producto de la fotooxidación del polímero, así como los grupos que dada su naturaleza química presente la SBPT.

Tabla 24. Energías libres de Gibbs de los sistemas PPox-SBPT calculados al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) a 298,15 K.

Sistemas PPox-Fármaco	ΔG interacción fase gaseosa (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG interacción fase acuosa (kJ/mol) ($\times 10^3$)	ΔG interacción (kJ/mol)
PPox _(aldehído) -F ₁	-4610,30	-4610,38	-80,00
PPox _(cetona) -F ₁	-4713,51	-4713,59	-80,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₁	-4807,92	-4807,99	-70,00
PPox _(aldehído) -F ₂	-5086,35	-5086,41	-60,00
PPox _(cetona) -F ₂	-5189,51	-5189,62	-110,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₂	-5283,98	-5284,03	-50,00
PPox _(aldehído) -F ₃	-2928,40	-2928,46	-60,00
PPox _(cetona) -F ₃	-3031,59	-3031,64	-50,00
PPox _(ácido carboxílico) -F ₃	-3126,03	-3126,05	-20,00

CONCLUSIONES

La identificación de diferentes tipos de polímeros en los MP recolectados en el ambiente reflejó un alto porcentaje de PP altamente oxidado, evidenciado por la erosión de los fragmentos, la irregularidad de su superficie, y las evidencias espectroscópicas.

La porosidad de ciertos tipos de MP (esponja), favoreció el arrastre de contaminantes, los análisis morfológicos indican la presencia de SBPT adheridos a estos MP. Las evidencias espectroscópicas sugieren que se trata de un compuesto, no identificado, de naturaleza orgánica, permitiendo comprobar la capacidad que tienen los MP para el transporte de contaminantes en el medio ambiente.

La fotooxidación de PP permitió evaluar el IC, a través del cual se pudo inferir que el mayor tiempo de exposición a la radiación UV está relacionado con un incremento de la oxidación de las muestras.

Se logró confirmar la formación de interacciones de tipo electrostático estables entre fármacos y MP de PPox en sistemas acuosos, mediante el análisis por espectroscopia FTIR.

El modelaje computacional al nivel DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) de los sistemas MP-SBPT, confirmó los resultados experimentales obtenidos, reflejando que los productos fotooxidados del polímero son capaces de promover interacciones intermoleculares con los fármacos evaluados a través de la ocurrencia de enlaces de hidrógeno.

Por medio de la teoría de la supermolécula, y en función de las interacciones simuladas con los productos fotooxidados del PP fue posible establecer una elevada energía de interacción y por consiguiente una alta estabilidad de los sistemas PPox-fármaco.

RECOMENDACIONES

En futuras investigaciones sería útil analizar muestras de MP obtenidas no solamente en arena de playa, sino también en agua de mar.

Realizar pruebas de desorción de SBPT adheridos a MP empleando técnicas más específicas que incluyan el uso de una serie de solventes a través de los cuales se pueda obtener una separación completa de los componentes.

Evaluar el cuantitativamente el proceso de adsorción de los fármacos, en diferentes condiciones que permitan optimizar el desarrollo del proceso (cambios de *pH*, temperatura y salinidad), empleando espectroscopia UV-Vis o FTIR.

Analizar computacionalmente cada una de las etapas del proceso de interacción MP-SBPT para comprobar si existen otros mecanismos por medio de los cuales se pueda generar algún tipo de asociación química.

BIBLIOGRAFÍA

Abad, M.; Ares, A.; Barral, L.; Cano, J.; Díez, F.J.; García-Garabal, S.; López, J. y Ramírez, C. 2004. Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(6): 3910-3916.

Abrusci, C.; Pablos, J.; Marín, I.; Espí, E.; Corrales, T. y Catalina, F. 2013. Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83(1): 25-32.

Agirrezabala, J.; Velasco, E.; Amendáriz, M.; Barrondo, S.; Fernández, J.; Giménez, A.; Jaio, N. y Lekue, I. 2016. Farnacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos. *Infac*, 24(10): 59-64.

Aguilar, R.; Ávila, R.; Noguez, A.; Cea, R.; Dultzin, D.; Ferrera, R.; Gamba, G.; Guzmán, A.; Lacleite, J.; Pérez, M.; Prieto, C.; Sánchez, S. y Ziccardi, A. 2022. Contaminación por Microplásticos. *Academia Mexicana de Ciencias, A.C.*, 73(2): 8-68.

Arráez, F.; Ávila, M.; Arnal, M. y Müller, 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 Metalurgia y Materiales*, 38(1): 31-42.

Beltrán, J. y Núñez, J. 2007. *Problemas de Química Física*. Delta publicaciones universitarias. Madrid, España.

Breen, C.; Last, P.; Taylor, S. y Komadel, P. 2000. Synergic chemical analysis - The coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS 2. Catalytic transformation of the gases evolved during the thermal decomposition of HDPE using acid-activated clays. *Thermochimica Acta*, 363(1): 93-104.

Cantudo-Agudo, R. 2018. *Introducción a las técnicas de simulación molecular y su potencial aplicación en el ámbito de la ingeniería química*. Trabajo de grado como requisito para acceder al título de ingeniero químico. Universidad de Cantabria, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Cantabria, España.

Carvalho, M.; Guimaraes, L.; Viana, M.; Cardoso, A. y Cunha, V. 2020. Development of ethylene-vinil acetate copolymer/graphene oxide nanocomposites for crystalline silicon photovoltaic modules. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 100(1): 102595-102605.

Choy, C.; Robinson, B.; Gagne, T.; Erwin, B.; Firl, E.; Halden, R.; Hamilton, J.; Katija, K.; Lisin, S.; Rolsky, C. y Van Houtan, K. 2019. The vertical distribution and biological transport of marine microplastic across the epipelagic and mesopelagic water column. *Scientific Reports*, 9(8): 7843-7852.

Crawford, C. y Quinn, B. 2017. *Microplastic Pollutants*. Elsevier Science. Países Bajos. Págs. 66-77.

Cuevas, G. y Cortés, F. 2003. *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de cultura económica (FCE). Ciudad de México, México. Págs. 15-25.

Elhacham, E.; Ben-Uri, L.; Grozovski, J.; Bar-On, Y.M. y Milo, R. 2020. Global human-made mass exceeds all living biomass. *Nature*, 588(7838): 442-444.

Fayolle, B.; Colin, X.; Audouin, L. y Verdu, J. 2007. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(1): 231-238.

Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X. y Verdu, J. 2008. Review: degradation-induced embrittlement in semicrystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, 43(1): 6999-7012.

Fred, O.; Bhagwat, G.; Oluyoye, I.; Bneson, N.; Ayejuyo, O. y Palanisami, T. 2020. Interaction of chemical contaminants with microplastics: Principles and perspectives. *Science of the Total Environment*, 706(1): 135978-135990.

Frias, J.P.G.L. y Nash, R. 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138(1): 145-147.

Fu, L.; Li, J.; Wang, G.; Luan, Y. y Dai, W. 2021. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217(1): 112207-112222.

Gamboa, A.; Pinto, C.; Gutiérrez, G. y Ramírez, J. 2022. Basura plástica y microplásticos: Contaminantes emergentes presentes en sedimentos de una playa urbana del oriente venezolano. *Ciencia e Ingeniería*, 9(1): 1-12.

García, V. 2020. *La peligrosidad de los fármacos para el ambiente*. Trabajo de Grado. Facultad de ciencia y tecnología. Universidad de Costa Rica.

García Montelongo, X.L.; Martínez de la Cruz, A.; Vázquez Rodríguez, S. y Torres Martínez, L. 2014. Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films. *Materials Research Bulletin*, 51(1): 56-62.

González-Fernández, D.; Cózar, A.; Hanke, G.; Viejo, J.; Morales-Caselles, C.; Bakiu, R.; Barceló, D.; Bessa, F.; Bruge, A. y Cabrera, M. 2021. Floating macrolitter leaked from Europe into the ocean. *Nature Sustainability*, 4(6): 474–483.

Imran, M.; Das, K. y Naik, M. 2019. Co-selection of multi-antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic contaminated environments: an emerging health threat. *Chemosphere*. 213(1): 846–857.

Izquierdo, I. 2019. *Microplásticos y su interacción con los antibióticos*. Trabajo para optar por el título de licenciado en farmacia. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, España.

Jensen, F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, England. Págs. 232-260.

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.

Kohn, W. y Sham, L. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133-A1138.

Kroemer, R. 2007. Structure-based drug design: docking and scoring. *Current Protein and Peptide Science*, 8(1): 312-328.

Lebreton, L.; Egger, M. y Slat, B. 2019. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. *Scientific Reports*. 9(1): 12922-12932.

Lewars, E. 2011. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, 2nd Edition*. Springer, Netherlands. Págs. 45-80.

Li, H.; Wang, F.; Li, J.; Deng, S. y Zhang, S. 2021. Adsorption of three pesticides on polyethylene microplastics in aqueous solutions: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and molecular dynamics simulation. *Chemosphere*, 264(1): 128556-128564.

Li, J.; Zhang, K. y Zhang, H. 2018. Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237(1): 460-467.

López, J.; Pomaquero, J. y López, J. 2020. Análisis de la contaminación ambiental por plásticos en la ciudad de Riobamba. *Polo del Conocimiento*, 53(5): 725-742.

Luckachan, G. y Pillai, C. 2011. Biodegradable polymers a review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1): 637-676.

- Macêdo, G.; Belmino, J. y Rabello, M. 2006. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. *Química Nova*, 29(4): 674-680.
- Martínez, R.; Mota, R.; Bernal, J. y Candelas, I. 2015. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation. *Journal of Spectroscopy*, 2015(1): 1-6.
- McQuarrie, D. 1986. *Statistical Mechanics*. Harper & Row. New York. Estados Unidos de América
- Mendes, L.; Rufino, S.; De Paula, F. y Torres, A. 2003. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3): 371-383.
- Mendoza, N. 2018. *Adsorción de contaminantes en microplásticos en ambientes marinos*. Tesis para obtener el grado de maestra en Ciencias e Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México.
- Mishra, S.; Singh, R.P.; Rath, C.C. y Das, A.P. 2020. Synthetic microfibrils: Source, transport and their remediation. *Journal of Water Process Engineering*, 38(1): 101612-101622.
- Moció, A. 2017. *Fármacos en el medio ambiente: La contaminación que no vemos*. Trabajo de Grado. Facultad de medicina y ciencia, Universidad San Sebastian, Chile.
- Moreno-Ortiz, V.; Martínez-Núñez, J.; Kravzov-Jinich, J.; Pérez-Hernández, L.; Moreno-Bonett, C. y Altagracia-Martínez, M. 2013. Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 44(4): 17-29.
- Nicolas, M. 2006. *Algunos aspectos básicos de la química computacional*. Universidad Nacional de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Comité editorial. Estado de México. Pág. 33.
- Ory, N.; Changnon, C.; Felix, F.; Fernández, C.; Ferreira, J.L.; Gallardo, C.; Garcés-Ordoñez, O.; Henostroza, A.; Laaz, E.; Mizraji, R.; Mojica, H.; Murillo-Haro, V.; Ossa-Medina, L.; Preciado, M.; Sobral, P.; Urbina, M.A. y Thiel, M. 2018. Low prevalence of microplastic contamination in planktivorous fish species from the Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 127(1): 211-216.
- Primpke, S.; Wirth, M.; Lorenz, C. y Gerdtz, G. 2018. Diseño de base de datos de referencia para el análisis automatizado de muestras de microplásticos basado en la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR). *Analytical and Química bioanalítica*, 410(1): 5131-5141.

Ríos, M.; Márquez, F.; Gatti, M.; Galván, D.; Bravo, G.; Bigatti, G. y Brogger, M. 2020. Residuos plásticos en Argentina. Microplásticos: Macroproblemas. *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEF)*, 16(1): 8-22.

Romero, O. y Yáñez, M. 2011. La Química Computacional en la nueva frontera. *Arbor: Ciencia, pensamiento y cultura*, 1: 143-155.

Rouillon, C.; Bussiere, P.O.; Desnoux, E.; Collin, S.; Vial, C.; Therias, S. y Gardette, J.L. 2016. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 128(1): 200-218.

Steilmann, M. "Plásticos-Situación en 2020: Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos plásticos en Europa". *PlasticsEurope*, 21 de mayo de 2020. Págs. 1-64.

Stephens, P.; Devlin, F.; Chabalowski, C. y Frisch, M. 1994. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45): 11623-11627.

Tekman, M.; Andreas, B.; Peter, C.; Gutow, L. y Bergmann, M. 2022. Impacts of plastic pollution in the oceans on marine species, biodiversity and ecosystems. *World Wildlife Fund International*, 221(1): 1-17.

Tofa, T.; Kunjali, K.; Paul, S. y Dutta, J. 2018. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1): 1341-1346.

Tsuji, H.; Echizen, Y. y Nishimura, Y. 2006. Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 91(5): 1128-1137.

Usman, M.A. y Kayode-Sote, O.G. 2011. Reclamation of used lubricating oils. *Petroleum & Coal*, 53(1): 159-166.

Valles-Sánchez, A.; Rosales-Marines, L.; Serrato-Villegas, L. y Farías-Cepeda, L. 2014. Métodos y Usos de la Química Computacional. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 6(11): 16-21.

Velázquez A.; Subbiah, S.; Anderson, T.; Green, M.; Zhao, X. y Carrell, J. 2020. Sorption of three common nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) to microplastics. *Science of the Total Environment*, 715(1): 136974-136985.

Viloria-Soto, M. y Madera-López, D. 2020. *Contaminantes emergentes en diferentes matrices de aguas y tratamientos alternativos para su eliminación*. Tesis para optar al título de químico. Departamento de Química, Universidad de Córdoba, Colombia.

Young, D. 2001. *Computacional Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Chichester. Págs. 15-35.

Zeng, Q.; Dong, G.; Yang, Y. y Wu, T. 2016. Performance deterioration analysis of the used gear oil. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 6(1): 67-75.

Zhang, Y.; Kang, S.; Allen, D.; Gao, T. y Sillanpää, M. 2020. Atmospheric microplastic: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 203(1): 103118-103120.

Zhang, M.; Cui, Z.; Wang, Y. y Jiang, H. 2020. Hybrid functional with system-dependent parameters: Conceptual foundations and methodological developments. *Computational Molecular Science*, 1476(1): 1-26.

Zou, J.; Liu, X.; Zhang, D. y Yuan, X. 2020. Adsorción of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics. *Chemosphere*, 248(1): 126064-126072.

APÉNDICE

APÉNDICE A

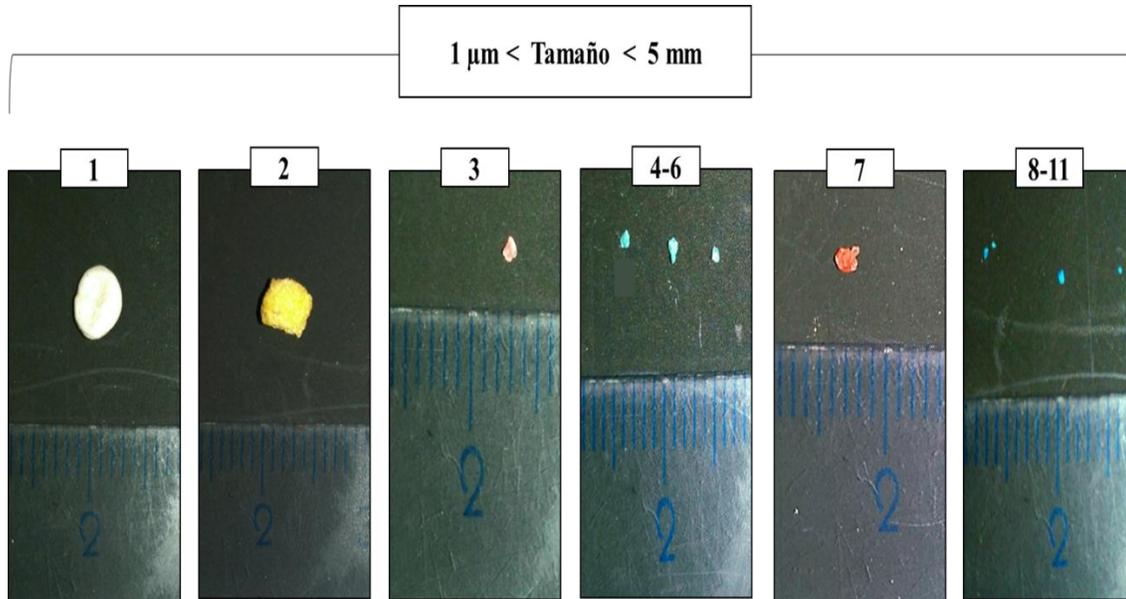


Figura A1. Microplásticos recolectados en el muestreo en playa Blanca.

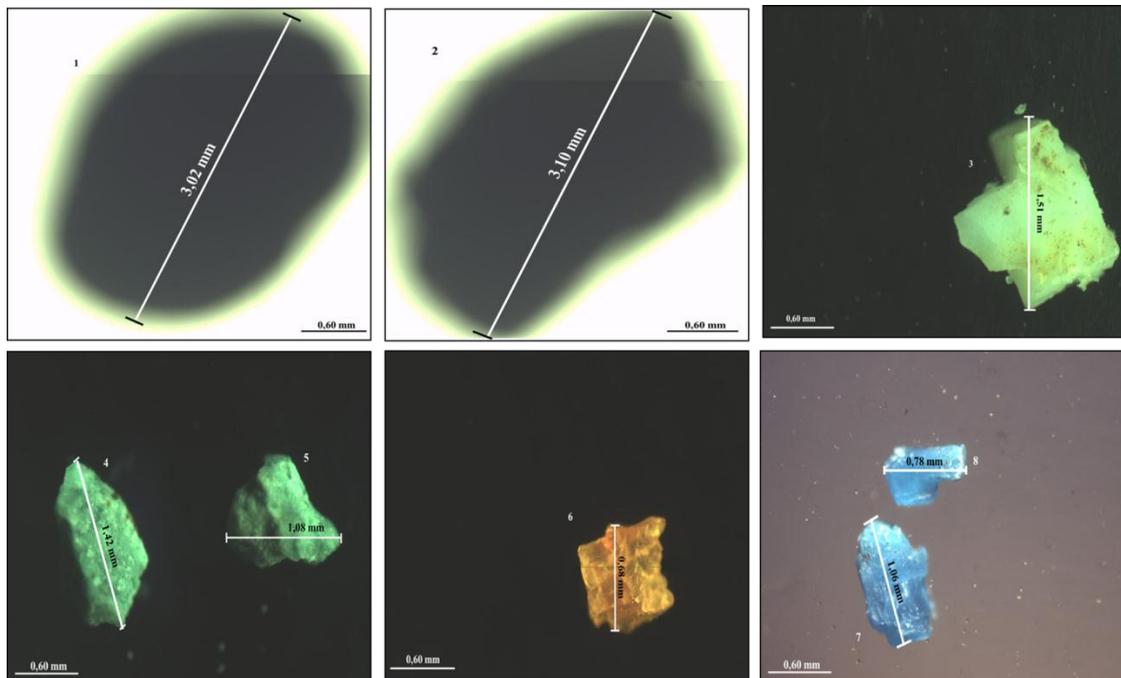


Figura A2. Máximas dimensiones de los microplásticos recolectados.

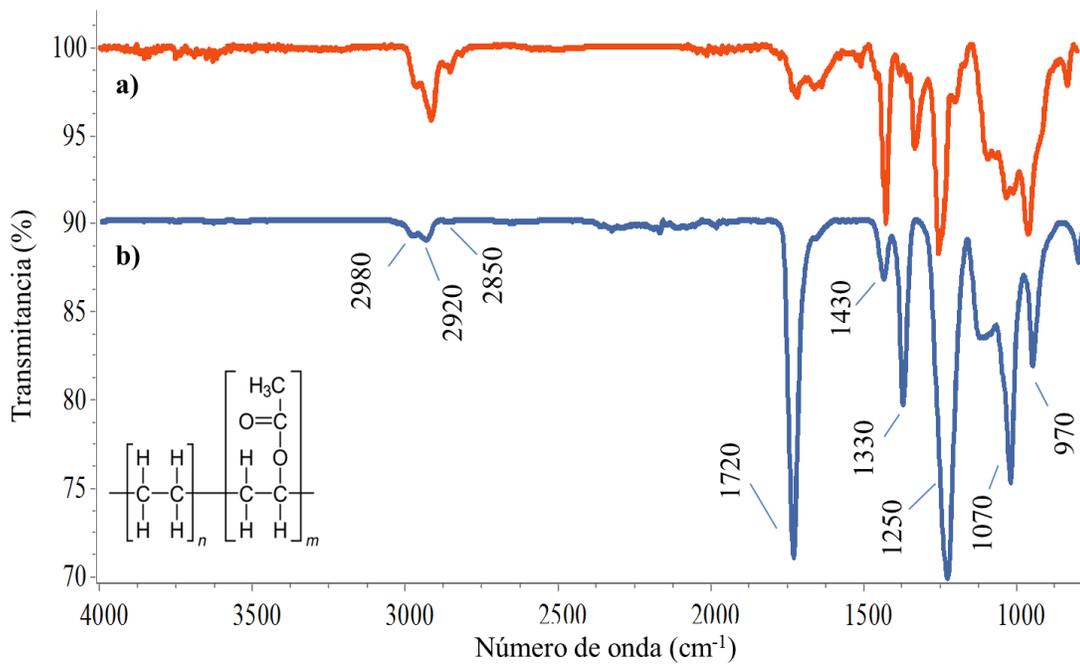


Figura A3. Espectros FTIR de: a) MP-2 lavado y b) goma EVA.

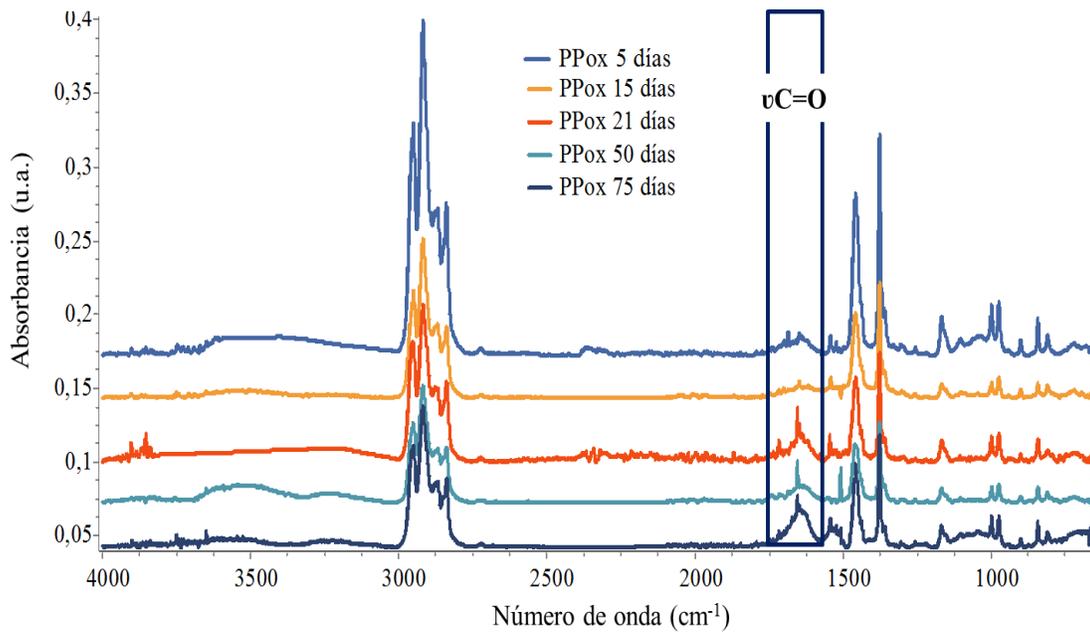


Figura A4. Espectros FTIR de los MP de PPox durante 75 días.

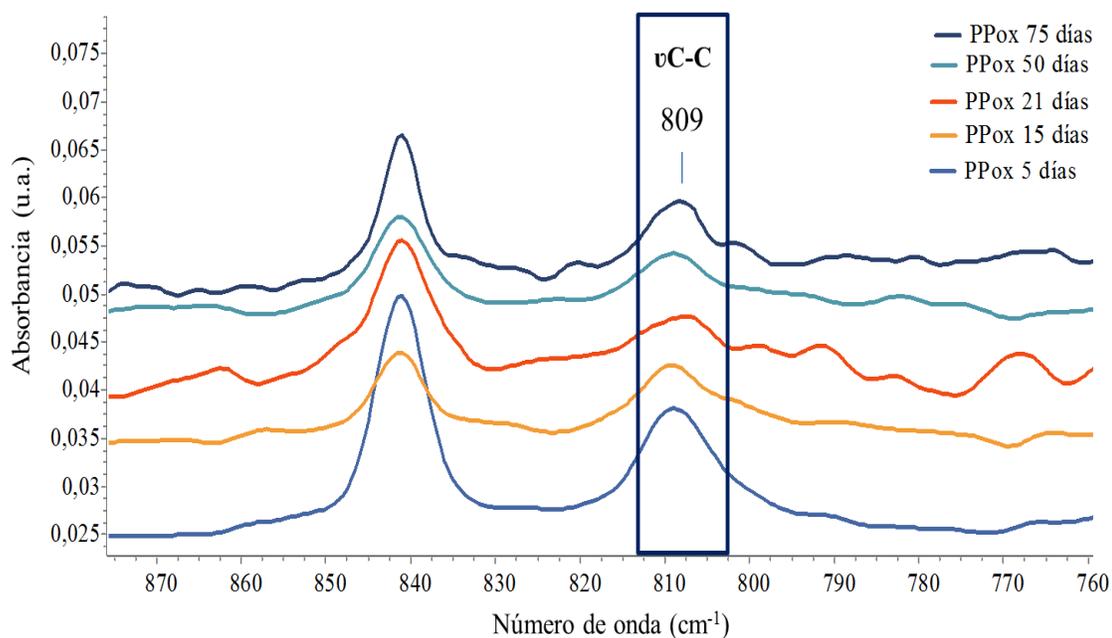


Figura A5. Ampliación de los espectros FTIR en la región comprendida entre 820 cm⁻¹ y 780 cm⁻¹.

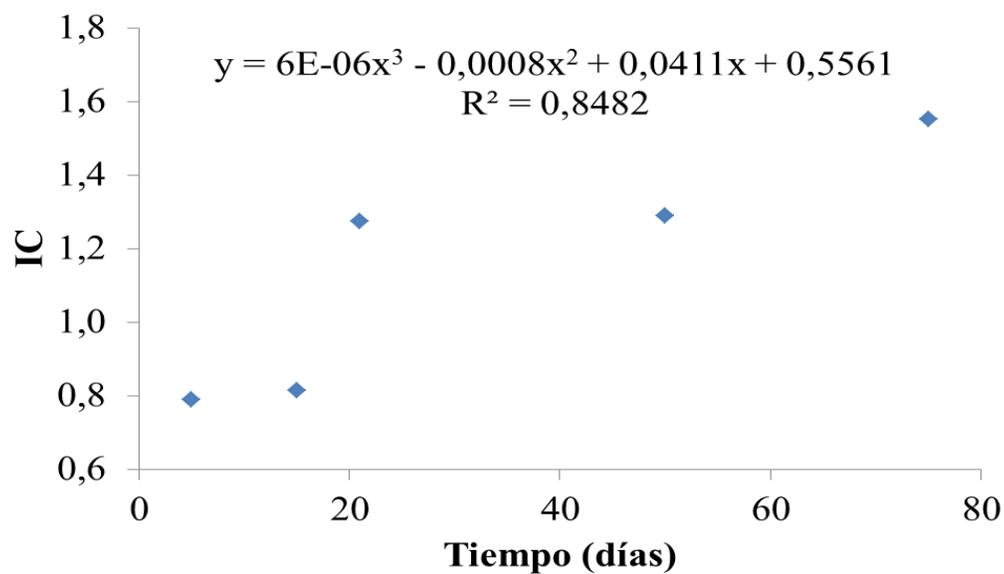


Figura A6. Relación entre el IC y el tiempo de oxidación de los MP de PP J-643.

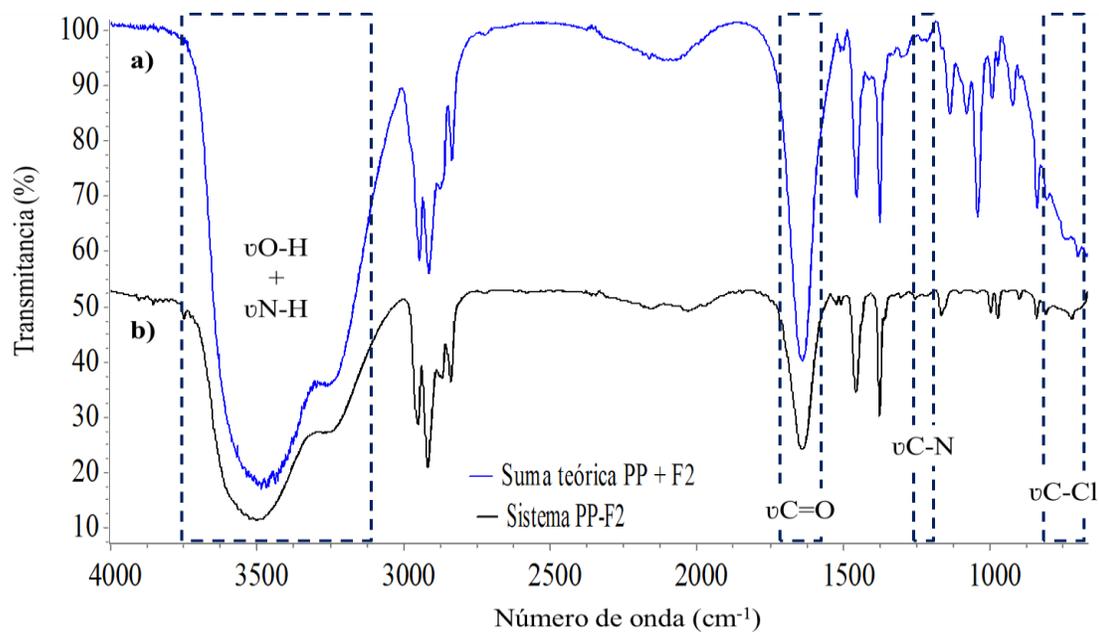


Figura A7. Espectros FTIR del sistema PP-F₂ a) teórico y b) experimental.

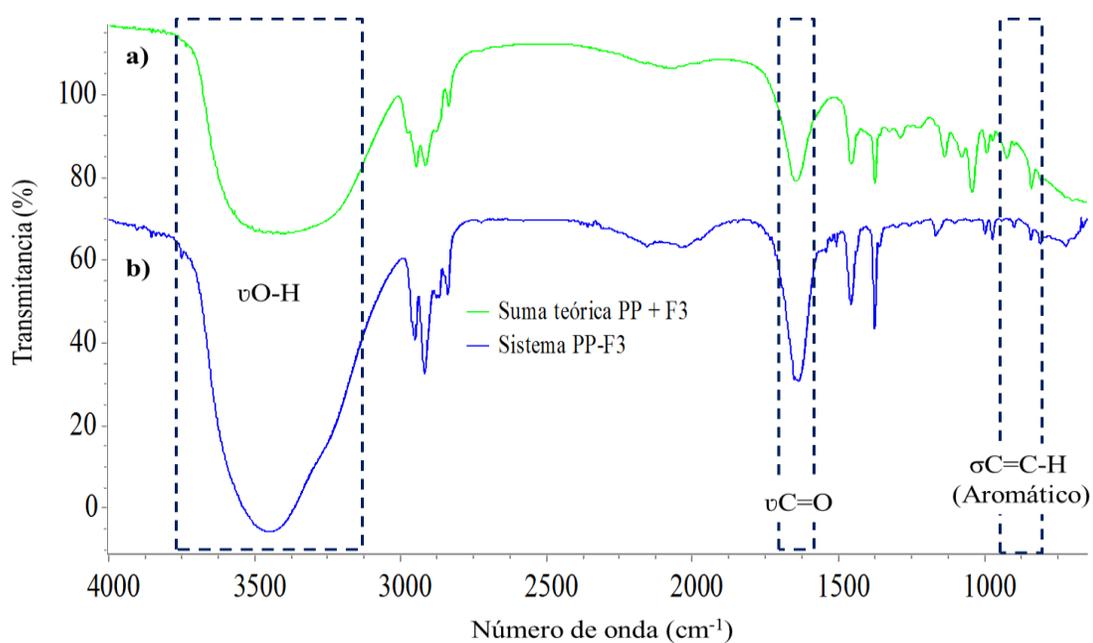


Figura A8. Espectros FTIR del sistema PP-F₃ a) teórico y b) experimental.

METADATOS

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

Título	ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MICROPLÁSTICOS (MP) Y SUSTANCIAS BIOACUMULATIVAS, PERSISTENTES Y TÓXICAS (SBPT)
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Materano Francisco, Alejandro Manuel	CVLAC	25.997.082
	e-mail	alejandromaterano1@gmail.com

Palabras o frases claves:

Polímeros, Fotooxidación, Interacciones, Estabilidad Energética, Sistemas, Adsorción, Microplásticos, Fármacos.
--

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química
	Polímeros
	Química computacional

Resumen (abstract):

Se realizó un muestreo en la zona de playa Blanca en la localidad de Mochima, en el estado Sucre, Venezuela, mediante el cual se pudieron recolectar fragmentos de plástico de distinta naturaleza, siendo mayoritario las muestras de polipropileno (PP), con tamaños comprendidos entre 1 μm y 5 mm, lo que permitió clasificarlos como microplásticos (MP). En el análisis por espectroscopia FTIR de las muestras recolectadas, no se detectó la presencia de contaminantes asociados a estos MP, sin embargo, se determinó la presencia de grupos polares de tipo C=O, COOH e OH en la cadena polimérica, lo que sugiere que las mismas sufrieron procesos fotooxidativos. En este sentido, se llevaron a cabo tratamientos de fotooxidación de MP de PP de origen comercial, desde 5 días hasta un tiempo máximo de 75 días, los valores calculados del índice de carbonilo (IC), comprendidos entre 0,79 y 1,55; indican una relación entre el grado de oxidación de los MP y el tiempo de exposición a la fuente de radiación. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la presencia de estos grupos funcionales en los MP de polipropileno oxidado (PPox) sobre los procesos de adsorción de SBPT bajo condiciones controladas. Los resultados obtenidos de los análisis FTIR para los sistemas PPox y tres diferentes tipos de fármacos (antibióticos, antiinflamatorios y analgésicos), PPox-ampicilina, PPox-diclofenac sódico y PPox-ketoprofeno, indican la formación de interacciones electrostáticas de tipo enlace de hidrógeno, evidenciadas por los desplazamientos de los máximos de absorción a números de ondas inferiores de las señales ubicadas en la región comprendida entre 3600 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} correspondiente a los movimientos de estiramiento de los grupos O-H. Mediante el modelaje computacional, usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el conjunto funcional-base B3LYP/6-31++G(d,p), y el concepto de la supermolécula, fueron evaluadas las posibles interacciones planteadas en los sistemas MP:Fármaco, para un total de nueve conformaciones de acuerdo con los diferentes subproductos de la fotooxidación de los MP de PP. Los valores calculados de $\Delta H_{\text{INTERACCIÓN}}$ soportan la evidencia experimental de la formación de interacciones favorables entre los componentes de los sistemas estudiados, donde la presencia de los grupos funcionales en los MP productos de la fotooxidación favorecen la asociación química con los fármacos. De igual forma, los resultados obtenidos demuestran que sin importar el componente oxidado del PPox se obtienen sistemas energéticamente favorecidos, tanto en fase gaseosa como en fase acuosa. Además, los cálculos computacionales refuerzan la posibilidad de la ocurrencia de las interacciones significativas que conducen a la formación de los sistemas asociados MP-SBPT, favoreciéndose los casos en los que intervengan favorablemente los grupos funcionales polares, productos de la fotooxidación del polímero y los grupos presentes en las SBPT, de acuerdo con su composición química.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Lezama García, Jesús Antonio	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13.220.332
	e-mail	jlezama@sucre.udo.ve
	e-mail	jlezgar@gmail.com
Rojas de Gascue, Blanca Hortencia	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6.524.681
	e-mail	blanca.gascue@gmail.com
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
Tenia Villaroel, Rita Virginia Dolores	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	12.530.554
	e-mail	rtenia@gmail.com
Ramírez Boada, Arnaldo Luis	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	15.288.043
	e-mail	arnaldoramirez@udo.edu.ve

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2023	03	09

Lenguaje: SPA

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_Grado_Alejandro_Materano.docx	Aplication/word

Alcance:

Espacial: _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio:

Química

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

CUN° 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.

RECIBIDO POR *Martínez*
FECHA 5/8/09 HORA 5:30

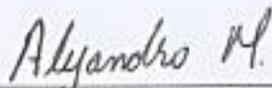
Cordialmente,
Juan A. Bolanos Cunele
JUAN A. BOLANOS CUNELE
Secretario

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/maruja

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 Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".



ALEJANDRO MANUEL MATERANO FRANCISCO

AUTOR



JESÚS ANTONIO LEZAMA GARCÍA

ASESOR