



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Estudio de la factibilidad de retención de nanoplásticos en  
sistemas de tratamiento de agua con carbones activados  
granulares provenientes de diferentes precursores**

Tesis que presenta

**Ing. Jessica Nohemi Heredia Guerrero**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias Ambientales**

Director de la Tesis:

**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., Enero 2023



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Estudio de la factibilidad de retención de nanoplásticos en sistemas de tratamiento de agua con carbones activados granulares provenientes de diferentes precursores** presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Jessica Nohemi Heredia Guerrero** y aprobada el **día de mes de año** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dr. José René Rangel Méndez**

Director de la tesis

---

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Cesar Nieto Delgado**

Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Biotecnología e Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU 1080003) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

La autora recibió un apoyo económico por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la difusión de resultados en un Congreso Internacional.

# Acta de Examen

## **Dedicatorias**

Este trabajo va dedicado a todas y cada una de las personas que a lo largo de mi formación académica han estado conmigo, apoyándome, motivándome, alentándome a continuar y trabajar por mis sueños-

Culminar mi posgrado es uno de mis más grandes logros que no sería posible sin el amor y apoyo de mi familia y amigos que nunca me han dejado sola.

Gracias infinitas por ser y estar en todo momento. Esto es por y para ustedes

¡Los amo!

“Todos los triunfos nacen cuando nos atrevemos a comenzar”

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el recurso financiero que me permitió realizar mis estudios de posgrado.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT); particularmente, a la División de Ciencias Ambientales por la formación académica brindada durante mis estudios de maestría, así como por las facilidades otorgadas para llevar a cabo este trabajo de investigación.

Al Dr. José René Rangel Méndez primero por la oportunidad de colaborar en su grupo de trabajo, por la paciencia, los conocimientos y aprendizajes durante mis estudios de posgrado y en la realización de esta investigación.

Al Dr. César Nieto Delgado y al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz por su apoyo, conocimiento e invaluable contribuciones a este trabajo.

A los técnicos de la División de Ciencias Ambientales: en especial a la Dra. Elizabeth Isaacs por su apoyo y guía durante el desarrollo de este trabajo.

Al grupo de adsorción por los valiosos comentarios hacia mi trabajo, así como su ayuda y apoyo cuando lo necesite. A mis compañeros de generación y amigos de IPICYT, que bonito coincidir y compartir juntos el posgrado. Espero conservar su amistad siempre.

A mis padres y hermanos, por siempre apoyarme en cada paso que doy y alentarme a seguir mis sueños, sin ustedes yo no sería la persona que soy ahora.

A mi team Ivonne y Janet, gracias por su amistad incondicional durante todos estos años y los que nos restan, no hay nada que valore más que la amistad sincera e incondicional que me brindan. Las quiero mucho y para siempre.

A mi novio, Oscar, por su apoyo incondicional en cada cosa que hago, gracias por estar siempre, por confiar en mí, por creer en mí más de lo que yo misma creo y sobre todo por permitirme compartir la vida contigo. Te amo mucho.

# Contenido

<b>Constancia de aprobación de la tesis</b> .....	I
<b>Créditos Institucionales</b> .....	II
<b>Acta de Examen</b> .....	III
<b>Dedicatorias</b> .....	IV
<b>Agradecimientos</b> .....	V
<b>Lista de Tablas</b> .....	X
<b>Lista de Figuras</b> .....	XI
<b>Abreviaturas</b> .....	XIV
<b>Resumen</b> .....	XV
<b>Abstract</b> .....	XVI
<b>Introducción</b> .....	17
<b>1. Antecedentes</b> .....	19
1.1. Problemática del plástico .....	19
1.2. Nanoplásticos.....	20
1.2.1. Generalidades de los nanoplásticos.....	22
1.2.2. Afectaciones a la salud.....	24
1.3. Poliestireno .....	26
1.4. Nanoplásticos en el agua para consumo humano .....	28
1.4.1. Procesos en el tratamiento del agua potable.....	28
1.4.2. Adsorción con carbón activado en el tratamiento de agua .....	30
1.5. Adsorción de nanoplásticos con carbón activado granular .....	33
<b>2. Justificación</b> .....	37
<b>3. Descripción de la propuesta de investigación</b> .....	38
<b>4. Hipótesis</b> .....	38
<b>5. Objetivos</b> .....	38
5.1. Objetivo General.....	38
5.2. Objetivos específicos .....	38
<b>6. Materiales y métodos</b> .....	40
6.1. Materiales .....	40
6.2. Caracterización de los carbones activados granulares .....	40
6.2.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR.....	40

6.2.2.	Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC) .....	40
6.2.3.	Área específica, distribución y tamaño de poro.....	41
6.2.4.	Análisis elemental y contenido de cenizas .....	41
6.2.5.	Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	42
6.3.	Caracterización de las nanopartículas de poliestireno .....	43
6.3.1.	Identificación de grupos funcionales por FTIR.....	43
6.3.2.	Distribución de tamaño de partícula y potencial zeta.....	43
6.4.	Caracterización del agua clarificada.....	43
6.5.	Concentración de los nanoplásticos de PS en el agua .....	43
6.5.1.	Técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	43
6.5.2.	Turbidimetría .....	44
6.6.	Experimentos de adsorción .....	45
6.6.1.	Isotermas de adsorción .....	45
6.6.2.	Efecto del pH en la capacidad de adsorción.....	46
6.6.3.	Cinéticas de adsorción .....	46
<b>7.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>47</b>
7.1.	Caracterización de los carbones activados granulares .....	47
7.1.1.	Identificación de grupos funcionales por FTIR.....	47
7.1.2.	Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC) .....	48
7.1.3.	Área específica, distribución y tamaño de poros.....	52
7.1.4.	Análisis elemental y contenido de cenizas .....	54
7.2.	Caracterización de las nanopartículas de poliestireno .....	56
7.2.1.	Identificación de grupos funcionales por FTIR.....	56
7.2.2.	Distribución de tamaño de partícula y potencial zeta .....	58
7.2.3.	Efecto del pH en el tamaño de partículas y potencial zeta .....	60
7.3.	Concentración de los nanoplásticos de poliestireno en el agua .....	63
7.3.1.	Determinación mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	63
7.3.2.	Turbidimetría .....	64
7.4.	Experimentos de adsorción usando agua desionizada .....	66
7.4.1.	Isotermas de adsorción de NPS-PS de tres CAG's .....	66
7.4.2.	Efecto del pH en la capacidad de adsorción.....	69
7.4.3.	Cinéticas de adsorción .....	71
7.5.	Experimentos de adsorción usando agua clarificada .....	74

7.5.1.	Caracterización del agua clarificada.....	74
7.5.2.	Isoterma de adsorción .....	75
7.5.3.	Efecto del pH en la capacidad de adsorción.....	78
7.5.4.	Cinética de adsorción .....	85
7.6.	Mecanismos de adsorción involucrados.....	86
<b>8.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>91</b>
<b>9.</b>	<b>Perspectivas</b> .....	<b>94</b>
<b>10.</b>	<b>Referencias bibliográficas</b> .....	<b>95</b>
<b>11.</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>101</b>

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Estudios sobre la toxicidad de los Nanoplásticos .....	25
<b>Tabla 2.</b> Propiedades texturales de los carbones activados en estudio.....	53
<b>Tabla 3.</b> Contenido Elemental de los CAG .....	55
<b>Tabla 4.</b> Contenido mineral de los CAG.....	56
<b>Tabla 5.</b> Capacidad de adsorción de NPS-PS en carbón activado de madera a concentración inicial de 270 ppm, 25°C y pH inicial de 4 a 12. ....	70
<b>Tabla 6.</b> Parámetros generales del agua clarificada .....	74
<b>Tabla 7.</b> Análisis elemental del agua clarificada .....	75
<b>Tabla 8.</b> Resultados de COT para muestras con altas concentraciones de NP's de PS (después del proceso de la adsorción).....	78
<b>Tabla 9.</b> pH inicial y final de la suspensión, y capacidad de adsorción.....	78
<b>Tabla 10.</b> Propiedades texturales de los carbones activados en estudio después de la etapa de adsorción .....	101

## Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismo de foto/termo oxidación de polímeros. ....	21
Figura 2. Mecanismo de degradación del PET mediante Hidrolisis .....	22
Figura 3. Transferencia trófica de NP.....	24
Figura 4. Vías de exposición a los nanoplásticos.....	24
Figura 5. Estructura química del poliestireno. Fuente: .....	27
Figura 6. Mecanismo de degradación del poliestireno .....	28
Figura 7. Tren de tratamiento de agua potable .....	29
Figura 8. Estructura porosa del carbón activado .....	31
Figura 9. Principales grupos funcionales del carbón activado.....	32
Figura 10. Mecanismo propuesto de adsorción y eliminación de nanoplásticos de PS por GAC. La adsorción, se debe a interacciones electrostáticas entre los nanoplásticos cargados positivamente y el CAG cargado negativamente. ....	34
Figura 11. Resultados de la filtración con y sin coagulante.....	36
Figura 12. Diagrama de la propuesta de investigación. ....	38
Figura 13. Espectro infrarrojo de los tres carbones activados granulares utilizados. ....	48
Figura 14. Distribución de carga superficial y los PCC de cada uno de los CAG's	49
Figura 15. Equilibrio ácido-base de grupos superficiales básicos: a) pirona; b) cromeno .....	50
Figura 16. Distribución de pKa de los carbones activados granulares. ....	51
Figura 17. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de los materiales .....	52
Figura 18. Distribución de tamaño de poros en función del volumen incremental	54
Figura 19. Espectro infrarrojo de Poliestireno prístino.....	57
Figura 20. Espectro de FTIR de las nanopartículas de poliestireno. ....	58
Figura 21. Distribución de Potencial Zeta de las NPS-PS a 25°C y pH 7.....	59
Figura 22. Distribución de radio hidrodinámico de las nanopartículas de Poliestireno a un pH de 7 y 25°C .....	60
Figura 23. Efecto de pH sobre el tamaño promedio de partículas en soluciones de concentración 100 ppm y pH inicial de 4 a 8. ....	61

Figura 24. Distribución de tamaño de partícula a diferente pH.....	62
Figura 25. Potencial zeta por DLS a diferentes valores de pH inicial. ....	63
Figura 26. Curva de calibración de la concentración de NPS-PS mediante DLS (los cuadros azules representan los datos experimentales) .....	64
Figura 27. Curva de calibración de la concentración de NPS-PS mediante turbidimetría (los cuadros azules representan los datos experimentales).....	65
Figura 28. Isotermas de adsorción de NPS-PS en CAG a 25°C y pH 6.5.....	67
Figura 29. Gráfica de capacidad de adsorción vs pH inicial de 4 a 12 de la suspensión de NP's a 25°C.....	70
Figura 30. Proceso de transferencia de masa en el CAG .....	72
Figura 31. Cinética de adsorción de NPS-PS en CAG proveniente de madera a pH 7 y 25°C .....	73
Figura 32. Micrografía de las NPS-PS sobre el CAG de madera con una magnificación de 100,000x.....	74
Figura 33. Isotherma de adsorción de NPS-PS con agua clarificada a pH inicial de 6.5 y T=25°C .....	76
Figura 34. Ilustración de la adsorción de NPS-PS en CAG de madera considerando la química del agua .....	77
Figura 35. Capacidades de adsorción de las NPS-PS en agua clarificada en CAG de madera a 25°C y pH inicial de 4 a 12.....	79
Figura 36. Diagramas de especiación de los principales iones presentes en el agua clarificada .....	81
Figura 37. Diagramas pC vs pH de algunos iones presentes en el agua clarificada: Aluminio, sodio, calcio, potasio y zinc .....	84
Figura 38. Ilustración de la adsorción de NPS-PS en CAG de madera considerando la interferencia de la química del agua y del pH.....	85
Figura 39. Cinética de adsorción de NPS-PS en CAG proveniente de madera a pH 7 y 25°C .....	86
Figura 40. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG por interacciones electrostáticas .....	87

Figura 41. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG a un pH mayor del PCC .....	88
Figura 42. Imágenes SEM (magnificación 100 000x) a) NPS-PS; b) NPS-PS en CAG de coco; c) NPS-PS en CAG bituminoso y; d) NPS-PS en CAG de Madera .....	89
Figura 43. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG mediante interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	90
Figura 44. Distribución de tamaño de poros en función del volumen incremental después de la etapa de adsorción.....	101
Figura 45. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de los materiales después de la etapa de adsorción.....	102

## Abreviaturas

<b>CAG</b>	Carbón Activado Granular
<b>NPS-PS</b>	Nanopartículas de Poliestireno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PE</b>	Polietileno

## Resumen

La generación de plásticos ha ido en aumento en las últimas décadas, con una producción de 368 millones de toneladas en 2019, donde el poliestireno es uno de los más abundantes, ya que se ha encontrado en todo medio ambiental y su degradación produce nanopartículas que provocan efectos adversos al medio ambiente y a la salud (nanoplásticos, NPS). Recientemente, se ha reportado la presencia de estos NPS en plantas de tratamiento de agua potable. En este sentido, el carbón activado granular CAG es muy efectivo para remover contaminantes orgánicos, por lo tanto, es necesario determinar si los procesos de adsorción, usados en el tratamiento de agua, son capaces de retener estos nanoplásticos y en qué medida.

Se estudió y determinó la capacidad de tres CAG para retener nanopartículas de poliestireno. Se desarrolló un método de análisis basado en turbidez para determinar la concentración de NPS en agua. Los materiales fueron caracterizados mediante diversos métodos y se usaron NPS de poliestireno de 120 a 140 nm de diámetro.

Los resultados muestran que el carbón de madera tiene mayor capacidad de adsorción (19.9 mg/g), seguido de los CAG de concha de coco (16.4 mg/g) y bituminoso (16.3 mg/g), a un pH inicial de 6. Además, al aumentar el pH de 4 a 12, la capacidad de adsorción disminuye hasta un 68%. Adicionalmente, la capacidad de adsorción de NPS con el CAG de madera disminuyó hasta 7.29 mg/g a un pH inicial de 6.5 en agua clarificada de una planta de tratamiento.

Los principales mecanismos involucrados en la adsorción de estos contaminantes en el CAG incluyen atracciones electrostáticas, así como interacciones  $\pi$ - $\pi$ . La tendencia a la aglomeración de las NPS, el pH y la química del agua son factores clave en el comportamiento de estos contaminantes en el agua, por lo que estos resultados nos muestran un avance importante en la problemática de nanoplásticos en sistemas de tratamiento de agua potable.

## Abstract

The generation of plastics has been increasing in recent decades, with a production of 368 million tons in 2019, where polystyrene is one of the most abundant, since it has been found in all environments and its degradation produces nanoparticles that cause adverse effects on the environment and health (NPS nanoplastics). Recently, the presence of these NPS has been reported in drinking water treatment plants. In this sense, GAC granular activated carbon is very effective for removing organic contaminants, therefore, it is necessary to determine if the adsorption processes used in water treatment can retain these nanoplastics and to what extent.

The ability of three CAGs to retain polystyrene nanoparticles is optimized and improved. A turbidity-based analysis method is proposed to determine the concentration of NPS in water. The materials were characterized by various methods and polystyrene NPS of 120 to 140 nm in diameter were used.

The results show that wood charcoal has the highest adsorption capacity (19.9 mg/g), followed by coconut shell (16.4 mg/g) and bituminous (16.3 mg/g) GAC, compared to an initial pH of 6. Furthermore, as the pH increases from 4 to 12, the adsorption capacity decreases up to 68%. Additionally, the adsorption capacity of NPS with the GAC of wood decreased to 7.29 mg/g at an initial pH of 6.5 in clarified water from a treatment plant.

The main mechanisms involved in the adsorption of these contaminants on the GAC include electrostatic attractions, as well as  $\pi$ - $\pi$  interactions. The tendency of NPS to agglomerate, the pH and the chemistry of the water are key factors in the behavior of these contaminants in the water, so these results show us an important advance in the problem of nanoplastics in water treatment systems.

## Introducción

En los últimos años la generación de plásticos ha aumentado de forma exponencial, con una producción aproximada de 368 millones de toneladas en 2019 (Yu Li et al., 2022). En México, se ha reportado que entre 2013 y 2018 hubo una producción aproximada de más de 21M de toneladas de derivados de polímeros como poliestireno (PS), polietileno (PE) y polipropileno (PP), por mencionar algunos. Debido su abundancia, se han encontrado plásticos en todo tipo de medios ambientales (L. Wang et al., 2021), donde se fragmentan continuamente, hasta que se convierten en partículas de tamaño micro y nano (Rai et al., 2021). Los nanoplásticos (NP), al ser invisibles a simple vista, pueden ser ingeridos fácilmente por una amplia gama de especies provocando efectos adversos a la salud y al ambiente (Birch et al., 2020). Además, se ha reportado que pueden unirse a contaminantes tóxicos a través de diversas interacciones, lo que influiría en su destino medioambiental su biodisponibilidad (Ali et al., 2021). En este sentido, el poliestireno (PS) es un polímero termoplástico, hidrófobo, aromático y de alto peso molecular, el cual, se ha reportado que por su estructura, con un anillo aromático, el PS puede tener interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con materiales con esta misma característica (B. Shen et al., 2011).

La abundancia de nanoplásticos en todo tipo de medios ambientales aumenta la preocupación debido a que se ha reportado su presencia en las plantas de tratamiento de agua potable (Ali et al., 2021). Dentro del tren de tratamiento de agua para consumo humano, por normativa (NOM-127-SSA1-1994) deben aplicarse procesos de adsorción para remover diversos contaminantes. Sin embargo, para los nanoplásticos no hay una técnica de eliminación directa y mucho menos un límite máximo permisible para su presencia en el agua (M. Shen et al., 2020). Dentro de los materiales más utilizados en los procesos de adsorción, se encuentra el carbón activado granular (CAG), que tiene planos grafiticos en los que, los átomos de carbono están densamente empaquetados en una red hexagonal por lo que se forma una estructura porosa en el material (Crittenden et al., 2012). Además, la superficie del carbón también tiene

## INTRODUCCIÓN

estructura química que consta de diferentes grupos superficiales los cuales pueden promover la adsorción de sustancias. Estos grupos son ácidos, alcalinos y neutros, entre los que destacan los carbonilos, carboxilos, lactonas, hidroxilos, éter, fenol, etc. (C. Jiang et al., 2019). Por lo anterior, el objetivo de esta investigación es determinar si algunos carbones activados granulares comerciales utilizados en el tratamiento de agua potable tienen la capacidad de adsorber nanopartículas de plástico como el PS, considerando el efecto del pH y la presencia de materia orgánica en este proceso.

### 1. Antecedentes

#### 1.1. Problemática del plástico

Los plásticos son materiales que derivan de distintos polímeros. Poseen características tales como maleabilidad, que los hace capaces de moldearse en objetos de varios tipos y tamaños, por lo que son usados en un sinnúmero de aplicaciones por lo que actualmente se encuentran en nuestra vida cotidiana (L. Wang et al., 2021).

En consecuencia a lo anterior, la generación de plásticos ha aumentado exponencialmente hasta alcanzar una producción de más de 300 millones de toneladas en 2019 (Yu Li et al., 2022). Si se considera que cada año, más de 13 millones de toneladas terminan en ríos y océanos, por lo que se acumularán cerca de 250 millones de toneladas de residuos plásticos para el año 2025 (Enfrin et al., 2019).

En nuestro país, la situación es similar, hay una producción excesiva de polímeros. Los datos publicados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) reportan que entre los años 2013 y 2018 se produjeron más de 21 millones de toneladas de polímeros entre los que destacan el polipropileno (PP), poliestireno (PS) y polietileno (PE), entre otros. Cabe mencionar que menos del 10% de los plásticos desechados se recolectan para reciclaje (SEMARNAT & INECC, 2020).

Por lo general, los plásticos se distribuyen entre tres fracciones principales: plásticos en uso, residuos plásticos gestionados y una fracción de residuos plásticos mal-gestionados. Muchos plásticos tienen una vida de uso corta y, por lo tanto, dominan como residuos mal gestionados que son contenidos de forma inadecuada, como en vertederos a cielo abierto, lo que los hace transportables a través de la escorrentía y el viento (Lebreton & Andrady, 2019).

Los plásticos, se han encontrado en todo tipo de medios ambientales, incluyendo el agua dulce superficial y los sedimentos, el agua superficial marina y el lecho marino, el agua subterránea, el suelo e incluso la atmósfera (L. Wang et al., 2021).

### 1.2. Mecanismos de degradación de los plásticos

Como se menciona en la sección anterior, los plásticos se encuentran en el ambiente en abundancia, donde tienden a fragmentarse continuamente debido a su exposición a la intemperie, y al proceso mecánico de la fricción; también la radiación ultravioleta (UV) y el metabolismo biológico influyen y todo esto conduce a la formación de partículas plásticas más pequeñas, como los micro (MP) y **nanoplásticos** (NP) (L. Wang et al., 2021, Rai et al., 2021).

Existe poca información sobre los mecanismos que llevan a la degradación de los plásticos en el ambiente, sin embargo, se ha reportado que el polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) pueden degradarse mediante una oxidación, la cual puede deberse a la luz o al calor. Esta se puede dividir en tres pasos: iniciación, donde los enlaces químicos en la cadena polimérica principal se rompen por acción de la luz para producir un radical libre debido al rompimiento de los enlaces C–H del polímero; en la propagación, el radical polimérico reacciona con el oxígeno y forma un radical peróxido, y tienen lugar otras reacciones complejas que finalmente llevan a la ruptura de la cadena. En la última etapa: la terminación, ocurre cuando se forman productos inertes a partir de la combinación de dos radicales (Figura 1). Por lo tanto, debido a la oxidación, se produce la ruptura aleatoria de la cadena que lleva a la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno. Las olefinas, los aldehídos y las cetonas son productos esperados en este tipo de reacciones, y estos compuestos son más susceptibles a la degradación, porque contienen dobles enlaces insaturados (Gewert et al., 2015).

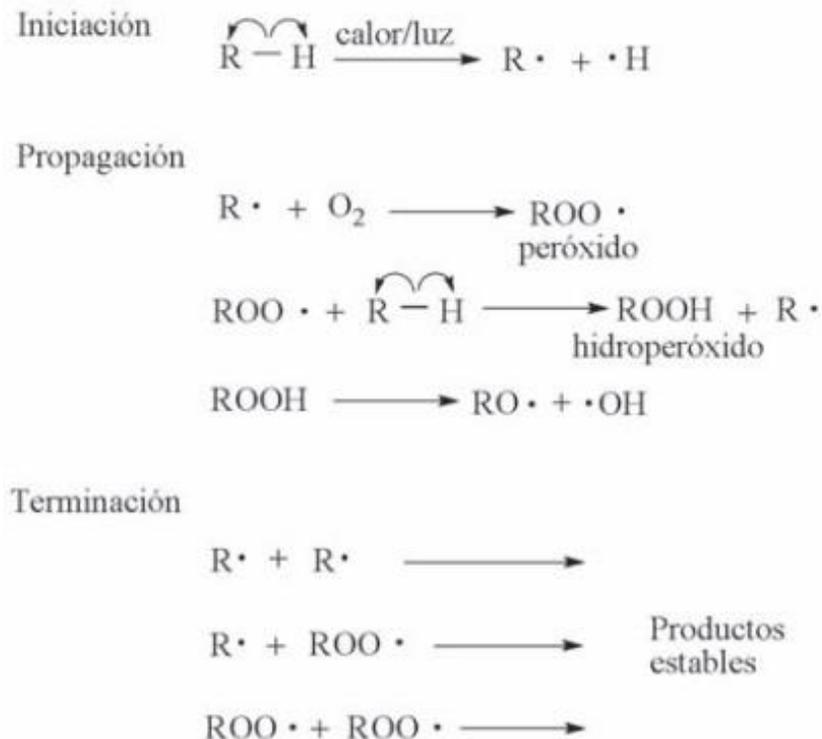


Figura 1. Mecanismo de foto/termo oxidación de polímeros. Fuente: (San Andres et al., 2010)

De esta forma, se reduce el peso molecular de los polímeros, lo que los vuelve susceptibles a la fragmentación.

Otro mecanismo importante en la degradación de polímeros, como lo es el PET, es la hidrólisis, donde la ruptura de los enlaces éster conduce a la formación de grupos carboxílicos que hacen que la hidrólisis sea autocatalítica (Figura 2) (Enfrin et al., 2019). El efecto visual de estos procesos de degradación es el amarillamiento del polímero. La hidrólisis también conduce a una reducción del peso molecular por lo tanto, los ácidos carboxílicos podrían formarse como productos químicos libres a partir de reacciones de radicales fotoinducidas e hidrólisis (Gewert et al., 2015).

## ANTECEDENTES

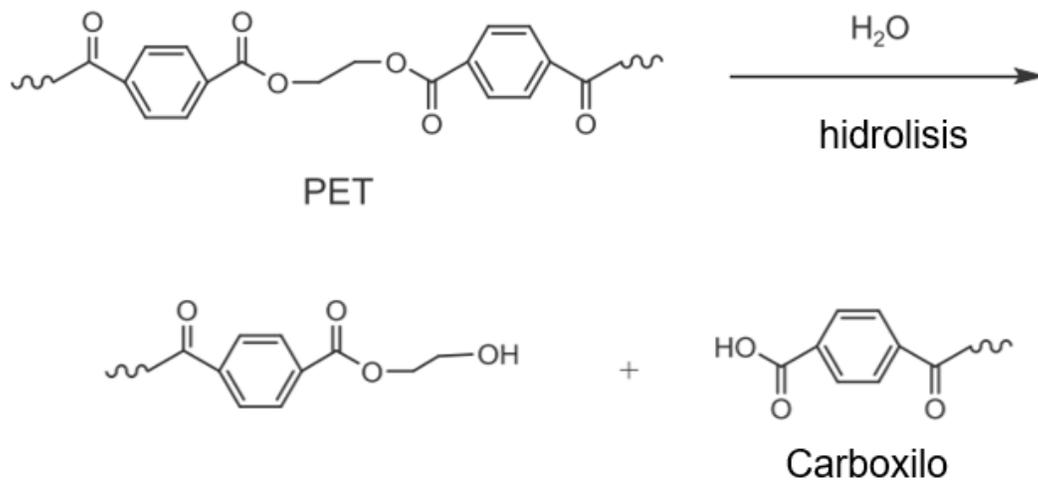


Figura 2. Mecanismo de degradación del PET mediante Hidrolisis

En conclusión, el mecanismo de fragmentación de los polímeros depende del tipo de polímero, de las condiciones ambientales, de los aditivos que contiene, además del historial de tensiones mecánicas. Estas propiedades ya pueden estar debilitadas durante su fabricación o uso, y todo esto puede afectar sus propiedades fisicoquímicas (Gewert et al., 2015).

### 1.3. Nanoplásticos

#### 1.3.1. Generalidades de los nanoplásticos

Los nanoplásticos (NP) son partículas que presentan un comportamiento coloidal, cuyo tamaño es menor a los 1000 nm de acuerdo con la IUPAC, y pueden provenir de dos fuentes principales (Rai et al., 2021):

- a. Primaria. Producidas para aplicaciones industriales, como materiales contenidos en textiles, medicamentos, cosméticos, productos de limpieza, productos de cuidado personal tales como faciales y exfoliantes corporales (Shahi et al., 2020).
- b. Secundaria. Debido a la fragmentación por estrés ambiental que puede deberse a turbulencias en el agua o a colisiones con escombros circundantes como arena o rocas, o bien, con piezas de plástico vecinas (Enfrin et al.,

2019). Estas partículas plásticas pueden tener varias formas, como fragmentos, gránulos, perlas o fibras así como tamaños muy variables (S. Singh et al., 2022).

Los nanoplásticos, son percibidos como más riesgosos que los desechos plásticos grandes porque son invisibles a simple vista, y es más probable que sean ingeridos por una amplia gama de especies (Birch et al., 2020). Además, debido a sus características como la hidrofobicidad, una mayor superficie específica y cargas superficiales, las partículas de plástico pueden unirse a contaminantes tóxicos a través de diversas interacciones, como enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van-Der Waals, interacciones electrostáticas, iónicas, aromáticas, etc., que influyen en su destino medioambiental. Sin embargo, aún existen lagunas de conocimiento sobre los mecanismos de interacción entre contaminantes tóxicos y NP (Ali et al., 2021).

Aunado a lo anterior, se ha propuesto que, el comportamiento de los NP puede estar impulsado por tres tipos de interacciones (Louie et al., 2014):

- a) Físicas. Que incluyen la homo o hetero agregación con partículas iguales o distintas, que afectan la movilidad de las nanopartículas.
- b) Biológicas. Con microorganismos, en las que ocurren reacciones redox que afectan las características de las nanopartículas, como su carga, agregación, reactividad, disponibilidad y toxicidad.
- c) Con macromoléculas. La adsorción de una amplia gama de proteínas puede afectar la disolución, producción de especies reactivas de oxígeno, bioacumulación y toxicidad de las nanopartículas.

Estas interacciones, dependen por completo del medio en el que se encuentren presentes los nanoplásticos, como el pH, salinidad, contenido de materia orgánica, iones presentes, fuerza iónica, etc. Por ejemplo, se ha reportado que altos niveles de sal pueden aumentar la disponibilidad de ciertos contaminantes hidrófobos y ser adsorbidos por plásticos, sin embargo, se ha observado también que la sorción de metales pesados por plásticos disminuía considerablemente con altos niveles de salinidad (Alimi et al., 2018). Por lo anterior, el

comportamiento de NP puede ser muy complejo y su destino puede variar de un lugar a otro (Alimi et al., 2018).

### 1.3.2. Afectaciones a la salud

A su vez, los nanoplásticos han sido encontrados en ecosistemas marinos y terrestres donde pueden ser absorbidos o acumulados por la biota, lo que causa la transferencia trófica de estas partículas plásticas (Figura 3) impactando en la salud de forma compleja, por lo que es importante comprender los efectos de la exposición a los nanoplásticos (B. Jiang et al., 2020).

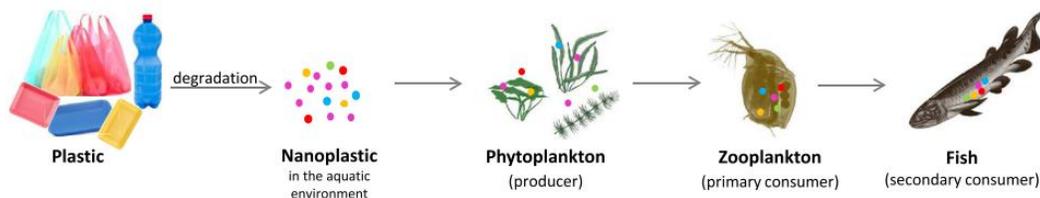


Figura 3. Transferencia trófica de NP (Kik, Bukowska, y Sicińska 2020)

La inhalación, la exposición dérmica y la ingestión son vías de exposición potenciales a los NP (Figura 4) (L. Wang et al., 2021).

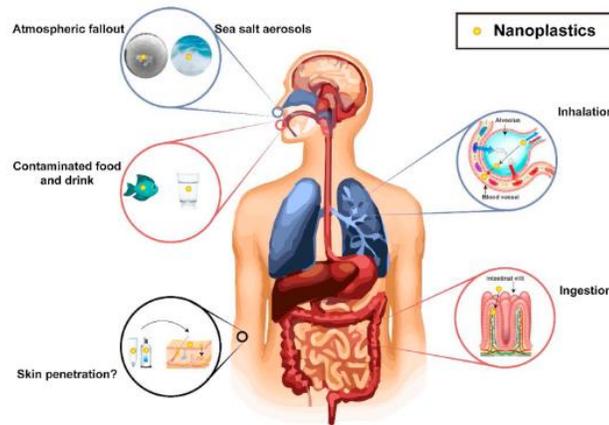


Figura 4. Vías de exposición a los nanoplásticos (Wang et al., 2021)

Entre los efectos que causan los nanoplásticos a la salud humana se ha reportado la disminución de la capacidad pulmonar, tos, aumento en la producción de flema, inflamación, fibrosis y producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), cuya formación se ha atribuido a mayor riesgo de padecer

cáncer(Rai et al., 2021; Banerjee & Shelver, 2021). Los NP pueden atravesar las vellosidades intestinales y entrar en los vasos sanguíneos (L. Wang et al., 2021), provocando inflamación y translocación de partículas a otros tejidos, donde se acumulan y pueden liberar contaminantes como metales pesados y contaminantes orgánicos (Birch et al., 2020), los cuales disminuyen la mucosidad intestinal y causan cambios significativos en la riqueza y diversidad de la biota intestinal (B. Jiang et al., 2020). También, se ha discutido la neurotoxicidad de los NP, que incluye modificaciones neuronales correlacionadas con el movimiento, por lo que la exposición a nanoplásticos puede conducir a una alteración en el comportamiento motor del organismo (Sana et al., 2020).

Se han llevado a cabo estudios donde se evalúa la toxicidad de los nanoplásticos y microplásticos en diferentes organismos. En la Tabla 1 se muestra un resumen con algunos casos de estudio.

Tabla 1. Estudios sobre la toxicidad de los Nanoplásticos

<b>Organismo</b>	<b>Efecto</b>	<b>Plástico</b>	<b>Tamaño de partícula</b>	<b>Concentración</b>	<b>Referencia</b>
Células humanas	Estrés oxidativo en células epiteliales y cerebrales	Poliestireno (PS)	40 y 250 nm	10 mg/L	(Schirizzi et al., 2017)
Riñón, pulmones e intestino.	Acumulación de partículas	Poliestireno (PS)	5 y 20 µm	0,5 mg/d	(Deng et al., 2017)
Ratones	Inhibición de la reproducción	Poliestireno (PS)	800 nm	30 mg/kg	(Z. Liu et al., 2022)
Ceratopteris pteridoide (helecho)	Consecuencias nocivas en el éxito reproductivo.	Poliestireno (PS)	98 nm,	0–100 mg/L	(Yuan et al., 2019)

Danio rerio (pez cebra)	Inflamación, acumulación de lípidos, alteraciones metabólicas y estrés oxidativo	Poliestireno (PS)	70 nm	20 µg/L	(Lu et al., 2016)
----------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------	-------	---------	----------------------

---

#### 1.4. Poliestireno

El poliestireno (PS) es uno de los plásticos más detectados en el ambiente. Es un polímero termoplástico, aromático de alto peso molecular formado como resultado de la polimerización de monómeros de estireno (Figura 5), cuya formula es  $((C_8H_8)_n)$  (Kik et al., 2020).

El PS se caracteriza por su alta translucidez, durabilidad, bajo costo. Es utilizado en la producción de CD's, juguetes, cepillos de dientes, recipientes para alimentos (platos, tazas, bandejas, productos de embalaje), material de oficina, etc. También se utiliza para la producción de espuma de poliestireno (unicel), un material caracterizado por una elasticidad limitada, expandido o fundido (Kik et al., 2020).

En cuanto a su persistencia en el ambiente, la biodegradación de PS ocurre pero a un ritmo muy lento naturalmente y, por lo tanto, este se mantiene por largos períodos de tiempo en su mayoría como desecho sólido (Ho et al., 2018).

Recientemente, se ha comparado la adsorción de contaminantes por el PS y otros plásticos, siendo el PS el que más adsorbe contaminantes como bifenilos policlorados (PCB's), químicos orgánicos hidrófobos (HOC's), hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, clorobenceno, y perfluoroquímicos por mencionar algunos (Hüffer & Hofmann, 2016; Lee et al., 2014; F. Wang et al., 2015).

Una posible explicación sobre la adsorción de contaminantes en el poliestireno se debe a la presencia de benceno en el monómero de PS (en lugar de, por ejemplo, hidrógeno en el polietileno  $((C_2H_4)_n)$ ). Este anillo de benceno aumenta la distancia entre las cadenas de polímero y puede facilitar la unión e integración de contaminantes en el mismo (Alimi et al., 2018). Se ha reportado, que por su

estructura (Figura 5), con un anillo aromático, puede tener interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con materiales con esta misma característica (B. Shen et al., 2011).

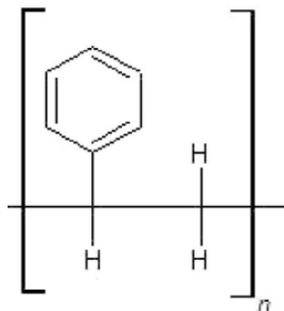


Figura 5. Estructura química del poliestireno. Fuente: (Kik et al., 2020)

### 1.4.1. Funcionalización del PS

Como se mencionó en la sección 1.2, los mecanismos de degradación de los polímeros llevan a la funcionalización de estos. Y en este sentido, el poliestireno es considerado el termoplástico más resistente a la degradación (Gewert et al., 2015)

Dentro de la literatura, se ha reportado que las funcionalizaciones más comunes del poliestireno son aquellas con grupos amino y carboxilos. Yu & Fei, (2013), reportaron el procedimiento de polimerización en emulsión para sintetizar partículas de poliestireno funcionalizadas con grupos carboxílicos y amino. Para preparar las partículas de carboxilato de poliestireno, utilizaron la polimerización en emulsión convencional, esto añadiendo monómero al agua en presencia de tensioactivo, seguido de agitación de la mezcla. En estos experimentos, se aplicó SDBS Dodecylbenzenesulfonato de sodio, un surfactante para reemplazar el SDS de uso común debido al fenilo presente en el SDBS, que es más útil para emulsionar estireno en agua que SDS.

Cuando se trata de la síntesis de partículas de poliestireno modificadas con grupos amino, se probó la polimerización en emulsión convencional. La diferencia es que se utilizó un tensioactivo no iónico. Se emplearon hidrocloreto de N-(3-Aminopropil) metacrilamida (APMH) de monómero amino y un diclorohidrato de 2,2-azobis (2-metilpropionamida) (AIBA) como iniciador soluble

en agua, para lograr la funcionalización con grupos amino, ya que hay un grupo amino en las moléculas APMH y AIBA.

Por otro lado, en el ambiente, el PS es más susceptible a la intemperie ya que cuando se irradia con luz ultravioleta, el anillo de fenilo se excita y la energía de se transfiere al enlace C-H más cercano (Figura 6). Esto provoca la ruptura del enlace y la formación de un radical polimérico. Esta escisión de cadena da como resultados la formación de cetonas, olefinas, benceno, etilbenceno, fenol, alcohol, entre otros. Debido a que predomina la ruptura de la cadena final, los monómeros de estireno se han identificado como el principal producto volátil de la degradación (Gewert et al., 2015).

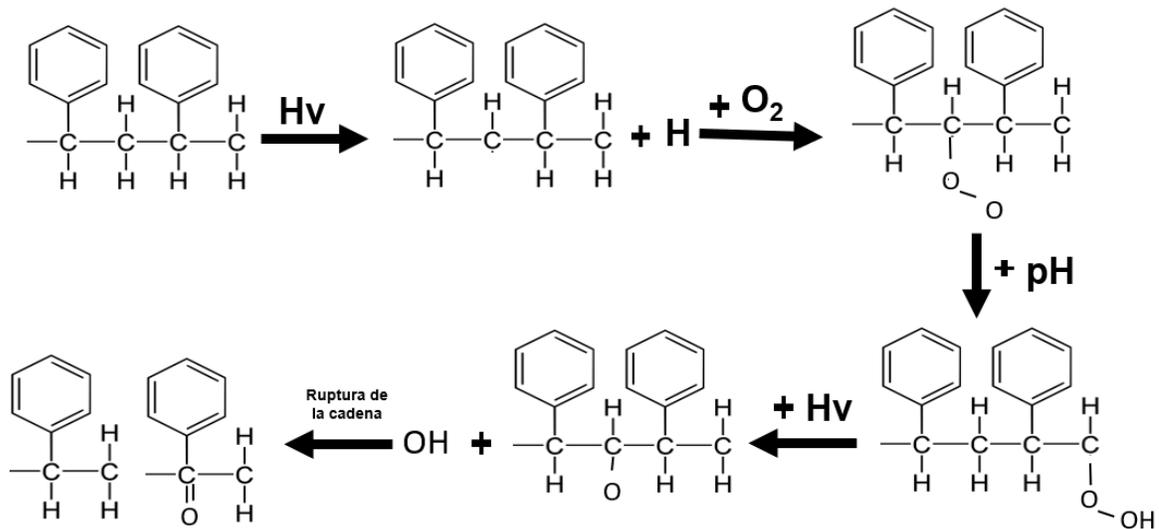


Figura 6. Mecanismo de degradación del poliestireno

## 1.5. Nanoplásticos en el agua para consumo humano

### 1.5.1. Procesos en el tratamiento del agua potable

Debido a que se han detectado nanoplásticos en todo tipo de medios ambientales, una reciente preocupación es su abundancia en el agua, específicamente en el agua para consumo humano (o potable). En este sentido, sabemos que el agua dulce es la principal fuente de agua potable por lo que es la más relacionada con la salud humana, sin embargo, estas fuentes de agua son propensas a contaminarse fácilmente (M. Shen et al., 2020), por lo que,

muchas de estas pueden contener una cantidad considerable de nanoplásticos (Yongli Zhang et al., 2020).

Al liberarse los nanoplásticos al ambiente acuático, las sustancias orgánicas e inorgánicas los recubren alterando los grupos funcionales superficiales. Las nanopartículas plásticas en el agua tienen comportamientos muy variados como el envejecimiento químico, la homo-agregación o hetero-agregación y la sedimentación, los cuales son factores clave en su destino, transporte y toxicidad (X. Wang et al., 2020). Debido a lo anterior, surge la necesidad de investigar el destino y el transporte de estos contaminantes durante el tratamiento del agua potable (Yongli Zhang et al., 2020).

El propósito del tratamiento del agua potable es garantizar la seguridad del agua mediante la eliminación de contaminantes físicos, químicos y biológicos, como partículas en suspensión, metales pesados y microorganismos (M. Shen et al., 2020), por lo que los requisitos de calidad deberían ser más estrictos debido a la creciente necesidad de agua potable segura y saludable (Enfrin et al., 2019). Considerando lo anterior y de manera general, el tratamiento de agua los procesos fisicoquímicos de coagulación, floculación, sedimentación filtración y desinfección (Figura 7).

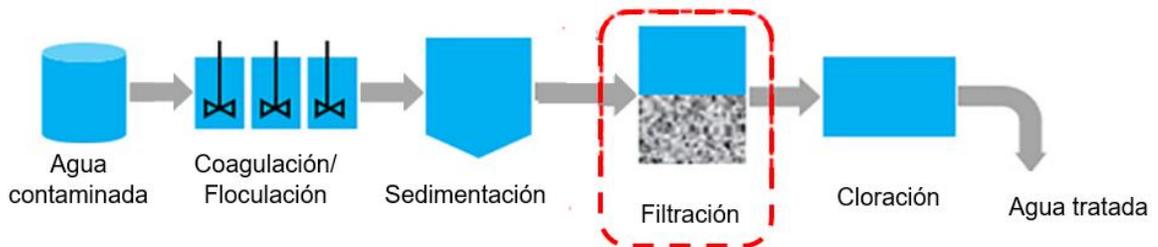


Figura 7. Tren de tratamiento de agua potable (Yongli Zhang et al., 2020)

En el proceso de filtración, por normativa (NOM-127-SSA1-1994) deben aplicarse procesos de adsorción para la remoción de contaminantes. Este proceso se lleva a cabo con materiales como el carbón activado granular, del que se habla en la siguientes secciones.

En este sentido, para los nanoplásticos no hay una técnica de eliminación directa y mucho menos un límite máximo permisible en el agua para uso y consumo

humano (M. Shen et al., 2020). Por lo que conocer el comportamiento de los nanoplásticos en el agua es útil para predecir su interacción con los procesos fisicoquímicos establecidos en las plantas de tratamiento en términos de estabilidad e interacciones físicas y químicas. Además, la cuantificación de nanoplásticos en el agua permitirá una buena estimación de la concentración que deben tratar las PTAR y, por lo tanto, la importancia de su impacto (Enfrin et al., 2019).

### 1.5.2. Carbón Activado Granular (CAG)

El carbón activado es un material muy usado en el tratamiento de contaminantes debido a sus características físicas y químicas. El proceso de activación puede ser físico, donde se emplean gases como  $\text{CO}_2$ , vapor de agua y oxígeno para retirar átomos de carbono de la estructura porosa a temperaturas entre 600 y 900 °C. La desventaja de esto es el bajo rendimiento, así como la falta de homogeneidad del producto.

Por otro lado, la activación química consta de la adición de agentes químicos como cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidróxido de potasio (KOH), carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) los cuales poseen características de deshidratación y oxidación, logrando un mayor rendimiento de formación de poros (Torres, 2005).

Debido a estos procesos de activación, el carbón activado tiene planos gráficos en los que, los átomos de carbono están densamente empaquetados en una red hexagonal, responsable de la estructura porosa del material (Crittenden et al., 2012).

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la clasificación de poros de los carbones activados se divide en tres grupos: micro, meso y macro poros. Los microporos (diámetros  $<2$  nm) constituyen una gran parte del área superficial (95%) y volumen (0.15 a 0.70  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) del material y por lo tanto, son determinantes en el proceso de adsorción, por otro lado, los mesoporos (diámetros entre 2 y 50 nm), no exceden el 5% del área superficial y

su volumen varía entre 0.1 y 0.2 cm<sup>3</sup>/g y finalmente, los macroporos (diámetros >50 nm) no son importantes en el proceso de adsorción ya que su contribución al área superficial no es significativa (Bansal & Goyal, 2005) (Figura 8). El tamaño de los poros determina si las moléculas de los contaminantes pueden penetrar en ellos y adsorberse allí. Cabe mencionar que el tamaño de la superficie y el volumen de los poros influyen en el número máximo de moléculas que pueden adsorberse (Bläker et al., 2019).

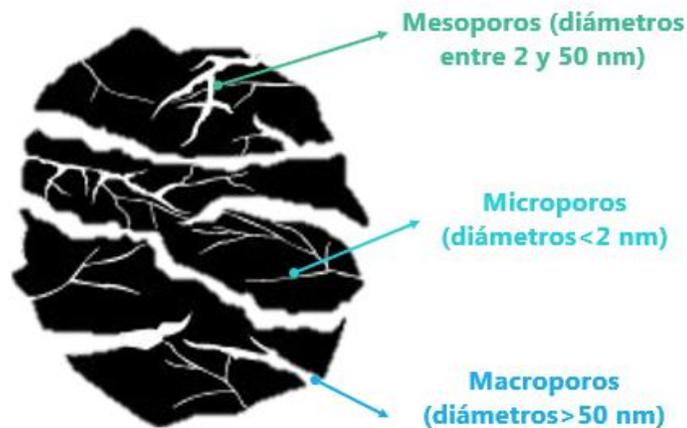


Figura 8. Estructura porosa del carbón activado

La estructura química del carbón surge de la preparación de este, en el cual, el enlace químico aromático formado durante la etapa de carbonización se rompe para formar un átomo de carbono con electrones desapareados. Estos átomos de carbono tienen enlaces químicos insaturados y pueden reaccionar con átomos como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre para formar diferentes grupos superficiales (Figura 9) (C. Jiang et al., 2019).

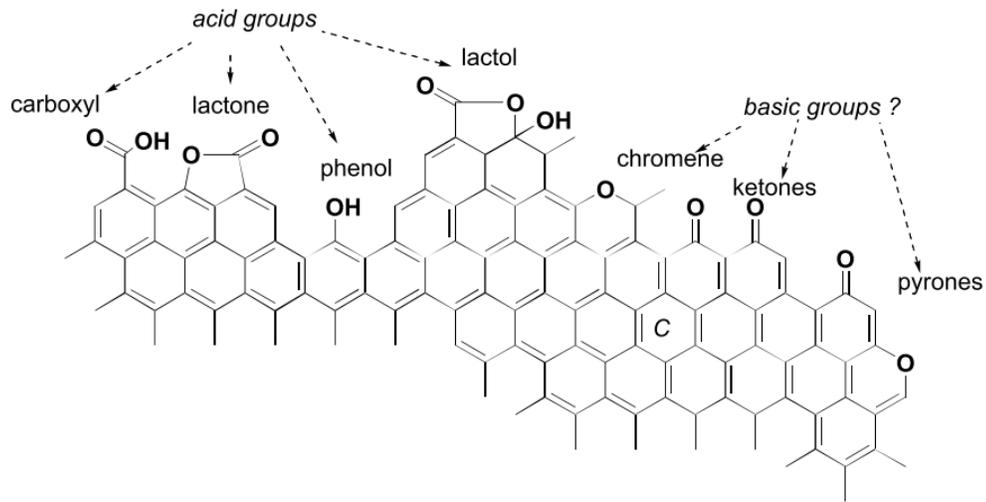


Figura 9. Principales grupos funcionales del carbón activado (Cárdenas-López et al., 2007)

Los grupos superficiales del carbón activado ácidos o básicos, entre los grupos ácidos destacan el carbonilo, carboxilo, éter, fenol, etc., los cuales pueden promover la adsorción de sustancias alcalinas por el carbón activado. La concentración de estos grupos puede aumentar debido a la oxidación del material con oxígeno a temperaturas elevadas o en su defecto con agentes oxidantes, como el ácido nítrico.

Por otro lado, los grupos funcionales superficiales básicos contienen principalmente cetonas cíclicas y sus derivados, que pueden promover la adsorción de sustancias ácidas en el carbón activado (C. Jiang et al., 2019).

Por lo anterior, el rendimiento de adsorción depende de la estructura física (poros), y de la estructura química de la superficie (C. Jiang et al., 2019)

En el tratamiento de agua para uso y consumo humano, los CAG más utilizados son aquellos que provienen de precursores como la madera, el carbón bituminoso, y las cáscaras de coco (Heidarinejad et al., 2020), por lo que cada CAG tiene características físicas y químicas distintas dependiendo de su precursor así como del proceso de activación. Se ha reportado que el carbón bituminoso tiene mayor área específica, así como un volumen mayor de meso y macroporos en comparación a los provenientes de la concha de coco y

madera. De igual forma, el carbón activado de concha de coco presenta un volumen muy bajo de meso y macroporos (Torres, 2005; Crittenden et al., 2012). Todas estas diferencias se ven reflejadas en la capacidad de adsorción de los materiales y pueden ser clave al momento de elegir qué tipo de carbón es el más adecuado para remover los diferentes tipos de contaminantes.

En el proceso de adsorción de un adsorbato con el carbón activado, pueden darse distintas interacciones (Villacañas et al., 2006):

- Electrostáticas, debido a cargas locales originadas principalmente por los grupos funcionales del material.
- Fuerzas de Van der Waals: en las que se incluyen fuerzas dispersivas que involucran interacciones  $\pi$  debido a los electrones desapareados de los anillos aromáticos del carbón.

### 1.6. Adsorción de nanoplásticos con carbón activado granular

Existe poca información sobre la remoción de nanoplásticos con carbón activado granular (GAC). Recientemente Ramirez Arenas et al., (2021) reportaron la capacidad de adsorción de un carbón activado a base de cáscara de coco para eliminar nanopartículas de poliestireno funcionalizadas con grupos amidina en la superficie.

Los autores reportaron, la capacidad de adsorción aumenta con la concentración de nanoplásticos (5-40 mg/L), y la capacidad máxima fue de 2.20 mg/g. La isoterma de Langmuir indica que los nanoplásticos se adsorben en una monocapa homogénea sobre la superficie del GAC, principalmente debido a interacciones electrostáticas entre los nanoplásticos cargados positivamente debido a la funcionalización con grupos amidina y las cargas negativas del carbón activado (Figura 10).

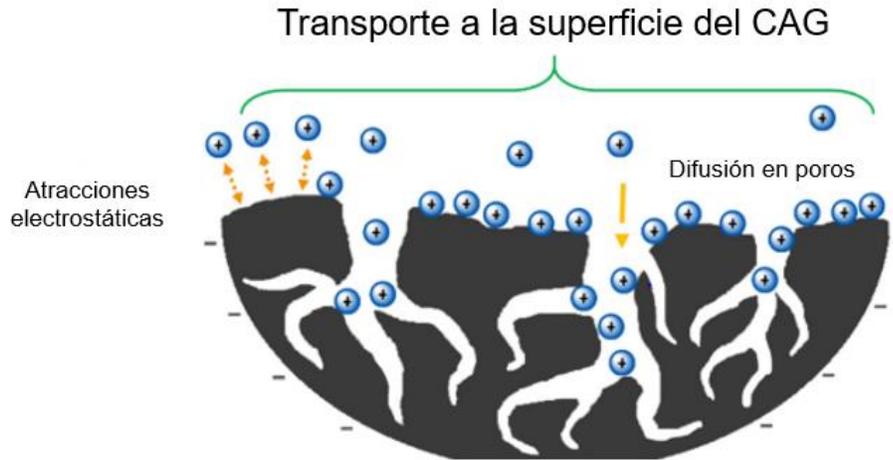


Figura 10. Mecanismo propuesto de adsorción y eliminación de nanoplasticos de PS por GAC. La adsorción, se debe a interacciones electrostáticas entre los nanoplasticos cargados positivamente y el CAG cargado negativamente (Ramírez Arenas et al. 2021).

Este estudio revela que el CAG puede considerarse como un adsorbente para la remoción de nanoplasticos de poliestireno en plantas de tratamiento de agua, sin embargo, son necesarias más investigaciones en cuanto a la remoción de NP con CAG.

A su vez, una investigación más reciente llevada a cabo por la misma autora evaluó la eficiencia de remoción de nanopartículas de PS cargadas positivamente (debido a la funcionalización con grupos amidina ( $PS-NH-NH_2^+$ ), mediante un proceso de filtración con arena y CAG, ambos cargados negativamente, en una planta de tratamiento de agua potable piloto, utilizando agua real.

La investigación consistió en dos etapas, en la primera se evaluó la remoción de las NPS-PS de la suspensión solo mediante los procesos de filtración con los materiales antes mencionados. En la segunda etapa, previo a la filtración con cada uno de los materiales, se añadió a la suspensión que contenía NPS-PS un coagulante (Cloruro de polialuminio, PACl), esto con el fin de determinar si los procesos de coagulación favorecen o no la remoción de estos contaminantes.

Los resultados (Figura 11) mostraron que solamente con la filtración se obtuvo una eficiencia de remoción del 73.9% con CAG y 54.3% con arena, así como una eficiencia general de 88% de remoción. Debido a la porosidad y alta capacidad de adsorción del CAG, se obtuvo una mayor eficiencia de remoción efectiva en la filtración con este material en comparación con la arena. Por otro lado, el proceso de coagulación muestra unas eficiencias muy diferentes, de manera general, hay una mejora en la remoción de un 99.4%. La eficiencia de eliminación de PS con arena aumenta considerablemente del 54.3% al 99.2%. Sorprendentemente, vieron que la eficiencia de remoción del proceso con GAC disminuye hasta en un 12.7%.

Los autores discuten que, durante el proceso de coagulación, los NPS-PS se encuentran atrapados en el coagulante, y se infiere que podrían estar involucrados otros mecanismos, como la formación de puentes de hidrógeno o la floculación de barrido. Por lo tanto, la formación de grandes agregados de NPS-PS y la disminución de las fuerzas de repulsión entre los nanoplásticos y la arena cargada negativamente favorecen su deposición, retención y posterior unión a la arena.

Por lo anterior, en este estudio se concluye que el mecanismo de adsorción se debe principalmente a los procesos de retención física y filtrado (Ramirez Arenas et al., 2022).

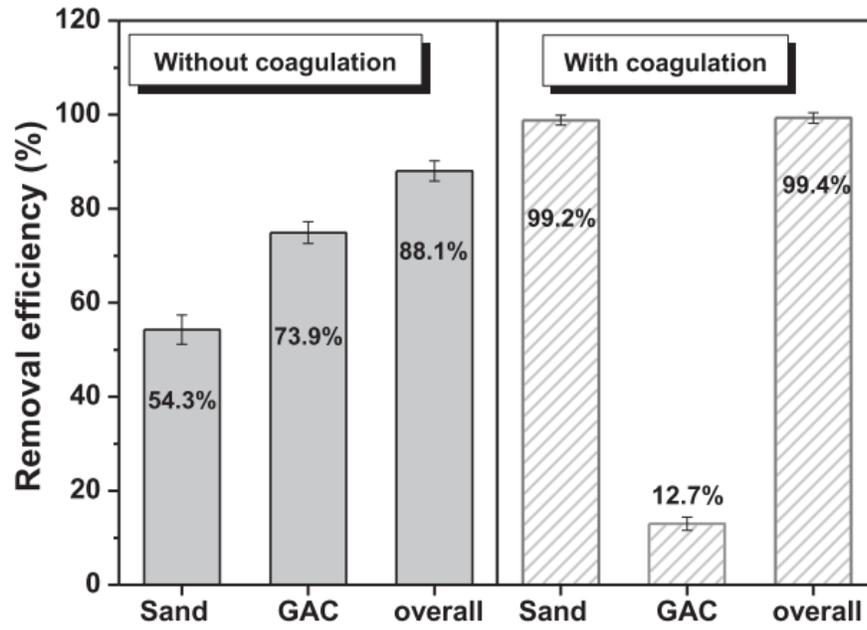


Figura 11. Resultados de la filtración con y sin coagulante (Ramirez Arenas et al., 2022).

### 2. Justificación

Los plásticos han aportado múltiples beneficios a la sociedad. Su versatilidad, facilidad de manejo y bajo costo los convirtieron en uno de los materiales más usados en múltiples sectores de la industria como la del embalaje, la construcción, la industria automotriz, la eléctrica, por mencionar algunos. Sin embargo, la mayoría de estos materiales suelen ser de un solo uso.

Debido a lo anterior, la producción de plásticos en las últimas décadas ha aumentado de manera exponencial causando un consumo excesivo, y aunado al mal manejo de los residuos plásticos se ha generado una crisis ambiental global.

El poliestireno es uno de los polímeros más abundantes debido a los múltiples usos que se le da, incluido el embalaje de alimentos, además se ha reportado que es el de mayor persistencia en el ambiente comparado con otros como el polietileno y polipropileno.

La degradación de piezas plásticas por diferentes mecanismos conduce a la formación de nanopartículas que provocan efectos adversos al ambiente y a la salud humana. Aunado a lo anterior, se ha reportado la presencia de nanoplásticos en plantas de tratamiento de agua para consumo humano donde no existe una técnica de eliminación directa de estos.

Por otro lado, el carbón activado granular (CAG) es el adsorbente más usado en plantas de tratamiento a nivel mundial, debido a su capacidad para remover contaminantes, sin embargo, existe muy poca información sobre la eficiencia de los CAGs para remover nanoplásticos. Por lo tanto, en la presente investigación se realizaron estudios para determinar si tres CAGs comerciales provenientes de diferentes precursores, con propiedades físicas y químicas distintas, tienen la capacidad de retener nanoplásticos y en qué cantidad.

### 3. Descripción de la propuesta de investigación

Estudiar si tres diferentes carbones activados comercialmente utilizados en plantas de tratamiento para remover contaminantes son capaces de remover nanopartículas de poliestireno disueltas en agua y en qué cantidad (Figura 12).

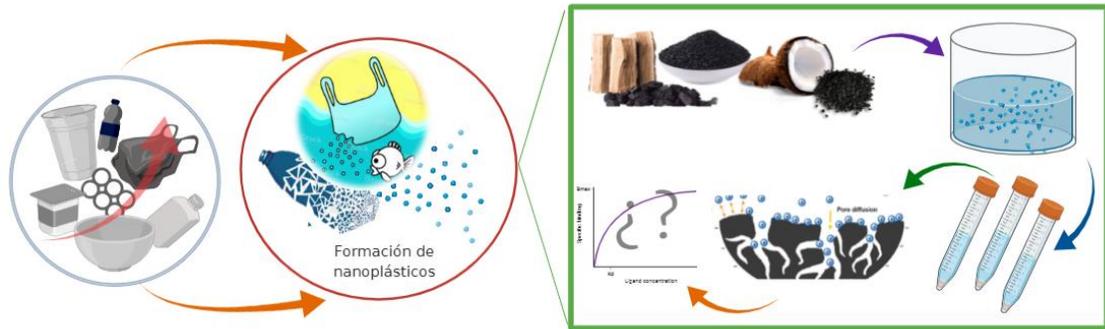


Figura 12. Diagrama de la propuesta de investigación.

### 4. Hipótesis

Debido a las propiedades fisicoquímicas de los CAG usados en el tratamiento de agua potable; como su porosidad y grupos activos, se espera que las nanopartículas de poliestireno sean retenidas en cierta medida en el material debido a su carga electrostática, hidrofobicidad y tamaño de partícula.

### 5. Objetivos

#### 5.1. Objetivo General

Determinar la capacidad de retención de nanopartículas de poliestireno en carbones activados granulares comerciales.

#### 5.2. Objetivos específicos

- Investigar las técnicas de cuantificación de nanoplásticos reportadas en la literatura.
- Desarrollar metodologías para determinar la concentración de nanopartículas de plásticos en el agua.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados granulares y las nanopartículas de poliestireno mediante diversas

técnicas de caracterización como FTIR, titulaciones potenciométricas, dispersión de luz dinámica, etc.

- d. Estudiar la capacidad de adsorción de NP de los diferentes carbones activados mediante experimentos de adsorción en lote.
- e. Evaluar el efecto del pH en la retención de nanoplasticos de poliestireno con agua desionizada mediante experimentos de adsorción en lote.
- f. Evaluar la cinética de adsorción del mejor material adsorbente con agua desionizada.
- g. Determinar las isoterma y cinética de adsorción con el mejor adsorbente, utilizando agua clarificada proveniente de una planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de San Luis Potosí.
- h. Evaluar el efecto del pH en la retención de nanoplasticos de poliestireno utilizando agua clarificada proveniente de una planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de San Luis Potosí.
- i. Proponer los mecanismos de adsorción de las nanopartículas de poliestireno sobre el carbón activado granular.

### 6. Materiales y métodos

#### 6.1. Materiales

Se utilizaron carbones activados granulares comerciales provenientes de tres precursores: cáscara de coco, madera y bituminoso (nombre comercial: F-400), los cuales fueron lavados con agua desionizada (16.8 MΩ/cm) hasta que se eliminaron impurezas y material fino. Posteriormente fueron secados en una estufa a 80°C por 12 horas para su posterior almacenamiento hasta ser utilizados. Las nanopartículas de plástico que se utilizaron fueron nanoesferas de poliestireno (PS) de 100 nm de diámetro con una concentración de 50,000 ppm obtenidas de Alpha Nanotech Inc. Estas fueron centrifugadas (MicroCL 17R, Thermo) por 60 minutos a 13,000 rpm y a una temperatura de 20°C hasta que sedimentaron y el sobrenadante se tornó transparente, posteriormente, se aforo al volumen inicial con agua desionizada (16.8 MΩ/cm) y se repitió el proceso en dos ocasiones.

De igual forma, en la presente investigación se realizaron experimentos con agua clarificada, la cual se tomó del efluente del proceso de sedimentación, justo antes de pasar por los filtros de arena. Esta agua fue obtenida de una planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de San Luis Potosí, cuyo origen es la Presa de San José, ubicada en la misma ciudad.

#### 6.2. Caracterización de los carbones activados granulares

##### 6.2.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR

Previo al análisis, se tomaron muestras de cada CAG para la identificación de grupos funcionales usando Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante transmisión (FTIR), donde 0.5 mg de carbón pulverizado y diluidas en 200 mg de bromuro de potasio (KBr), para posteriormente obtener las pastillas que fueron montadas en el equipo para su análisis.

##### 6.2.2. Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC)

Se llevaron a cabo titulaciones potenciométricas mediante el equipo Mettler Toledo T70. Una masa de 0.1 g de cada carbón activado pulverizado se pusieron en contacto con 50 ml de una suspensión de NaCl 0.1M.

Posteriormente, la suspensión se agitó durante 12 h. Después de este periodo de tiempo, se ajustó el pH inicial a 11 con NaOH 0.1M y se llevó a cabo la titulación adicionando progresivamente HCl 0.1M hasta pH 3 en una atmósfera de N<sub>2</sub>.

Los datos experimentales se transformaron en curvas de distribución de carga Q(pH), mediante el balance de protones descrito por Bandosz et al. (1993). A partir de la gráfica de iones liberados (Q) en función del pH, se obtuvo el PCC del material en el punto de cruce con el eje x. Los mismos datos se procesaron en el programa SAEIUS – pK – Dist Program© 1994 para obtener la distribución de grupos funcionales ácidos respecto a su constante de disociación ácida ( $pK_a = -\log_{10}K_a$ ).

### 6.2.3. Área específica, distribución y tamaño de poro

El área específica y distribución de tamaño de poros se determinó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K empleando un equipo de fisorción Micromeritics ASAP 2020. EL área específica se determinó mediante la ecuación de Breunaer-Emment-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros se obtuvo por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT).

### 6.2.4. Análisis elemental y contenido de cenizas

El análisis del contenido elemental de los diferentes CAG's se realizó en un sistema de combustión elemental (ECS 4010, COSTECH Instruments). Una muestra de los materiales fue gasificada en un exceso de O<sub>2</sub> y la masa de estos productos (NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) fue usado para calcular el porcentaje de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) en las muestras. La determinación indirecta del contenido de oxígeno (O) se calculó por diferencia, restando los otros componentes más el contenido de cenizas al 100 %.

Adicionalmente, se realizó el cálculo de contenido de cenizas por gravimetría siguiendo el procedimiento que establece la norma mexicana NMX-F-284-SCFI-2011: determinación del contenido total de cenizas en muestras de carbones activados, el cual consiste, en primera instancia, llevar los crisoles a peso constante. Éstos se colocan en la mufla durante una hora a 650 °C,

transcurrido el tiempo, se apaga y espera a que la temperatura baje a 150 °C. Después de esto, se pasaron a un desecador hasta que alcanzan la temperatura ambiente para posteriormente ser pesados.

Por otro lado, 0.1 g de cada carbón activado se pulverizaron y colocaron en los crisoles, los cuales se colocaron una vez más en la mufla a una temperatura de 650 °C durante 4 horas. Pasado este tiempo, los crisoles se colocaron nuevamente en el desecador hasta que alcanzaron la temperatura ambiente, y finalmente se pesaron.

Con los datos obtenidos, el porcentaje de cenizas se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Ceniza = \frac{100(A-B)}{P} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde A= peso del crisol con cenizas (g); B= peso del crisol vacío (g) y P= peso de la muestra (g).

Finalmente, para obtener el contenido inorgánico de los CAG's se realizó un análisis mediante espectroscopia de plasma ICP-OES, en el cual se tomaron 40 mg de cada carbón activado y se sometieron a una digestión ácida con 20 ml de una suspensión 5:1 de HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 150 °C por 40 minutos. Una vez finalizado el proceso, las muestras fueron diluidas en 50 ml de agua desionizada para su análisis en el equipo (Varian 730-ES).

### 6.2.5. Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM)

La estructura porosa y morfología fue analizada por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI-ESEM QUANTA-FEG 250), adaptado con un detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (CBS); así como de un analizador elemental basado en espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), realizándose magnificaciones de 25,000x, 50,000x y 100,000x.

### 6.3. Caracterización de las nanopartículas de poliestireno

#### 6.3.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR

Previo al análisis, se tomó una alícuota de nanopartículas concentradas de PS para la identificación de grupos funcionales usando Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Estos resultados fueron muy similares a lo reportado por el fabricante en la hoja de seguridad.

#### 6.3.2. Distribución de tamaño de partícula y potencial zeta.

Con un volumen de 0.5 ml de muestra (100 ppm) se determinó la distribución del tamaño de partícula de PS por la técnica dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés), en el equipo Nanotrak Wave II-Microtrac.

Adicionalmente, en este mismo equipo y con el mismo volumen de muestra, se determinó el potencial zeta de las nanopartículas de PS a un pH de 6.5-7.

### 6.4. Caracterización del agua clarificada

Como se mencionó anteriormente, el agua clarificada fue obtenida de una planta de tratamiento de agua potable de la ciudad de San Luis Potosí. Esta agua fue caracterizada para obtener el pH, carbón orgánico total (TOCN-SHIMADZU) y un análisis elemental mediante ICP-OES (Varian 730- ES).

### 6.5. Concentración de los nanoplásticos de PS en el agua

#### 6.5.1. Técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Dispersión de Luz Dinámica, o DLS por sus siglas en inglés, es un técnica no destructiva que permite medir de forma rápida y efectiva el tamaño de partículas en un amplio rango. El fundamento de esta técnica se basa en la teoría del movimiento browniano, en la cual, las partículas en una suspensión experimentan movimiento aleatorio de manera constante (Chan et al., 2017; Enfrin et al., 2021; Xu, 2015). El movimiento de las partículas es dependiente del tamaño de estas, las más pequeñas tienen un movimiento más rápido que las de mayor tamaño. Así, la velocidad asociada al movimiento browniano de la partícula en una suspensión (con viscosidad y temperatura conocidas), es proporcional al diámetro de las mismas (Chan et al., 2017).

En el equipo, un láser ilumina la muestra depositada en la celda, esta luz dispersada por las partículas es recogida por un detector que se encuentra en ángulo recto con respecto al láser; la luz capturada por el detector se procesa para determinar la constante de decaimiento, que representa el movimiento de las partículas, que como se mencionó anteriormente, es proporcional al tamaño (MICROTRAC, 2020; Chan et al., 2017).

Cabe resaltar, que esta técnica no ha sido utilizada para medir la concentración de nanopartículas de plástico en la suspensión, sin embargo, el equipo detecta un índice de carga, cuyos valores proporcionan un número único para la dispersión total de las nanopartículas y que se puede utilizar para determinar la movilidad de las mismas y su polaridad. Este valor de índice de carga es dependiente de la concentración de nanopartículas, es decir, a mayor índice de carga, mayor concentración en la suspensión (MICROTRAC, 2020a).

De una suspensión madre de nanopartículas de poliestireno (NPS-PS) de 50,000 ppm, se realizaron diluciones para obtener concentraciones diferentes, siendo 50 ppm la más baja ya que es el límite de detección del equipo (50, 75, 100, 150, 200 y 250 ppm). De estas soluciones se tomó una alícuota de 0.5 ml y se añadió a la celda de análisis del equipo Nanotracs Wave II-Microtrac, el cual calcula un índice de carga que es proporcional a la concentración de NPS en la suspensión (MICROTRAC, 2020a). Con los datos de índice de carga, se realizó una curva de calibración.

### 6.5.2. Turbidimetría

Al igual que en la técnica anterior, se determinó una curva de calibración mediante turbidimetría para elegir la técnica más viable de cuantificación de las NPS-PS. Se prepararon soluciones de 10 ml a concentraciones diferentes (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 y 250 ppm) y posteriormente se analizaron en el turbidímetro HACH 2100N. Cabe señalar que se añadieron 10 ml de agua desionizada para completar el volumen requerido por el equipo, usando un factor de dilución que indica el manual de este equipo, cuya ecuación es la siguiente:

$$FD = \frac{Vt}{Vm} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde FD es factor de dilución; Vt es volumen total (muestra + agua de dilución) y Vm es volumen de la muestra. Con esto, la turbidez real se obtiene de la siguiente manera:

$$\text{Medición} \times FD = NTU \text{ real} \quad (\text{Ec. 3})$$

### 6.6. Experimentos de adsorción

Como se mencionó anteriormente, para este trabajo se utilizaron dos tipos de agua: desionizada y clarificada, con las cuales se realizaron los mismos experimentos tales como: isotermas y cinéticas de adsorción, así como la evaluación del efecto del pH de la suspensión en la adsorción, cuyas metodologías se presentan a continuación.

Cabe mencionar, que los experimentos con agua clarificada, así como el estudio del efecto del pH con agua desionizada, fueron llevados a cabo con el material que mejor capacidad de adsorción presentó.

#### 6.6.1. Isotermas de adsorción

Para la obtención de los isotermas de adsorción, se prepararon soluciones de 10 ml de diferentes concentraciones (10 a 250 ppm) a partir de la suspensión madre de 50,000 ppm de NPS-PS.

Cada isoterma de adsorción incluyó ocho puntos experimentales y las soluciones de la curva de calibración fueron usadas como blanco. A cada suspensión se añadió 50 mg de CAG y se pusieron en agitación constante a 50 rpm por 24 h a 25°C en una incubadora orbital (INO 650V-7).

Posteriormente, se tomó una muestra de suspensión en equilibrio y se procedió a su análisis mediante las metodologías anteriormente descritas. Cabe mencionar, que se midió el pH de las soluciones antes y después del proceso de adsorción.

Para determinar la capacidad de adsorción (q, mg NPS-PS/g CAG) de los CAG's se utilizó la formula:

$$q = \frac{V*(C_i - C_e)}{m} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde q es la capacidad de adsorción en mg NPS-PS/g CAG; V es el volumen de la suspensión (10 ml);  $C_i$  es la concentración inicial (mg/l);  $C_e$  es la concentración en equilibrio (mg/l) y m=masa de adsorbente (g).

### 6.6.2. Efecto del pH en la capacidad de adsorción

Para determinar el efecto del pH en la capacidad de adsorción de los NPS en el CAG, se realizaron experimentos de adsorción en lote, eligiendo el CAG con mayor capacidad de adsorción. Se varió el pH inicial de las soluciones (4, 6, 8, 10 y 12) y se realizaron experimentos de adsorción a una sola concentración de nanopartículas de poliestireno (270 ppm), en un volumen de 10 ml, repitiendo la misma metodología de las isotermas de adsorción.

### 6.6.3. Cinéticas de adsorción

Se preparó una suspensión con una concentración de 90 ppm de NPS-PS a un pH inicial de 7 con agua desionizada. En el caso del agua clarificada, la concentración inicial de la suspensión tuvo una concentración de 70 ppm de NPS-PS a un pH inicial de 7.

Se adicionaron 10 ml de esta suspensión en tubos falcón que contenían 50 mg del carbón activado de madera. Estas muestras se colocaron en agitación constante en una incubadora orbital (INO 650V-7) a 50 rpm, y se tomaron muestras a diferentes tiempos (3, 6, 9, 12, 15, 18 y 24 h). Posteriormente se analizó la concentración de NPS-PS en las soluciones y se midió el pH.

**7. Resultados y discusión****7.1. Caracterización de los carbones activados granulares****7.1.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR**

El espectro infrarrojo de los tres carbones activados se muestra en la Figura 13. Se observan picos similares en la región de 100 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, en el carbón bituminoso se aprecian más picos, por lo que se infiere que hay más grupos funcionales en ese material.

Se puede observar en los carbones bituminoso y de madera, las bandas en 2966 y 2833  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen a enlaces C-H de grupos alifáticos (Socrates, 2004), así como las bandas de baja intensidad de 1736 y 1733  $\text{cm}^{-1}$  que indican la vibración de enlaces C=O asociados a grupos carboxílicos, lactonas y cetonas (Socrates, 2004; Seredych et al., 2008). Por otro lado, los tres carbones, presentan bandas en la zona de 1450 a 1542  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a enlaces de tipo C=C, y en el rango de 1167 a 1461  $\text{cm}^{-1}$ , se observan enlaces de tipo H-C-H en muy baja intensidad (Socrates, 2004). Finalmente, los tres materiales muestran enlaces C-O que corresponden a grupos fenólicos, y éter en los valores más bajos de número de onda, 1150  $\text{cm}^{-1}$  (Socrates, 2004; Seredych et al., 2008).

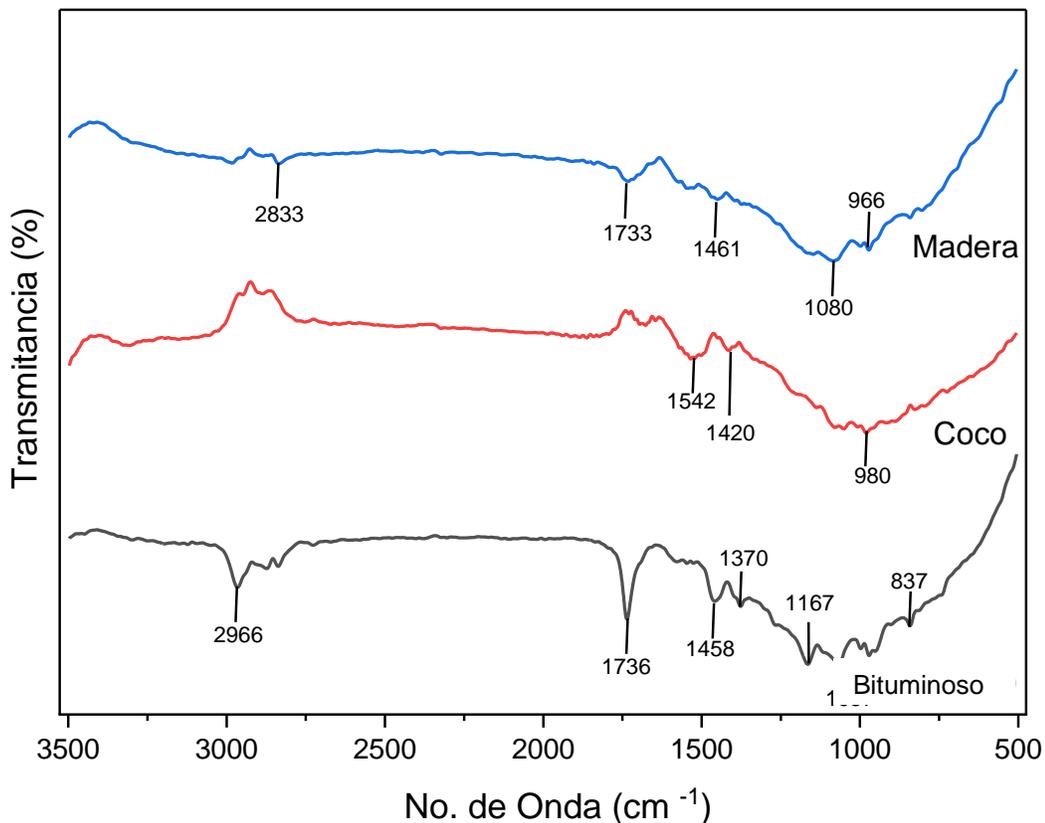


Figura 13. Espectro infrarrojo de los tres carbones activados granulares utilizados.

### 7.1.2. Distribución de carga superficial y punto de carga cero (PCC)

La Figura 14 muestra la distribución de carga superficial y los PCC de cada uno de los materiales. Este último parámetro, indica el pH en el que el material posee carga neutra (Reymond & Kolenda, 1999), por lo tanto, en los procesos de adsorción con CAG, el pH es clave para controlar la adsorción ya que determina la carga de la superficie del carbón (G. Liu et al., 2017). A un pH mayor al PCC, la superficie del material tiene carga negativa, y a pH menores al PCC la superficie es positiva.

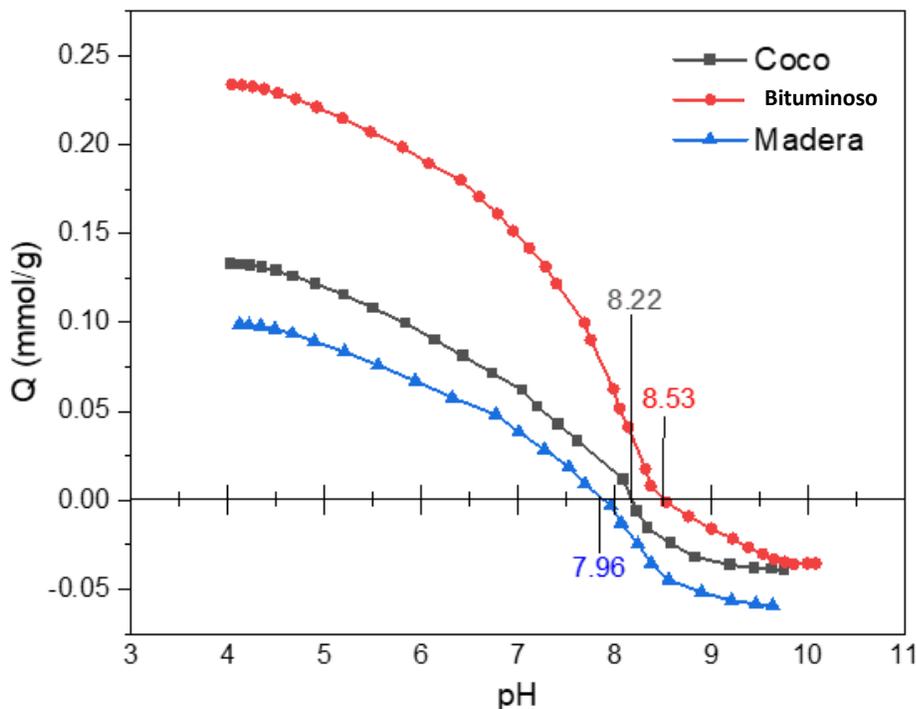


Figura 14. Distribución de carga superficial y los PCC de cada uno de los CAG's

En este caso, los tres carbones presentan una superficie positiva en un amplio rango de pH, siendo el bituminoso el que presenta un PCC de 8.5 y mayor carga positiva (24mmol/g) con respecto a los de concha de coco y madera con cargas de 0.17 y 0.10 mmol/g y PCC de 8.2 y 7.9 respectivamente.

La carga positiva en la superficie del carbón activado se ha atribuido a la presencia de sitios básicos, relacionado con grupos como pironas y cromenos, así como a la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados en los planos basales del carbón activado (Villacañas et al., 2006; Bansal & Goyal, 2005), que son susceptibles a aceptar un protón del medio generando así la carga positiva en el material. Por ejemplo, en medio acuoso y en contacto con un protón, el oxígeno de la pirona se asocia al catión  $H^+$  para formar un OH, dejando una carga positiva en el otro oxígeno como se observa en la Figura 15a. Los dos átomos de oxígeno se encuentran localizados en dos distintos anillos a fin de favorecer la estabilidad de resonancia de la carga

positiva. Por otro lado, el grupo cromeno (Figura 15b) reacciona con un protón y oxígeno, introduciendo una carga positiva al anillo aromático lo que produce su basicidad (Torres, 2005).

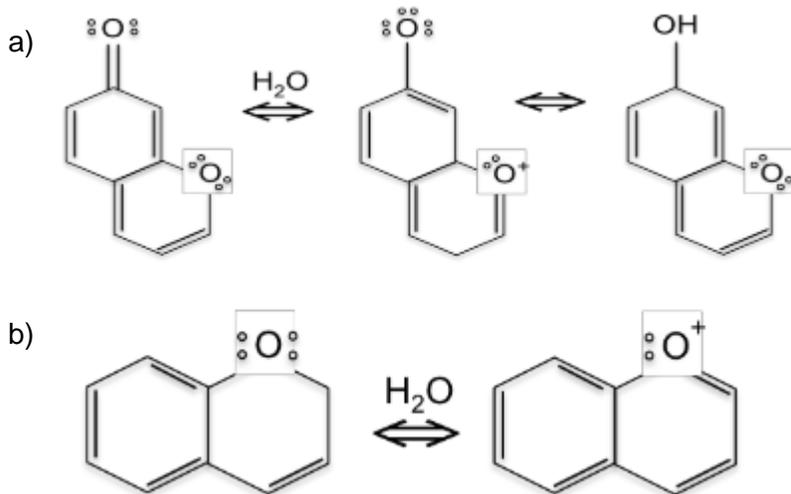


Figura 15. Equilibrio ácido-base de grupos superficiales básicos: a) pirona; b) cromeno

Por otro lado, la carga negativa en los carbonos activados se asocia a la presencia de grupos tales como los ácidos carboxílicos y fenoles (Montes-Morán et al., 2004). Estos grupos al entrar en contacto con el agua liberan un protón al medio dejando en la superficie del CA una carga eléctrica negativa, que puede interactuar con los cationes en solución (Torres, 2005).

Con los resultados obtenidos, se determinaron los grupos funcionales presentes en los materiales en función de su pKa, como se observa en la Figura 16.

Esta distribución es muy similar entre ellos, sin embargo, en el carbón bituminoso podemos notar que hay una mayor cantidad de grupos funcionales, lo que concuerda con los espectros FTIR mostrados en la sección anterior.

En cuanto a la distribución, se sugiere la presencia de grupos ácidos débiles ( $7 < \text{pKa} < 11$ ). Se presenta un pico pequeño en un rango de  $3 < \text{pKa} < 6$  atribuido

a ácidos carboxílicos, seguido de un pico amplio en un rango de  $7 < pKa < 9$  correspondiente a grupos lactónicos, y un pico pequeño en el carbón bituminoso característico de grupos fenólicos a  $8 < pKa < 11$  (Torres, 2005; Vences, 2014; Carlos et al., 2013). Por lo anterior, vemos una predominancia de grupos básicos en los tres CAG, lo que concuerda con resultados anteriores.

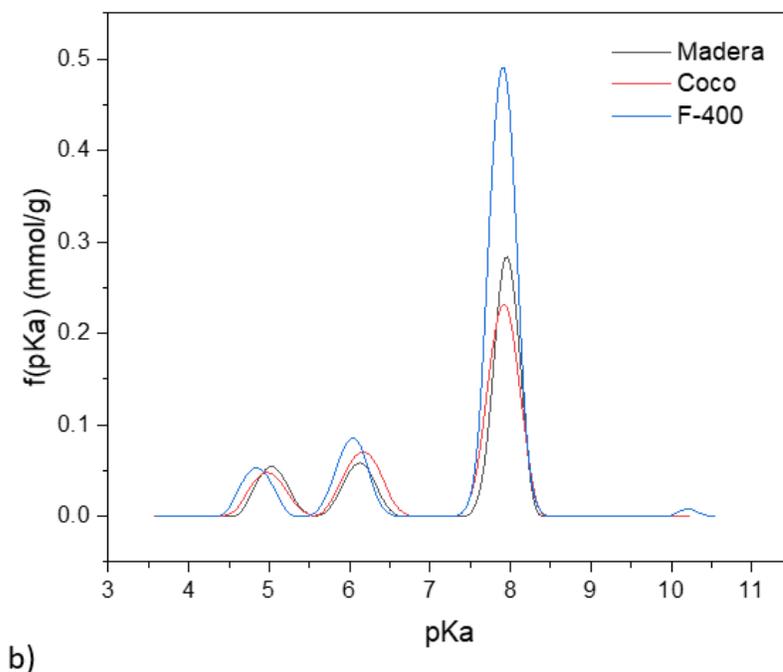


Figura 16. Distribución de pKa de los carbonos activados granulares.

Estos grupos funcionales pueden favorecer el mecanismo de adsorción de las NPS-PS y el CAG, mediante interacciones electrostáticas, lo cual fue reportado anteriormente por Ramirez Arenas y cols. (2021).

Sin embargo, de acuerdo con la estructura de las nanopartículas de poliestireno, formada por un anillo aromático, se ha considerado otro tipo de interacción entre estas y el carbón activado. Por ejemplo, B. Shen et al., (2011) realizaron un estudio en el cual se investiga la interacción entre el poliestireno y el grafeno, donde al mezclarlos obtuvieron una mayor cantidad de grafeno funcional con NPS-PS. El mecanismo de interacción propuesto involucró interacciones  $\pi$ - $\pi$ , lo cual dio lugar al apilamiento de estos

materiales durante su fusión debido a la morfología de cada uno de los materiales. Esto, puede ser de gran relevancia en el proceso de adsorción.

### 7.1.3. Área específica, distribución y tamaño de poros

La Figura 17, muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para los materiales. En el caso del carbón activado de concha de coco observamos un isoterma con una meseta casi horizontal y paralela al eje de presión, forma característica de los isotermas tipo I, que corresponden a los carbones altamente microporosos. Por otro lado, las isotermas de los carbones bituminoso y de madera muestran un comportamiento ligeramente diferente en el cual la pendiente comienza a disminuir a presiones más altas, característico de isotermas tipo IV, que corresponden a sólidos con poros de mayor tamaño, como macro y mesoporos.(Bansal & Goyal, 2005).

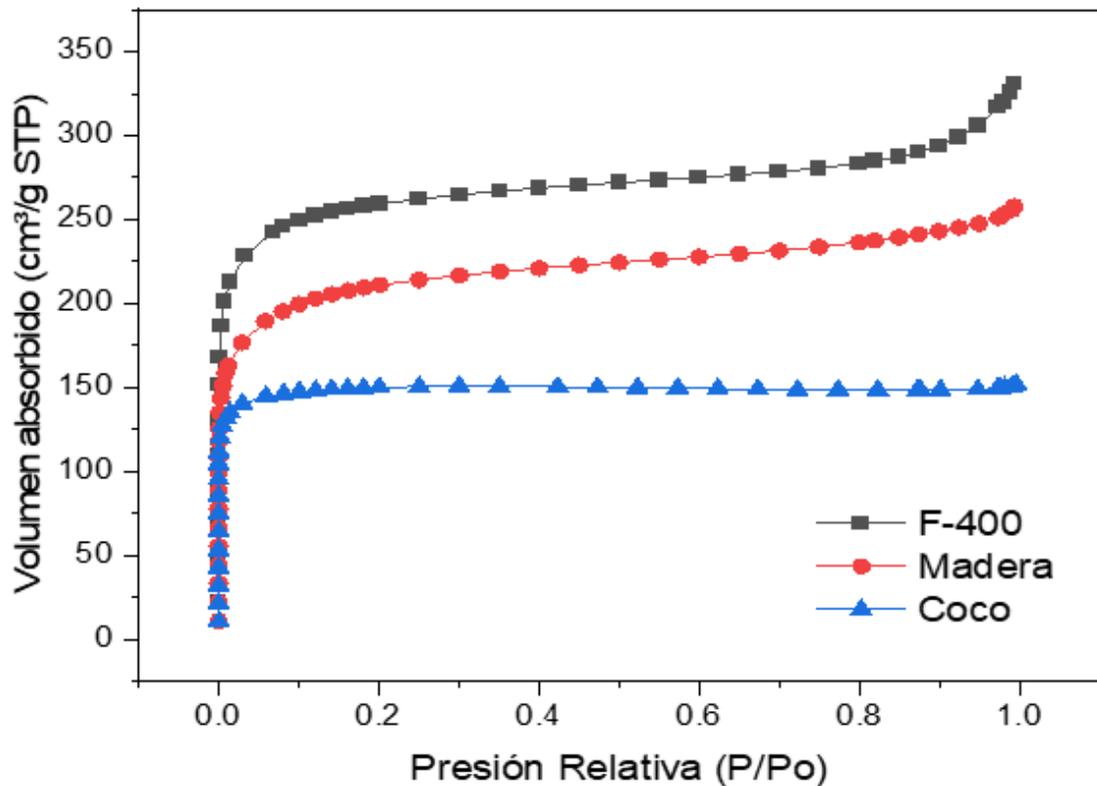


Figura 17. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los materiales

Se puede observar en la Tabla 2, que el carbón bituminoso presenta una mayor área específica, así como un volumen de poro de 0.473 cm<sup>3</sup>/g, una cantidad mayor con respecto a los otros dos.

Además, la Figura 18 muestra la distribución de tamaño de poros, en la que se confirma que los tres carbones presentan en su mayoría una estructura microporosa ( $\leq 2$ nm), siendo el CAG bituminoso el que tiene mayor cantidad de poros de todos los tamaños.

En cuanto al carbón a base de coco, vemos que presenta un 100% de microporos y una menor área específica, mientras que en los carbones bituminoso y el de madera puede apreciarse que cuentan con un volumen de mesoporos (diámetro de 2 a 50 nm) de 19.9 % y 19.4 %, respectivamente, sin embargo, el volumen de los macroporos ronda entre 0.88 y 2.15 %. Cabe recalcar que estos últimos son importantes en los procesos de adsorción de las NPS-PS en el CAG.

Tabla 2. Propiedades texturales de los carbones activados en estudio

<b>Material</b>	<b>Área BET<sup>1</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>TOT</sub><sup>2</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>MIC</sub><sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>MES</sub><sup>4</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>MAC</sub><sup>5</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Dp<sup>6</sup> (nm)</b>
Bituminoso	990	0.473	0.370 77.9 %	0.094 19.9 %	0.009 2.1 %	2.03
Madera	786	0.368	0.295 79.6 %	0.069 19.4 %	0.003 0.8 %	2.01
Coco	591	0.215	0.215 100 %	0	0	1.58

<sup>1</sup> Área Superficial basado en ecuación Brunauer-Emmett-Teller

<sup>2</sup> Volumen total

<sup>3</sup> Volumen de microporos

<sup>4</sup> Volumen de mesoporos

<sup>5</sup> Volumen de macroporos

<sup>6</sup> Diámetro promedio de poros

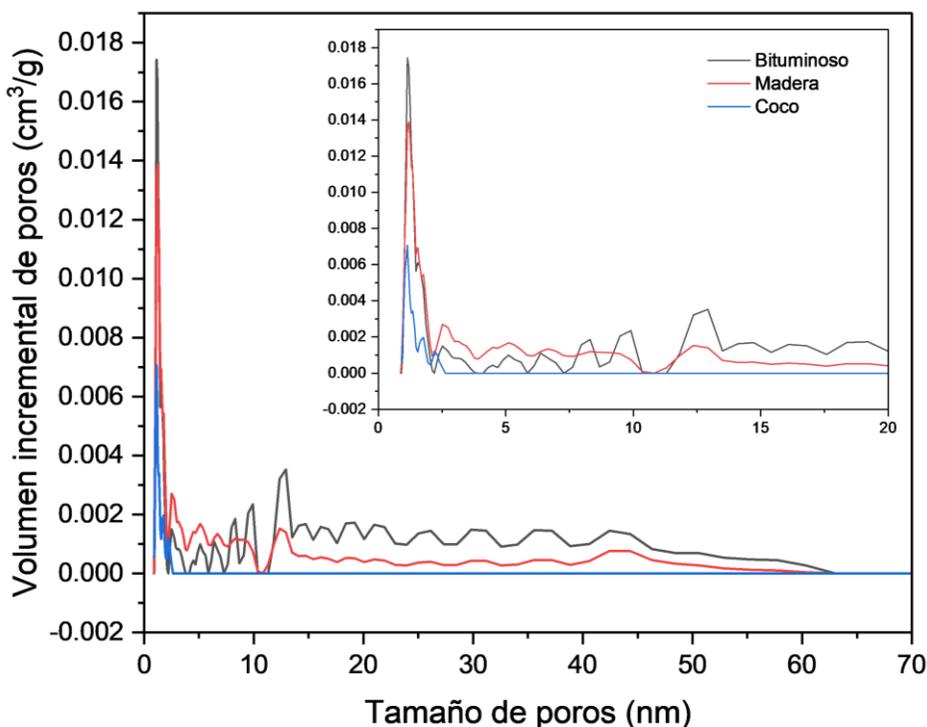


Figura 18. Distribución de tamaño de poros en función del volumen incremental

Considerando las propiedades texturales anteriormente descritas, podemos inferir que las partículas de PS (50 a 450 nm) no podrían difundir en los microporos del carbón activado, aunque esta difusión puede darse en los mesoporos y macroporos, que abarcan un volumen cercano al 20 % en los carbones bituminoso y de madera. Por otro lado, en el CAG de concha de coco, podemos esperar una adsorción deficiente ya que no tiene presencia de macroporos ni mesoporos, donde las NPS-PS puedan difundir y adsorberse.

#### 7.1.4. Análisis elemental y contenido de cenizas

El contenido elemental de cada uno de los carbones activados granulares utilizados se muestra en la Tabla 3. Como se observa, los tres CAG están compuestos principalmente de carbono y oxígeno, siendo el carbón bituminoso el de mayor contenido de carbón. Las variaciones entre los valores encontrados pueden deberse a factores como la composición elemental del material precursor del CAG y el proceso de activación de este.

Los CAG también son asociados con átomos como sulfuro o nitrógeno (derivados también del precursor) y estos se unen a los átomos de carbono, dando paso a compuestos del tipo carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, y carbono-hidrogeno. Los grupos superficiales carbono-oxígeno son fundamentales ya que aumentan la hidrofiliidad del material debido a la interacción de las moléculas de agua con los átomos de oxígeno del material mediante puentes de hidrogeno.

Tabla 3. Contenido Elemental de los CAG

CAG	Contenido elemental, %			
	C	N	O*	H
Bituminoso	68.4	1	16.88	ND
Coco	62.4	1	28.56	ND
Madera	61.1	1.5	11.46	ND

\* se restó el contenido de cenizas

Por otro lado, en la Tabla 4, podemos ver el contenido mineral de cada uno de los carbones, siendo el carbón de madera el que presenta un contenido de cenizas de casi 14 %, más del doble en comparación al CAG bituminoso y tres veces más que el CAG de concha de coco. Cabe mencionar que para aplicaciones industriales, es deseable un bajo contenido de ceniza en el material ya que estas promueven la formación de grupos hidrofílicos sobre el carbón, y reduce la dureza del material, lo que puede interferir en su capacidad de adsorción.

Además, se ha reportado que la cantidad de iones liberados por los AC pueden intervenir en el mecanismo de adsorción, por ejemplo, algunos iones pueden adsorberse a la misma vez, cuando encuentran moléculas orgánicas cerca de la superficie del carbón (Barkauskas et al., 2004).

Se ha reportado que los cationes de elementos alcalinos y alcalinotérreos constituyen parte de la base de los compuestos formadores de ceniza como el sodio, magnesio y el calcio (Kononova et al., 2009). También, entre los metales presentes en los carbones activados, se asocia a óxidos de metales, entre los que destaca el hierro, aluminio, fosforo y zinc.

Tabla 4. Contenido mineral de los CAG

CAG	Ceniza, %	Concentración de elementos inorgánicos, mg/g								
		Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Si	Zn
Bituminoso	6.82	$5.8 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	ND	$1.4 \times 10^{-5}$	ND	$7.7 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-6}$
Coco	4.02	ND	$1.2 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$9.7 \times 10^{-4}$	ND	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$
Madera	13.96	$9.6 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-5}$	ND	$6.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$9.4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$

\*ND: No Detectado

\*Los metales se encuentran como óxidos/hidróxidos en los CA.

## 7.2. Caracterización de las nanopartículas de poliestireno

### 7.2.1. Identificación de grupos funcionales por FTIR

A manera comparativa, se muestra en la Figura 19 un espectro infrarrojo de poliestireno prístino reportado por Hernández y cols. (2017), en donde se observa el estiramiento de los enlaces carbono-hidrógeno (CH) en  $2847\text{--}2975\text{ cm}^{-1}$  y deformación del CH del anillo aromático en  $3000\text{--}3068\text{ cm}^{-1}$ ; la banda en  $1590\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$  muestra deformación axial del grupo C=C del anillo aromático; en la región en  $1440\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$  se muestra una deformación angular del grupo CH<sub>2</sub>; y en la región en  $699\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ , un ángulo de deformación de los grupos CH en el anillo aromático

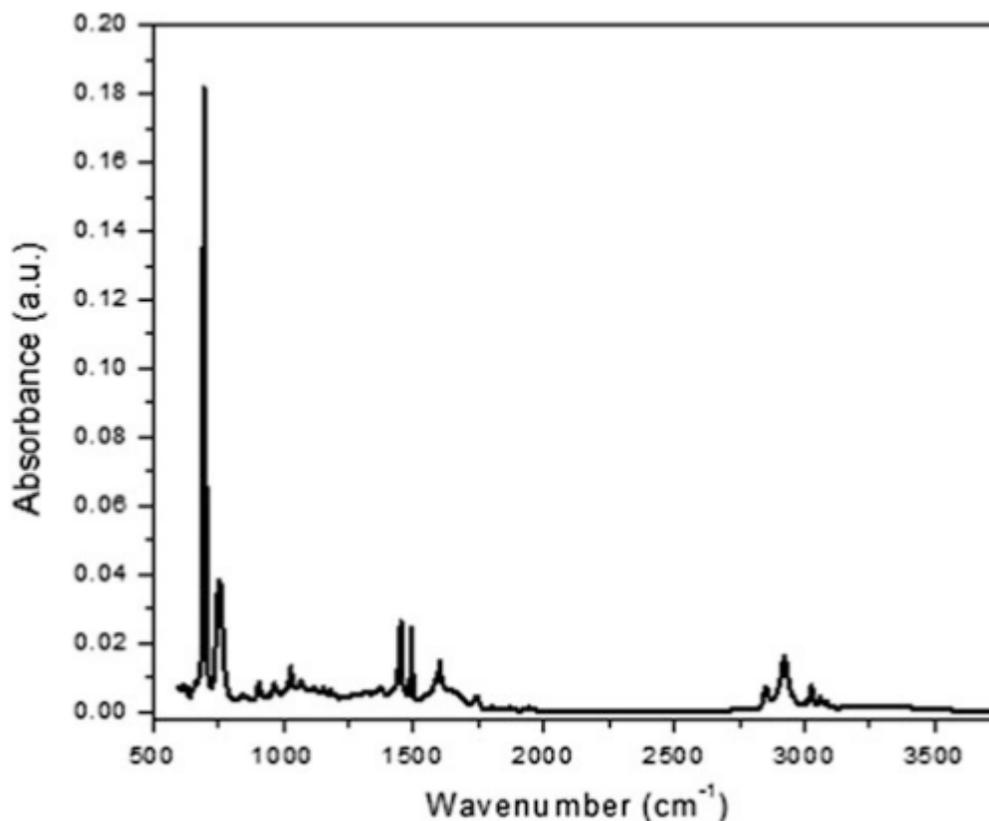


Figura 19. Espectro infrarrojo de Poliestireno prístino. Fuente: (Hernández et al., 2017)

Por otro lado, en la Figura 20, se muestra el espectro infrarrojo de las nanopartículas de poliestireno utilizadas en esta investigación. Se puede observar el enlace O-H a  $3440\text{ cm}^{-1}$ , así como estiramientos C-H del anillo aromático de  $3024\text{ a }2850\text{ cm}^{-1}$ . También se presentan vibraciones de  $1800\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a enlaces C=O del anillo aromático, y entre  $544\text{ y }1500\text{ cm}^{-1}$  se presentan bandas de bajas y altas intensidades que representan enlaces de tipo C-H en el anillo aromático. El ensanchamiento de las bandas de los grupo hidroxilo y carbonilo en las NPS-PS indican la formación de diferentes compuestos debido a la fotooxidación, tales como cetonas alifáticas, ésteres, anhídridos, además de grupos carbonilo e hidroxilo.

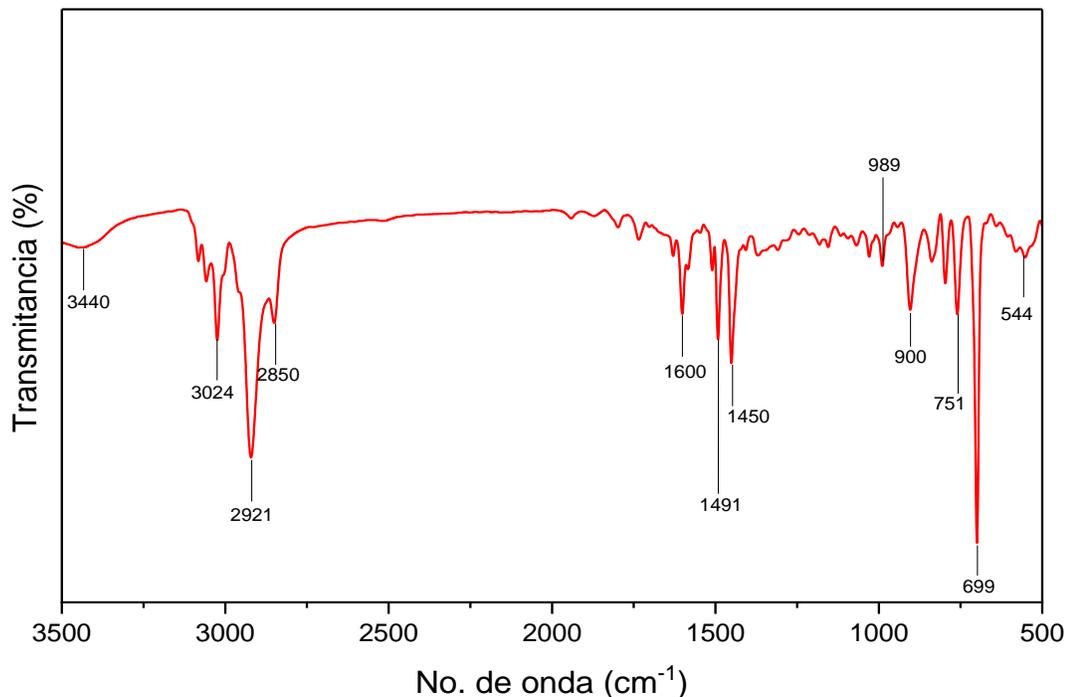


Figura 20. Espectro de FTIR de las nanopartículas de poliestireno.

### 7.2.2. Distribución de tamaño de partícula y potencial zeta

La distribución de potencial Zeta de las nanopartículas de poliestireno se muestran en la Figura 21. La medición del potencial zeta y de la distribución de tamaño se llevó a cabo en el mismo equipo, la superficie de la celda donde se coloca la muestra tiene dos sondas de detección en lados opuestos, la sonda óptica proporciona contacto eléctrico a la muestra, determinando la polaridad de la carga de la partícula, y la otra, mide la movilidad de las partículas en el campo eléctrico generado (MICROTRAC, 2020b).

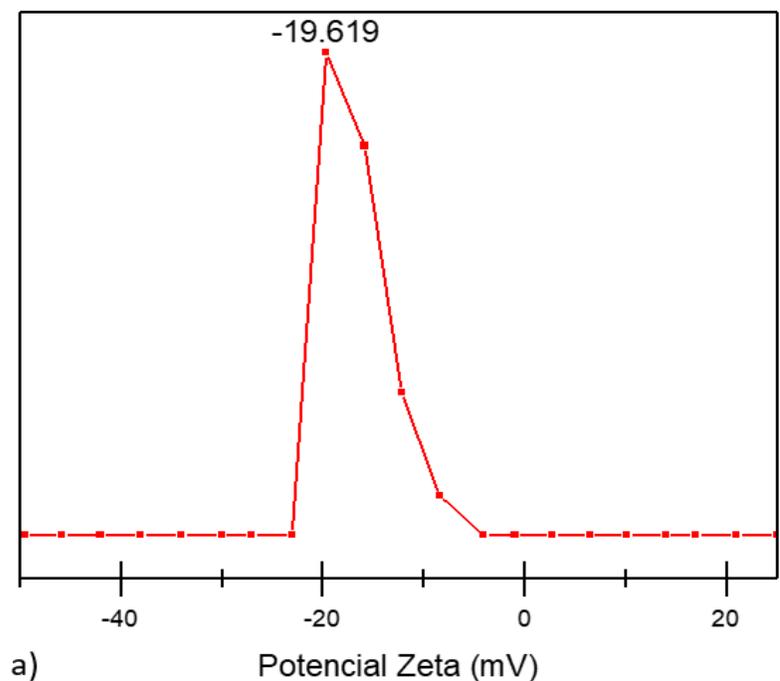


Figura 21. Distribución de Potencial Zeta de las NPS-PS a 25°C y pH 7.

El potencial zeta es un indicativo de la carga de las partículas, lo que influye directamente en su aglomeración. En este sentido, vemos en la Figura 21, que, a un pH de 7, el valor de potencial zeta es de -19.6 mV, lo que indica que estas partículas se encuentran cargadas negativamente.

Además, ya se ha reportado que, cuando el valor absoluto del potencial zeta está por debajo de aproximadamente 20 mV, se produce una atracción entre las partículas, creando una dispersión inestable, es decir, que cuanto más cerca a cero se encuentre el valor del potencial zeta, las nanopartículas se aglomeran (Crittenden et al., 2012).

Por otro lado, la distribución de tamaño de las nanopartículas de poliestireno a un pH neutro se muestra en la Figura 22. El rango de tamaño detectado fue de 50 a 450 nm con un promedio de 144 nm, lo que se debe tomar en consideración en los experimentos de adsorción.

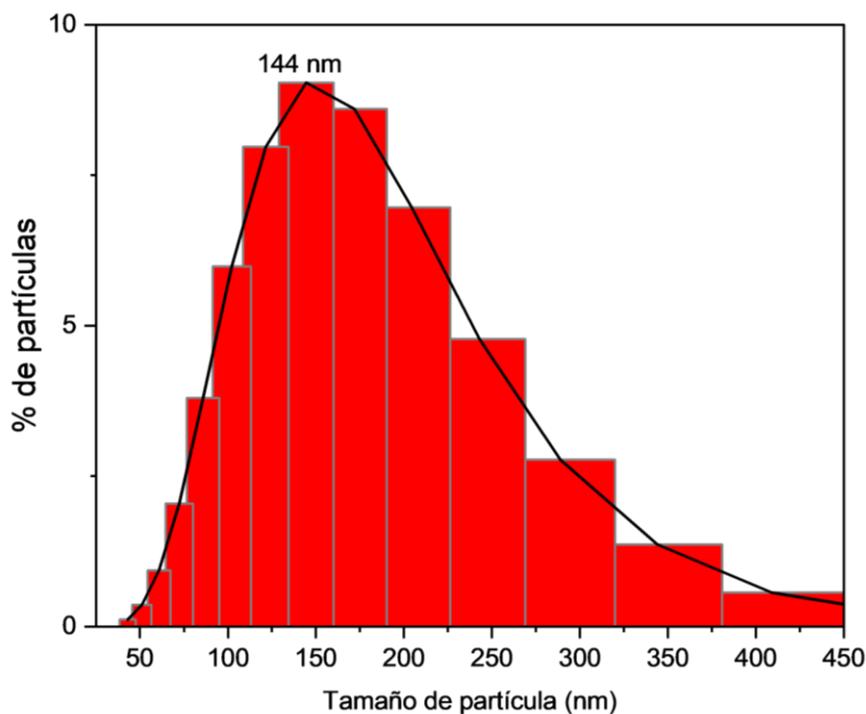


Figura 22. Distribución de radio hidrodinámico de las nanopartículas de Poliestireno a un pH de 7 y 25°C

### 7.2.3. Efecto del pH en el tamaño de partículas y potencial zeta

Con el objetivo de comprender mejor el efecto del pH en las NPS-PS, se realizaron una serie de pruebas para determinar si este tiene influencia en el tamaño de partícula y el potencial zeta.

Ha sido reportado que el pH influye en la agregación de los nanoplásticos aumentando la medición de su tamaño (J. Wang et al., 2021; W. Li et al., 2022). Esta aglomeración puede atribuirse a la disminución de la repulsión electrostática entre partículas (Crittenden et al., 2012).

Lo anterior, fue comprobado mediante mediciones de tamaño de partícula en el equipo DLS con soluciones a una concentración de 100 ppm y a diferentes valores de pH, cuyos resultados se muestran en la Figura 23. Se observa que, a pH entre 5 y 8, las NPS-PS se encuentran más dispersas en la suspensión, debido a que el tamaño promedio detectado es menor. Sin embargo, a pH 4, los

resultados indican que las partículas están más aglomeradas debido a una menor repulsión electrostática entre ellas.

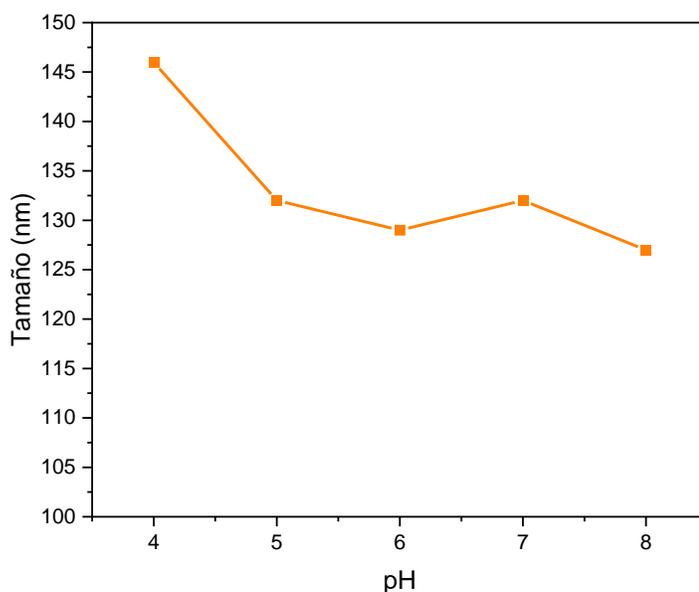


Figura 23. Efecto de pH sobre el tamaño promedio de partículas en soluciones de concentración 100 ppm y pH inicial de 4 a 8.

De igual forma, la Figura 24 reporta la distribución de tamaño de partículas a cada uno de los pH anteriores. En general, los tamaños promedio no están muy alejados unos de otros. A pH entre 6 y 7, las distribuciones de tamaño son prácticamente iguales, sin embargo, a un pH de 4, 5 y 8, el porcentaje de partículas más pequeñas disminuye, lo que nos indica que las NPS-PS están más aglomeradas a estos valores de pH. Es importante considerar el comportamiento de las partículas a pH 8 ya que éstas muestran una doble distribución, lo cual dificulta determinar su tamaño promedio.

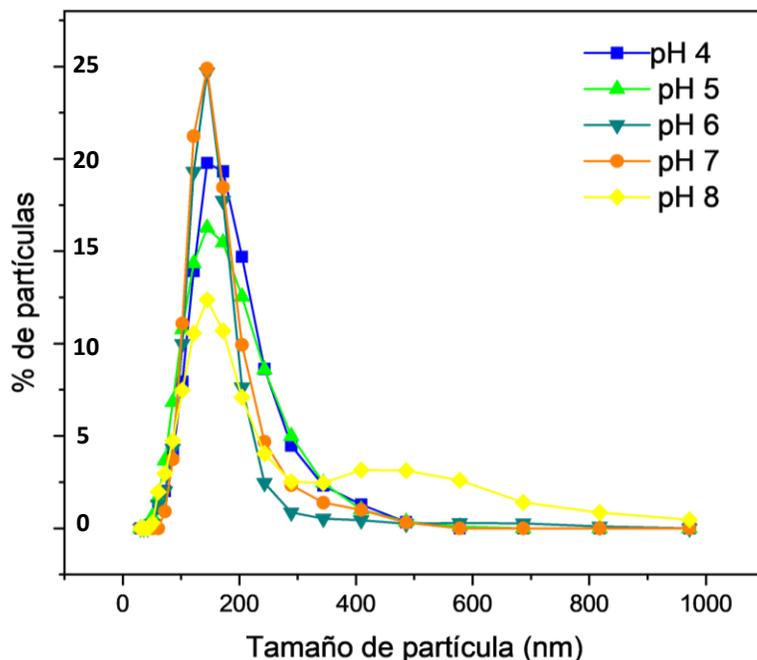


Figura 24. Distribución de tamaño de partícula a diferente pH.

Una posible razón por la que los perfiles de fuerza son atractivos a pH bajos pero repulsivos a pH altos es debido a que las fuerzas entre superficies hidrofóbicas son atractivas en distancias cortas, cuando los grupos funcionales están protonados, debido precisamente a la fuerza hidrofóbica (Montes Ruiz-Cabello et al., 2016).

Por otro lado, se realizaron mediciones de potencial zeta por DLS de las NPS-PS a diferentes valores de pH inicial, como se muestra en la Figura 25, lo cual también ha sido reportado en la literatura (Chen et al., 2020; W. Li et al., 2022). Observamos en la gráfica, que el potencial zeta se hace más negativo conforme aumenta el pH, por lo que las NPS-PS deberían repelerse más entre ellas a pH más elevado.

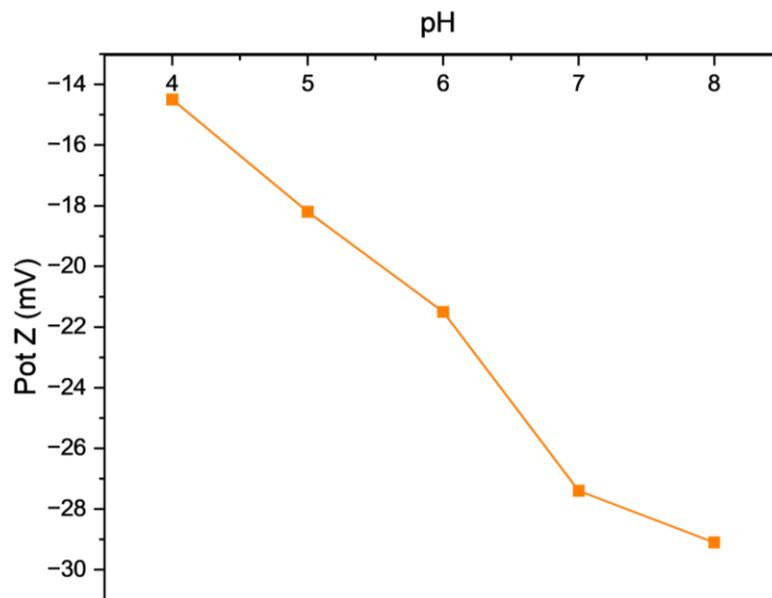


Figura 25. Potencial zeta por DLS a diferentes valores de pH inicial.

### 7.3. Concentración de los nanoplásticos de poliestireno en el agua

#### 7.3.1. Determinación mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La curva de calibración determinada por esta técnica tuvo un buen ajuste ( $R^2=0.981$ ) como se muestra en la Figura 26, sin embargo, un factor importante es el límite de detección del equipo, que en este caso está por encima de la concentración mínima de trabajo (10 mg/l).

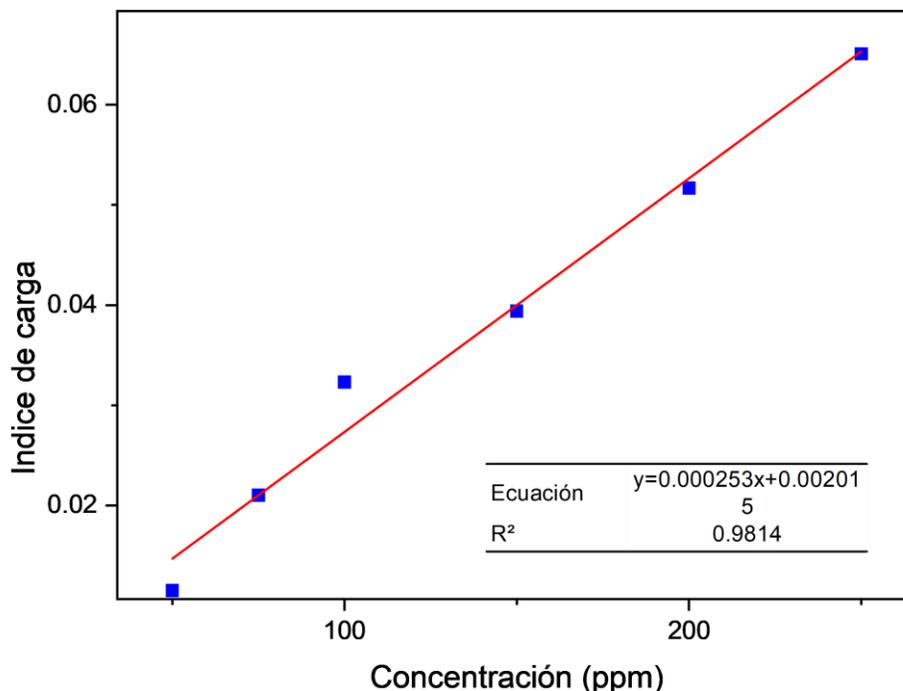


Figura 26. Curva de calibración de la concentración de NPS-PS mediante DLS (los cuadros azules representan los datos experimentales)

Además de lo anterior, en la aplicación práctica, esta técnica no se considera la más adecuada ya que los equipos consideran a las partículas como esferas ideales, lo que en la naturaleza difícilmente se da. Aunado a eso, los tamaños y formas de los nanoplasticos en el ambiente pueden ser muy variables por lo que las caracterizaciones no serían precisas (Enfrin et al., 2021).

### 7.3.2. Turbidimetría

Debido a que la técnica por DLS no fue la más viable para la cuantificación de los NPS-PS, se optó por emplear otra técnica: la turbidimetría.

El fundamento de operación de esta técnica consiste en lanzar un haz de luz, mediante una lámpara de tungsteno a través de la suspensión con partículas; este haz de luz es conducido por una lente hacia diversos detectores dispuestos a diferentes ángulos para estimar la radiación lumínica que se ha dispersado, la cual es dependiente de la distribución y la concentración de las partículas (Hach Company, 1993).

Los resultados de la curva de calibración realizada por esta técnica se muestran en la Figura 27, donde podemos ver un ajuste más adecuado ( $R^2=0.9975$ ) que en la sección anterior con DLS.

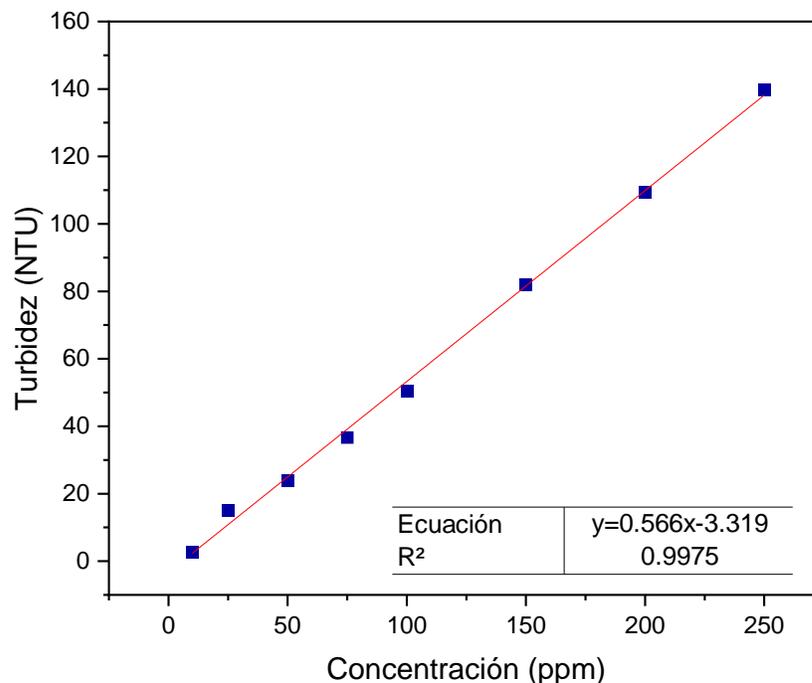


Figura 27. Curva de calibración de la concentración de NPS-PS mediante turbidimetría (los cuadros azules representan los datos experimentales)

Es importante destacar, que la turbidimetría ha sido reportada como una técnica rápida y eficaz para medir concentraciones de partículas (Ramirez Arenas et al., 2021; Murray & Örmeci, 2020). Además, es utilizada en plantas de tratamiento de agua potable como un parámetro regulador de la contaminación por partículas; esto viene establecido en la NOM-127-SSA1-1994. Ésta indica un límite máximo permisible de 5 NTU de turbiedad en el agua potable para uso y consumo humano, por lo que este parámetro es importante en el control de la calidad del agua.

Además, como se mencionó en la sección anterior, por la técnica de DLS, la concentración más baja detectada por el equipo es de 50 ppm, que medida en el turbidímetro supera las 5 NTU, es decir, esta concentración “mínima” de trabajo supera el parámetro clave. Por lo anterior, se optó por trabajar con concentraciones más bajas (10 ppm) que no superan el límite permisible por

la norma y tener un amplio rango de trabajo, siendo la turbidimetría la técnica elegida en esta investigación.

### 7.4. Experimentos de adsorción usando agua desionizada

#### 7.4.1. Isotermas de adsorción de NPS-PS de tres CAG's

Posterior al análisis de las muestras, y al procesamiento de los datos conforme se expone en el punto 6.6.1, se obtuvieron las capacidades de adsorción de los NPS-PS de cada uno de los tres CAG, generando los isotermas de adsorción de la Figura 28.

El carbón a base de madera tiene una mejor capacidad de adsorción en todo el rango de concentración; con una capacidad máxima de 19.9 mg NP/g CAG a una concentración inicial de 200 ppm, siendo esta la mejor capacidad con respecto a los otros carbones, por lo que, en este trabajo, el CAG de madera es considerado el mejor adsorbente y es el que se utilizó en las etapas siguientes de la investigación.

Sin embargo, a pesar de las capacidades reportadas a concentraciones de trabajo más altas, vemos que, a una concentración en equilibrio de 10 ppm, no se reporta adsorción en ninguno de los CAG's, es decir, que a concentraciones pequeñas los NPS-PS no son removidos del agua.

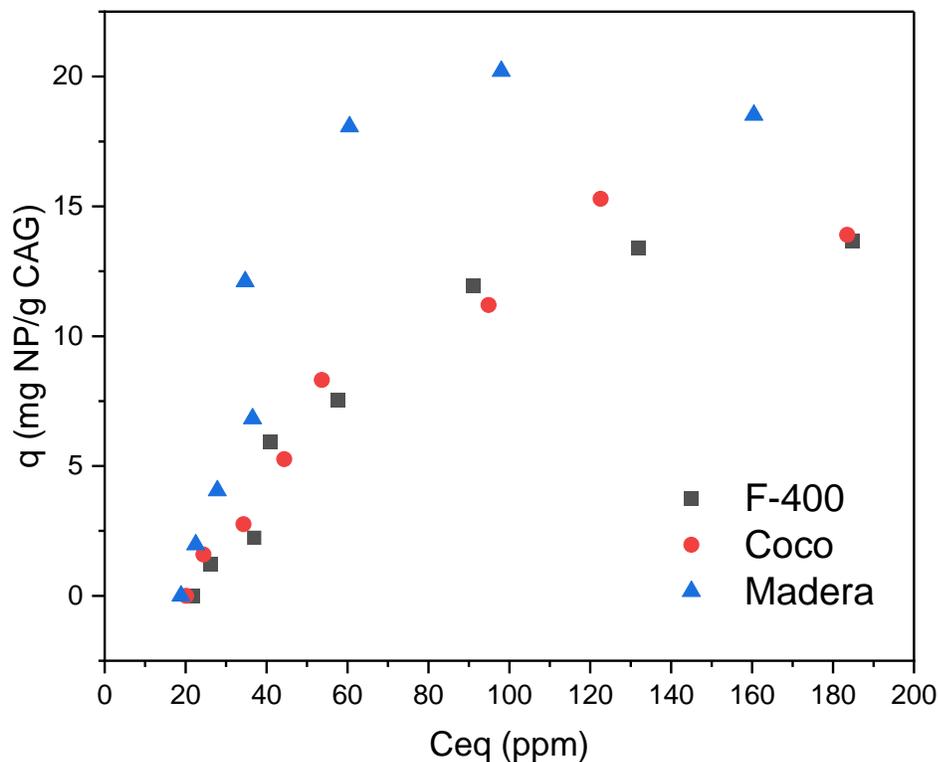


Figura 28. Isotermas de adsorción de NPS-PS en CAG a 25°C y pH 6.5

Hay poca investigación al respecto por lo que es difícil comparar resultados con otros estudios. Sin embargo, como se mencionó en la sección de antecedentes, la investigación de Ramirez Arenas et al., (2021), es un trabajo donde se evalúa también la adsorción de NPS-PS funcionalizadas con grupos amidina sobre CAG proveniente de concha de coco. Por lo cual podemos hacer una ligera comparación debido a que estos autores trabajan con un rango de concentración más pequeño (5-40 mg/l) y obtienen una capacidad máxima de adsorción de 2.20 mg NPS/g CAG. De manera similar, en la presente investigación, de concentraciones bajas a medias, las capacidades de adsorción rondan en ese rango (ej. a 50 ppm se obtuvo en promedio 3 mg NPS-PS/g CAG de capacidad de adsorción).

Además, como ya se mencionó, los carbones bituminoso y de concha de coco tienen capacidades de adsorción muy parecidas, y el carbón de madera presenta una mejor capacidad de adsorción en casi todo el rango de

concentración trabajado. Esto es interesante debido a que como se vio en las caracterizaciones, los materiales son en realidad muy similares entre sí en cuanto a PCC, FTIR, pKa, etc. Si tomáramos en cuenta solo las propiedades texturales de los materiales, el CAG que presenta las mejores características que favorecerían la capacidad de adsorción es el bituminoso, ya que tiene mayor volumen de macroporos (2.1%) y más grupos superficiales capaces de interactuar con los contaminantes. Sin embargo, el carbón de madera también cuenta con un alto volumen de meso y macroporos que como se describió en secciones anteriores, son los más importantes en el proceso de adsorción debido al tamaño de las NPS-PS, estos abarcan un 20% del volumen total de poros del material, en comparación con el CAG de coco, que no tiene meso y macroporos, lo que causa una adsorción más deficiente tal como se muestra en la Figura 24.

También, el pH de trabajo tiene influencia en la capacidad de adsorción, en este caso, al ser de 6.5, la carga superficial de los materiales es positiva, como se muestra en la Figura 14, y considerando la carga negativa que presentaron las NPS-PS al mismo pH, se favorecen las interacciones electrostáticas entre estas y el material. En este sentido, el PCC del carbón de madera que es de 7,96 es el más cercano al pH al que fueron llevados los experimentos de adsorción. Además, como se observa en la distribución de cargas y de grupos funcionales, el CAG bituminoso tiene mayor presencia de ambos, lo que podría favorecer la capacidad de este carbón, sin embargo, se ha reportado que en particular los grupos oxigenados del CAG, pueden no favorecer la adsorción debido a que se forman puentes de hidrogeno que bloquean el paso de las moléculas de adsorción, en este caso las NPS-PS (Villacañas et al., 2006).

Además, el CAG de madera tiene un mayor porcentaje de ceniza o de contenido inorgánico, es decir, tiene mayor presencia de metales como pueden ser silicio, hierro, aluminio, etc. Estos podrían ser un factor clave en el proceso de adsorción, ya que las partículas de PS pueden interactuar con estos metales formando un ya que se ha reportado de iones como el

sodio y calcio contribuyen a la agregación de las NPS-PS formando un puente entre estos y la superficie cargada del CAG (Cai et al., 2018), favoreciendo la adsorción de las NPS-PS en el CAG de madera.

Es importante considerar otro tipo de interacciones entre los materiales de estudio, como las interacciones dispersivas entre el anillo aromático del contaminante, en este caso las NPS-PS y los electrones pi deslocalizados presentes en las láminas gráficas del CAG, generando enlaces pi, que son muy fuertes (Bansal & Goyal, 2005). Esto también ha sido reportado por B. Shen et al., en 2011, quienes mezclaron grafeno y partículas de poliestireno para generar un composito funcionalizado, cuyo mecanismo de fusión lo atribuyeron a la fuerte interacción entre el plano basal de la superficie del grafito y las estructuras aromáticas a través de un apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Cabe destacar, que el grafeno es un material poco poroso, por lo que las interacciones electrostáticas, que dependen del pH, no tienen un papel tan relevante en este proceso (Villacañas et al., 2006)

### 7.4.2. Efecto del pH en la capacidad de adsorción

Con la finalidad de determinar el efecto del pH en la capacidad de adsorción de las NPS-PS en el CAG, se realizaron experimentos a valores de pH inicial de 4 a 12, como se muestra en la Tabla 5.

La Figura 29 muestra las capacidades de adsorción, donde podemos observar que, a pH ácido, la capacidad de adsorción es mayor (13.43 mg NP/g CAG) y va disminuyendo conforme aumenta el pH inicial de la suspensión, hasta 4.24 mg NP/g CAG, lo que demuestra que este factor si es muy importante en el proceso de adsorción de NPS-PS en CAG.

Tabla 5. Capacidad de adsorción de NPS-PS en carbón activado de madera a concentración inicial de 270 ppm, 25°C y pH inicial de 4 a 12.

pH inicial	pH final	q (mg/g)
4	6.57	13.43
6	6.53	9.89
8	7.26	8.48
10	9.24	7.77
12	11.07	4.24

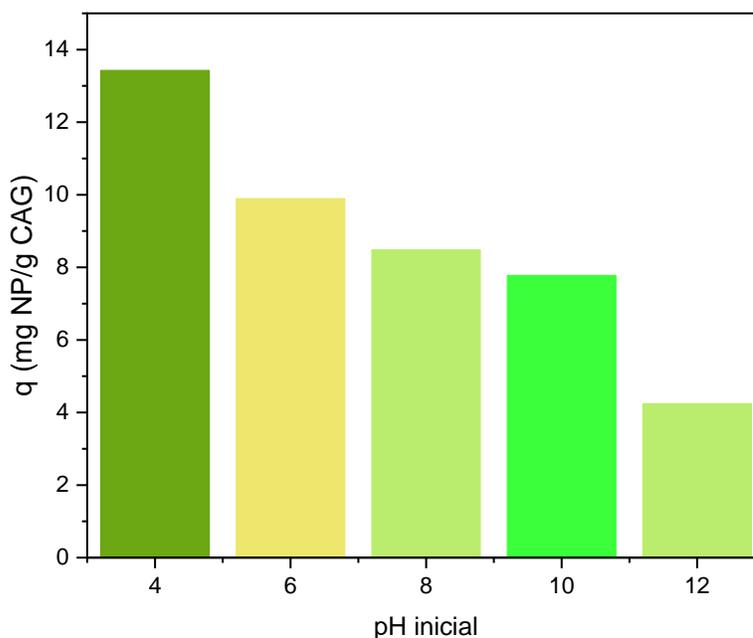


Figura 29. Gráfica de capacidad de adsorción vs pH inicial de 4 a 12 de la suspensión de NP's a 25°C

Este efecto puede atribuirse al mecanismo discutido en la sección anterior, las atracciones electrostáticas entre las NPS-PS y el carbón activado de madera, así como a la agregación que sufren estas nanopartículas conforme el valor de pH cambia.

Se ha reportado que las fuerzas atractivas entre las partículas ocurren a un pH bajo (Montes Ruiz-Cabello et al., 2016), ocurriendo así un aglomerado que al estar en contacto con la superficie positiva del CAG favorece la retención de los NP's en este y, en consecuencia la capacidad de adsorción aumenta. Por otro lado, vemos que a pH neutros esta capacidad se mantiene relativamente estable, esto porque es el pH en el que las partículas se encuentran más dispersas en la suspensión, debido a que las fuerzas repulsivas aumentan conforme el pH aumenta (Montes Ruiz-Cabello et al., 2016), esto se ve reflejado en la caída de tamaño de partícula como se expuso en la sección 7.2.3.

Sin embargo, como podemos apreciar, a un pH mayor, esta capacidad disminuye hasta en un 68% debido principalmente por el cambio en la carga superficial del adsorbente (PCC, CAG Madera= 7.96) la cual, a un pH de 12 es negativa, lo que genera una repulsión con las NP's de PS que se mantienen con una carga negativa en todo el rango de pH, considerando lo explicado anteriormente en la sección 7.2.3.

### 7.4.3. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción ayudan a la comprensión de la difusión del adsorbato, o de las NPS-PS en este caso en el material poroso (CAG). El proceso de transferencia de masa se describe por tres pasos que se muestran en la Figura 30: y se describen a continuación:

- 1) Transferencia de masa externa del adsorbato desde el seno de la suspensión a través de la capa difusa y hasta la superficie externa del adsorbente.
- 2) Difusión de soluto a través de los poros del adsorbente hacia los sitios de adsorción.
- 3) Adsorción de las moléculas de soluto en los sitios activos (Garcia-Reyes & Rangel-Mendez, 2010).

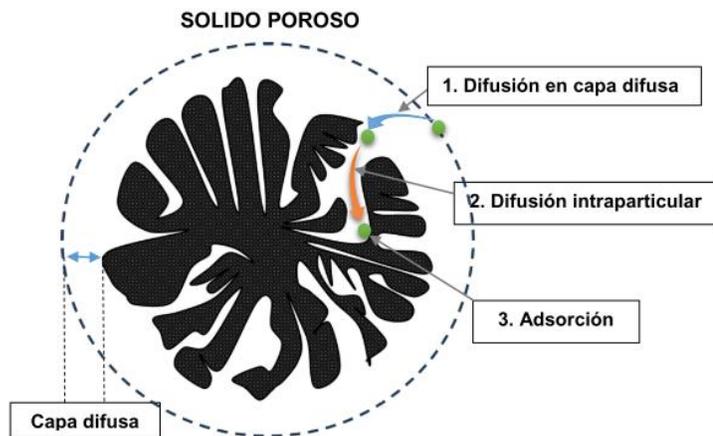


Figura 30. Proceso de transferencia de masa en el CAG

Con lo anterior, y con el objetivo de evaluar la velocidad de adsorción de los NPS-PS en el CAG que presentó mayor capacidad de adsorción, se realizaron cinéticas de adsorción durante 24 horas. La Figura 31 muestra los resultados obtenidos con agua desionizada, presentados como la razón entre la concentración a un determinado tiempo ( $C$ ), y la concentración inicial ( $C_i$ ) en función del tiempo. Como podemos ver en la gráfica, el tiempo requerido para llegar al equilibrio fue cerca de 12 horas. La mayor remoción se dio a las 3 horas de haber iniciado el experimento a una tasa de 1.37 mg NP-PS/g CAG-h, con un porcentaje de remoción de 22%. Finalmente, la tasa  $C/C_i$  se mantuvo aproximadamente constante, y el porcentaje de remoción final fue de 37% en 24 horas.

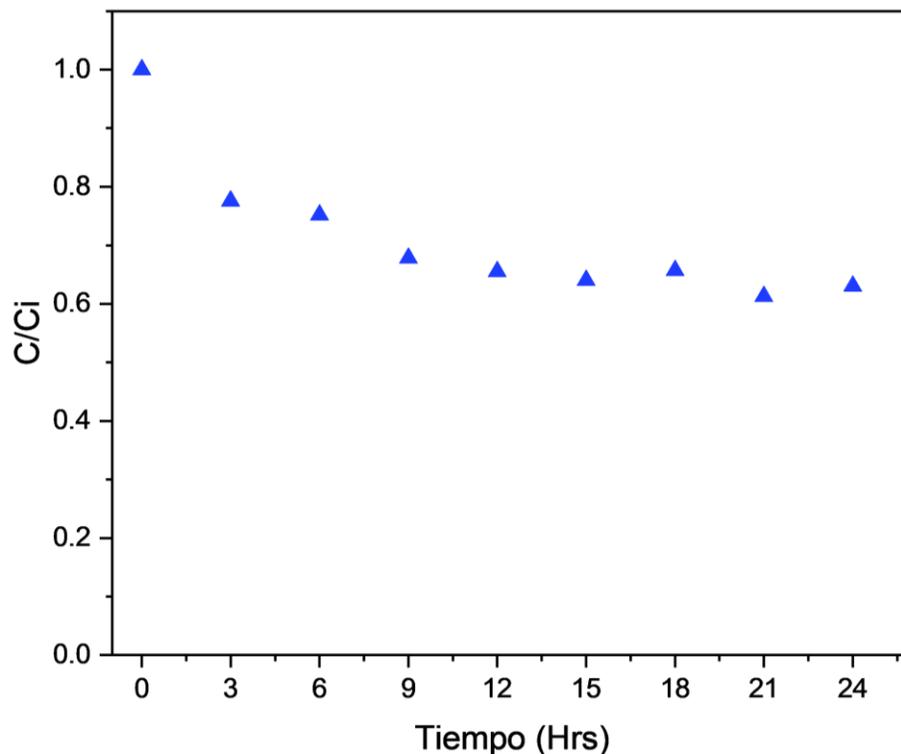


Figura 31. Cinética de adsorción de NPS-PS en CAG proveniente de madera a pH 7 y 25°C

Con base en el comportamiento de las cinéticas de adsorción podemos sugerir que la difusión en la capa difusa es un factor determinante en la cinética de adsorción. Esto se puede atribuir a la disminución de los gradientes de concentración de las NPS-PS adsorbidas ya que a medida que transcurre el tiempo disminuye la difusión superficial debido a la proximidad del equilibrio. Además, debido al tamaño de las NPS-PS, al ser de un diámetro igual o mayor a 100 nm difunden en el material a través de los macroporos, que en el CAG de madera representan el 0.8 % del volumen total de poros.

Además, la aglomeración de las NPS-PS propicia que estas se mantengan en la superficie del material, tal como se muestra en la micrografía de la Figura 32. Este mecanismo cinético ha sido reportado anteriormente por Ramirez Arenas et al., 2021, donde indican que los nanoplásticos PS como individuos o agregados se transportan a la superficie del GAC a través de la

transferencia de masa externa a una velocidad más rápida que la difusión intraparticular.

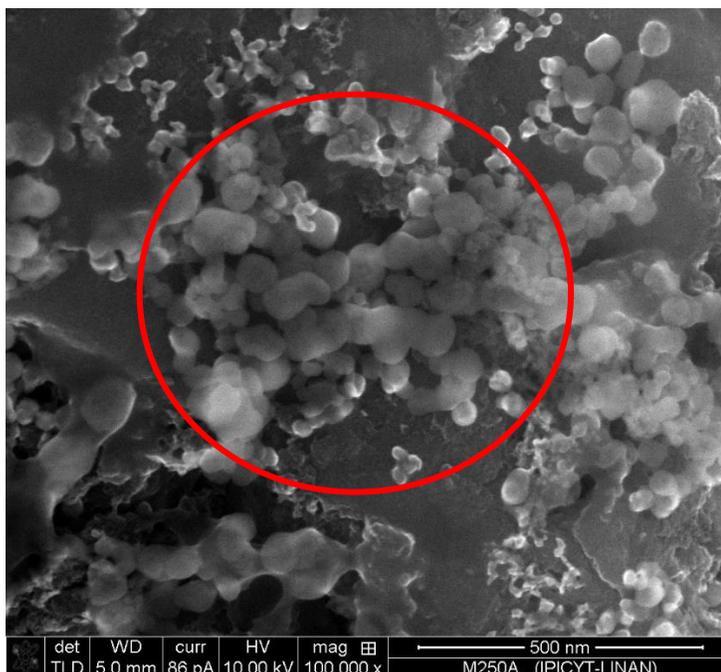


Figura 32. Micrografía de las NPS-PS sobre el CAG de madera con una magnificación de 100,000x

### 7.5. Experimentos de adsorción usando agua clarificada

#### 7.5.1. Caracterización del agua clarificada

En la Tabla 6, se muestran los parámetros básicos de la caracterización del agua clarificada, la cual proviene del efluente del proceso de coagulación-floculación y sedimentación, es decir, es la que iría directamente a los filtros de CAG en el tren de tratamiento de agua potable.

Tabla 6. Parámetros generales del agua clarificada

Parámetro	Valor
pH	6.5
COT (mg/l)	6.238

Estos parámetros vienen establecidos en la NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental: agua para uso y consumo humano. Esta norma establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua

para su potabilización, donde indica un rango de pH de 6.5 a 8.5. Por otro lado, el carbono orgánico total (COT) no se encuentra regulado en esta norma, sin embargo, es un parámetro importante en la presente investigación debido a que se evaluará la interacción de la materia orgánica en la adsorción de las NPS-PS en el CAG.

De igual forma, en la Tabla 7, se muestran los resultados del análisis elemental realizado por ICP-OES (Varian 730- ES). Se encontró que la muestra de agua tiene un alto contenido de iones como aluminio, calcio, potasio y sodio, que podrían interactuar con las NPS-PS e influir en los mecanismos de adsorción de estas en el material ya que su presencia altera la química del agua, contribuyen a la agregación de partículas y, por lo tanto, también a las capacidades de adsorción. Estas interacciones se describirán con más detalle en la sección 7.6.

De los elementos encontrados en el agua y presentados en la Tabla 7, solo el aluminio se encuentra regulado en la NOM-127-SSA1-1994, con un límite máximo permisible de 0.20 mg/l, por lo que esta agua clarificada se encuentra por encima de esta regulación en cuanto al aluminio.

Tabla 7. Análisis elemental del agua clarificada

<b>Elemento</b>	<b>mg/l</b>	<b>Elemento</b>	<b>mg/l</b>
Al	0.51	Mo	0.20
B	0.28	Na	12.58
Ca	15.78	S	16.54
K	8.44	Sb	0.10
Li	0.05	Si	15.04
Mg	2.97	Sr	0.12
		Zn	0.01

#### 7.5.2. Isoterma de adsorción

En la Figura 33 se muestran los resultados de los experimentos de adsorción con el CAG de madera a un pH inicial de 6.5. Cabe señalar, que los datos de

turbidez medidos fueron corregidos restando la turbidez de una muestra de agua clarificada sin nanopartículas para evitar posibles errores debido a la interferencia de la turbidez del agua clarificada sin NPS-PS.

Los resultados se procesaron con la curva de calibración utilizada en isotermas anteriores.

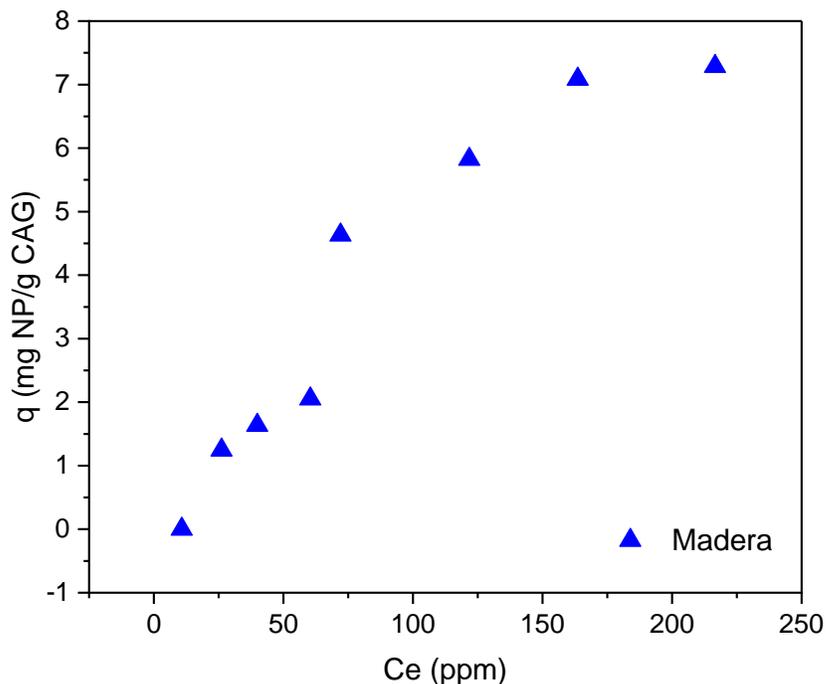


Figura 33. Isotherma de adsorción de NPS-PS con agua clarificada a pH inicial de 6.5 y  $T=25^{\circ}\text{C}$

La mayor capacidad obtenida fue de 7.29 mg NP/g CAG a una concentración inicial de 250 ppm, esta capacidad es mucho menor comparada con la obtenida con este mismo carbón (madera) y con agua desionizada, cuyo valor fue de 19.95 mg NP/g CAG.

Cabe mencionar que, al igual que la etapa anterior, la capacidad de adsorción a concentraciones bajas (menores de 10 ppm) es prácticamente nula.

Esta disminución de la capacidad de adsorción se debe a la química del agua clarificada. Por ejemplo, la materia orgánica, al tener carga superficial negativa, por sí sola no produce una inestabilidad en las partículas, debido a que estas también tienen una carga negativa (Singh et al., 2019, Cai et al.,

2018; Ramirez Arenas et al., 2022), sin embargo, los nanoplásticos pueden ser desestabilizados y formar agregados por la presencia de cationes divalentes que al interactuar con los grupos funcionales carboxílicos forman un puente con los cationes, disminuyendo la repulsión electrostática entre partículas formando un agregado NP's PS-MO-Cationes (Figura 34) (Cai et al., 2018, Singh et al., 2019, Zhang et al., 2019, Mao et al., 2020, Ramirez Arenas et al., 2022; Slomberg et al., 2019). A pesar de la formación de estos agregados, la capacidad sigue siendo baja, esto puede atribuirse a que la afinidad entre el CAG y estos aglomerados no es suficiente. Se ha reportado que a concentraciones menores de 1 mg/l de materia orgánica, el carbón tiene poca remoción de la misma (cerca del 50%) (Golea et al., 2020).

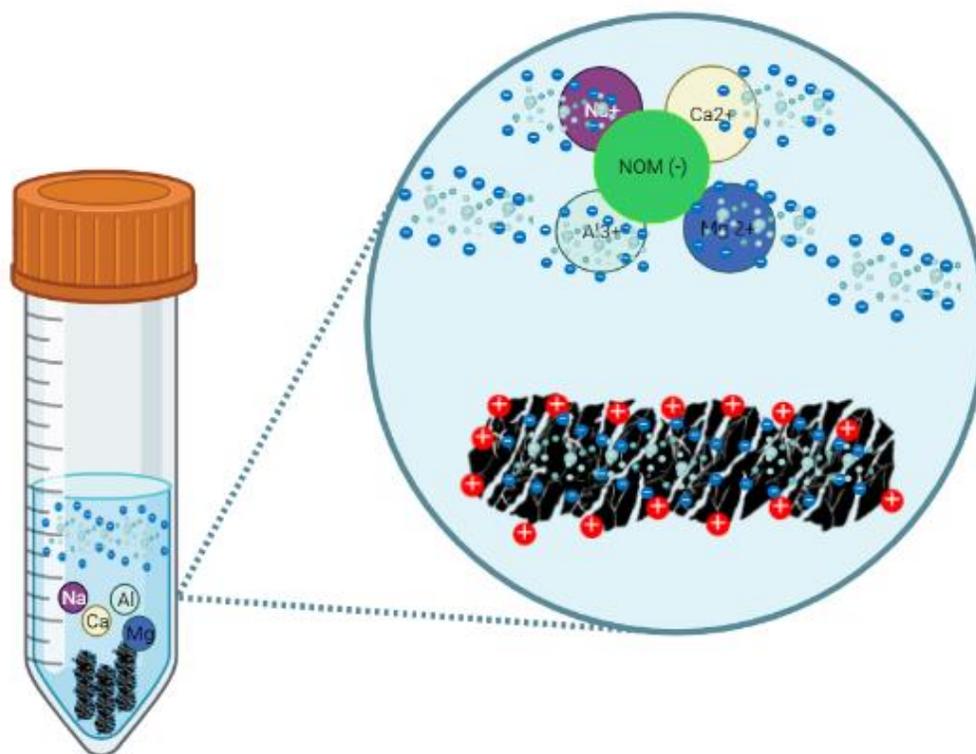


Figura 34. Ilustración de la adsorción de NPS-PS en CAG de madera considerando la química del agua

En el presente trabajo, la carga de COT está por encima de este valor por lo que es muy probable que la mayoría se quede en la suspensión junto con los NP's lo que promueve una baja capacidad y un aumento en el COT en las

muestras con altas concentraciones de NP's como se muestra en la Tabla 8, en comparación con el contenido en la muestra de agua clarificada sin NPS-PS y sin estar en contacto con el CAG (6.2).

Tabla 8. Resultados de COT para muestras con altas concentraciones de NP's de PS (después del proceso de la adsorción)

<b>Muestra</b>	<b>COT (mg/l)</b>
<b>200 ppm</b>	15.79
<b>250 ppm</b>	22.30

### 7.5.3. Efecto del pH en la capacidad de adsorción

Al igual que con el agua desionizada, se evaluó el efecto del pH en la capacidad de adsorción de las NPS-PS, por lo que se realizaron experimentos a valores de pH inicial de 4 a 12 (Tabla 9).

Tabla 9. pH inicial y final de la suspensión, y capacidad de adsorción

<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>q (mg/g)</b>
4	5.92	3.11
6	6.48	3.25
8	7.14	6.36
10	9.74	2.26
12	11.85	13.07

La Figura 35 muestra las capacidades de adsorción, donde podemos observar que, a pH ácido, la capacidad de adsorción es menor (3.11 mg NP/g CAG) y va aumentando conforme aumenta el pH inicial de la suspensión, hasta 13.07 mg NP/g CAG.

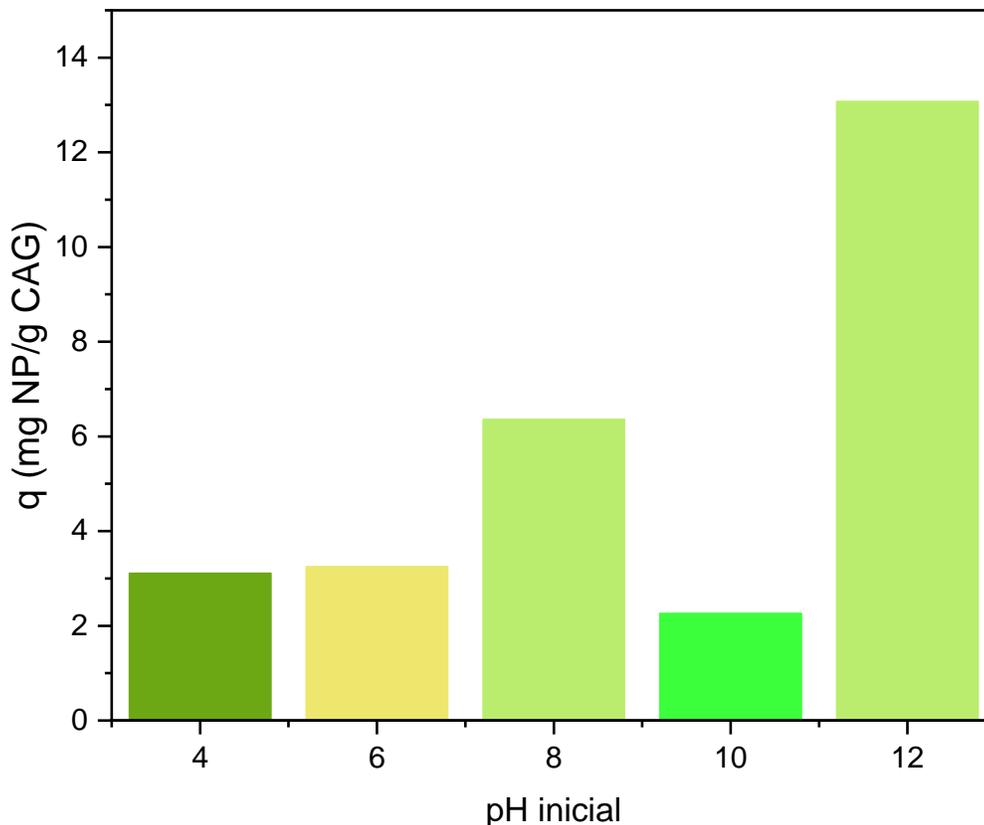


Figura 35. Capacidades de adsorción de las NPS-PS en agua clarificada en CAG de madera a 25°C y pH inicial de 4 a 12

Hay una clara diferencia entre estos resultados y los obtenidos con el agua desionizada (sección 7.4.2), debido obviamente al tipo de agua utilizada en cada uno de los experimentos.

Como se mencionó en la sección anterior, la química del agua juega un papel muy importante en el proceso de adsorción. La presencia de iones en solución contribuye a que exista una disminución de la capacidad de adsorción de las NPS-PS en el CAG (Ramirez Arenas et al., 2021), tal como lo hemos visto en los experimentos que involucran agua clarificada.

Si a lo anterior añadimos el descenso y ascenso de la acidez de la suspensión, los resultados se vuelven interesantes ya que entran en juego otros mecanismos que pueden estar ocurriendo. Por ejemplo, se ha reportado que iones como calcio y aluminio son factores de interferencia en el entorno las NPS-PS, al observarse que, a un pH por encima de 5, estos

iones tienden a formar precipitaciones de cristales ya sea independientes o entre sí, lo que causa un alto porcentaje de sedimentación al capturar las NPS-PS en el proceso. Cuando se aumentó el pH a 10, este aglomerado fue un precipitado fácil de sedimentar y centrifugar (Chen et al., 2020).

Una investigación reciente, probó la eficiencia del coagulante, clorhidrato de aluminio (PAC) para la remoción de nanopartículas de poliestireno de diferentes diámetros (100 nm, 500nm, 1  $\mu$ m). Los resultados mostraron una mejor eficiencia a valores de pH alcalinos de 8 y 9 con remociones de 90.7 y 93.8 %, respectivamente, comparados con las eficiencias a pH neutro, que fue del 30 %. Los autores resaltan que la mayor eficiencia a pH alcalinos se debe a que el coagulante PAC se hidroliza y genera grandes flóculos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo, con un tamaño promedio de 853.2 nm a pH 8 y 2276 nm a pH 9.0. Estos flóculos de mayor tamaño son más propicios a capturar y sedimentar las nanopartículas de poliestireno (Yunhai Zhang et al., 2022).

También se ha reportado que las tasas de agregación de las PS-NP son más altas en presencia de cationes divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) que en la presencia de cationes monovalentes ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ), principalmente debido al mayor efecto de neutralización de la carga superficial de los iones divalentes.

En este sentido, usando el software Visual Minteq se obtuvieron los diagramas de especiación (Figura 36) de los iones presentes en el agua clarificada donde podemos ver que a valores de pH mayores a 10, empiezan a formarse nuevos compuestos que pueden interferir en la medición de la capacidad de adsorción de las nanopartículas plásticas y provocar una mayor capacidad de adsorción por un mecanismo de arrastre (Figura 33).

## RESULTADOS & DISCUSIÓN

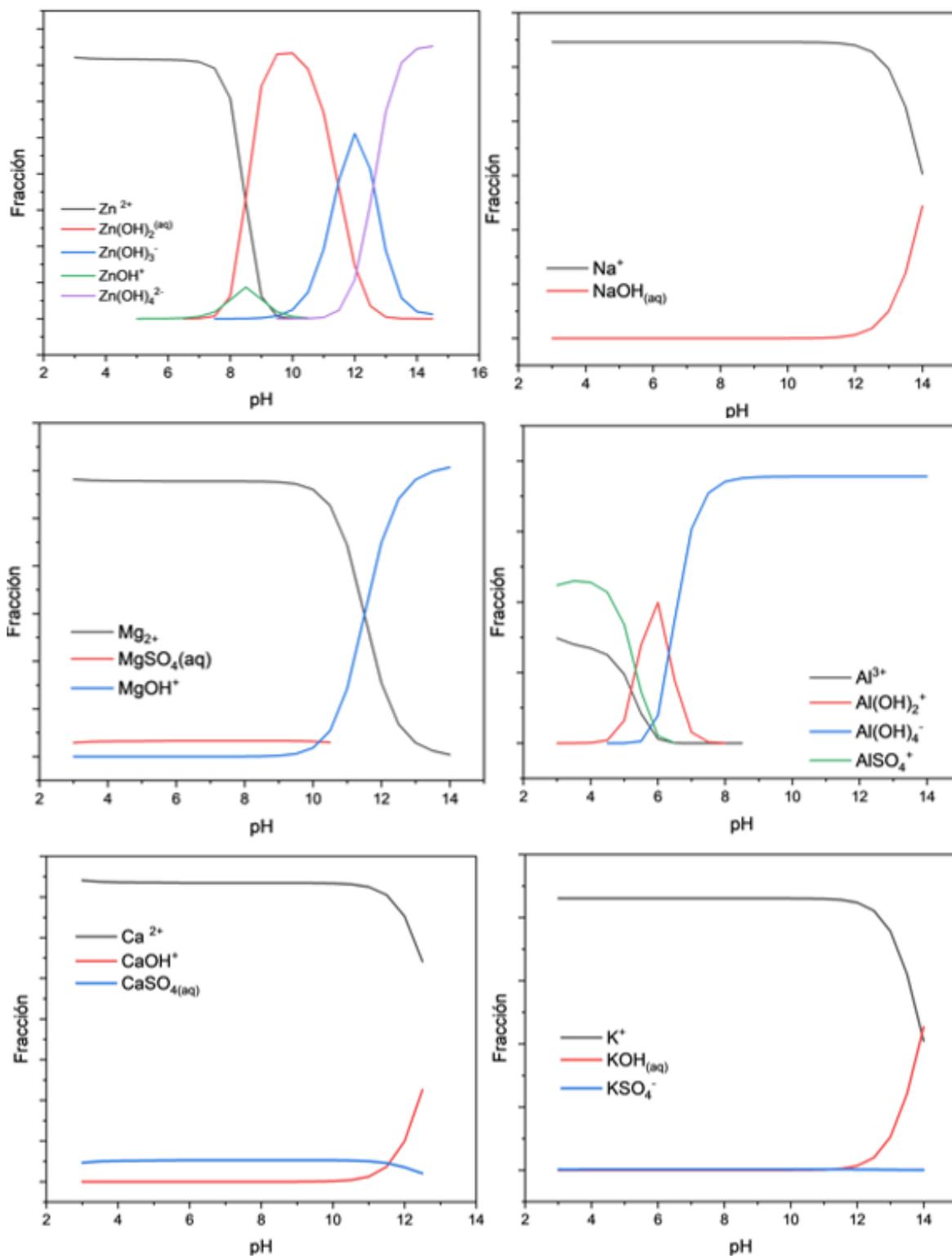
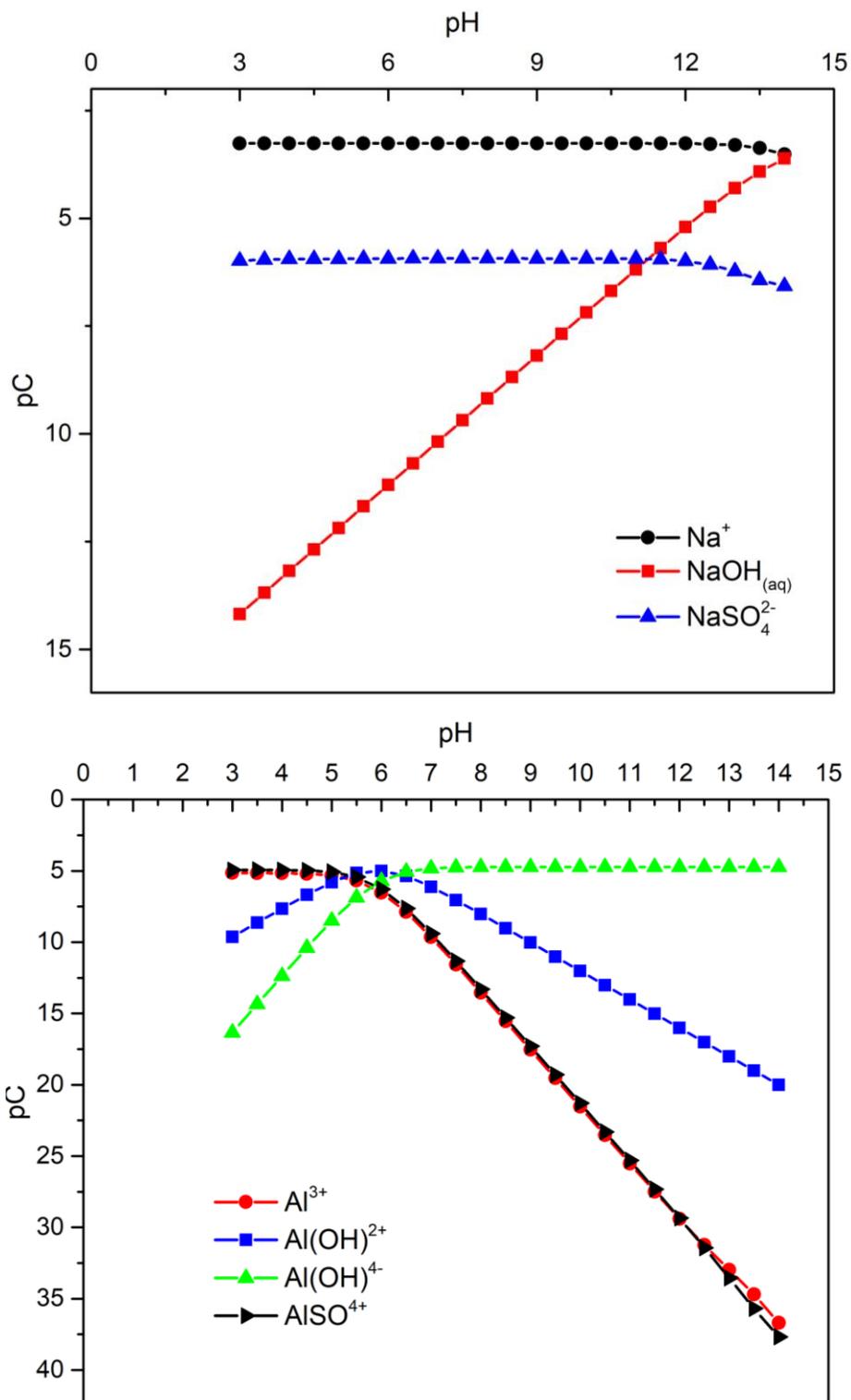
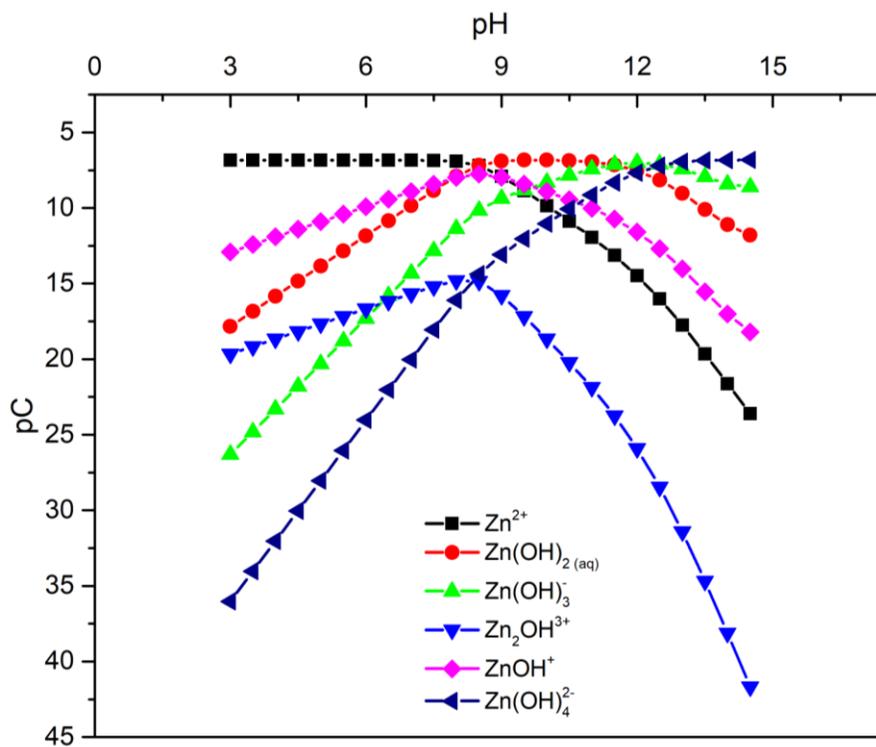
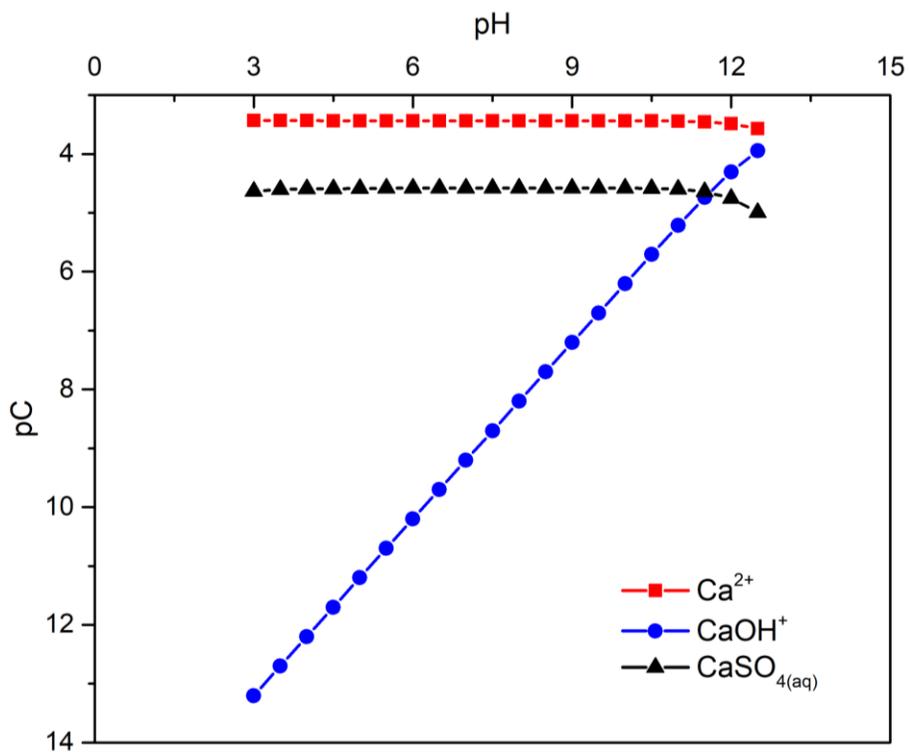


Figura 36. Diagramas de especiación de los principales iones presentes en el agua clarificada

También, mediante este mismo software y con los datos anteriores, se realizaron diagramas de pC vs pH para visualizar más claramente el predominio de las especies en el medio en el que se llevaron a cabo los experimentos (Figura 37)



## RESULTADOS & DISCUSIÓN



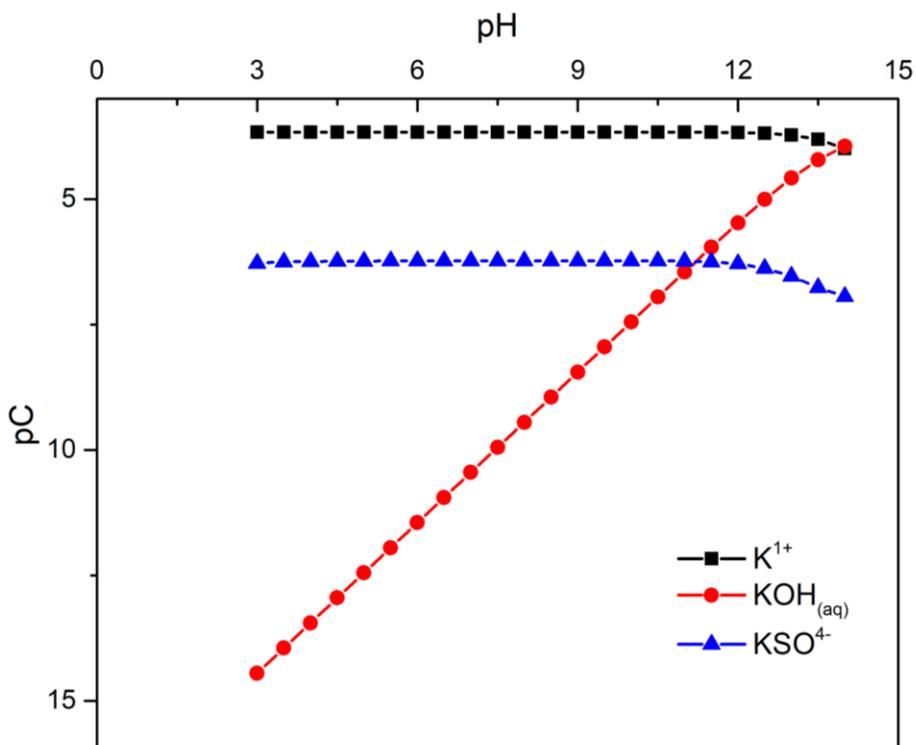


Figura 37. Diagramas pC vs pH de algunos iones presentes en el agua clarificada: Aluminio, sodio, calcio, potasio y zinc

En estos diagramas, un menor valor de pC indica una mayor concentración del ion en el medio por lo que las especies que se encuentran en la parte superior de la gráfica son las predominantes a los distintos valores de pH.

Vemos que, en su mayoría, los iones se mantienen predominantes en solución durante todo el rango de pH, y a valores muy alcalinos, cercanos o mayores a 12, comienza la predominancia de hidróxidos. Como se ha mencionado a lo largo de esta investigación, estos influyen en la capacidad de adsorción de las NPS-PS debido a que interviene la química del agua clarificada.

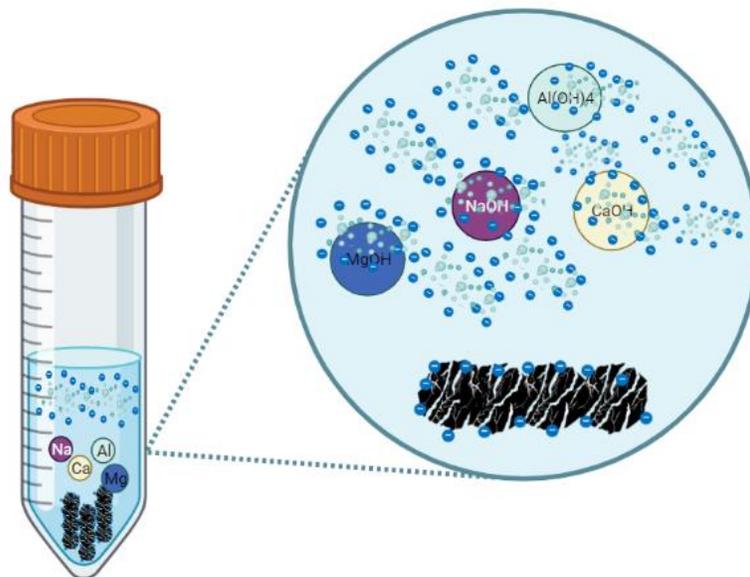


Figura 38. Ilustración de la adsorción de NPS-PS en CAG de madera considerando la interferencia de la química del agua y del pH

#### 7.5.4. Cinética de adsorción

Con el fin de evaluar la velocidad de adsorción de los NPS-PS en el CAG de madera se realizaron cinéticas de adsorción en agua clarificada (Figura 39).

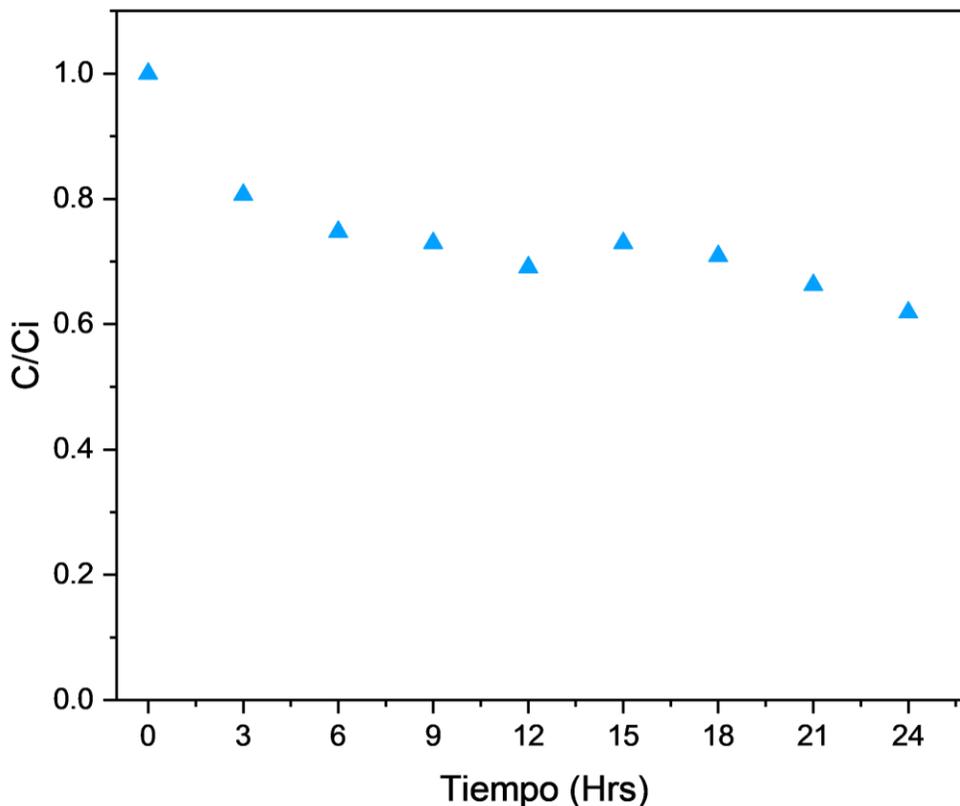


Figura 39. Cinética de adsorción de NPS-PS en CAG proveniente de madera a pH 7 y 25°C

El tiempo para llegar al primer pseudo-equilibrio fue cerca de las 12 horas, como se mostró en las cinéticas realizadas con agua desionizada. La mayor remoción ocurrió a las 3 horas de haber iniciado el experimento a una tasa de 0.85 mg NP-PS/g CAG-h, con un porcentaje de remoción de 18.5 %. Finalmente, se obtuvo un porcentaje de remoción final de 37.5 % a las 24 horas de llevado el experimento.

Como vemos, en comparación con las cinéticas descritas en la sección 7.4.3., con agua desionizada, estas tienen una tasa de remoción más lenta en aproximadamente un 60 %, lo que se atribuye a la presencia de iones y materia orgánica.

#### 7.6. Mecanismos de adsorción involucrados

Tomando en cuenta los resultados previamente presentados podemos sugerir que los posibles mecanismos involucrados en la adsorción de NPS-

PS en el CAG son las interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y los enlaces pi-pi entre los electrones deslocalizados del CAG y los del anillo bencénico de las NPS-PS.

En cuanto a las interacciones electrostáticas, tomamos en cuenta que el PCC de los materiales se encuentran en un rango de 7.9 a 8.5 para los tres CAG's, y que las nanopartículas de poliestireno tienen carga negativa en todo el rango de pH. Por lo anterior, al modificar el pH a valores menores al PCC se genera una atracción electrostática por la carga positiva del material poroso y la negativa de las nanopartículas plásticas (Figura 40).

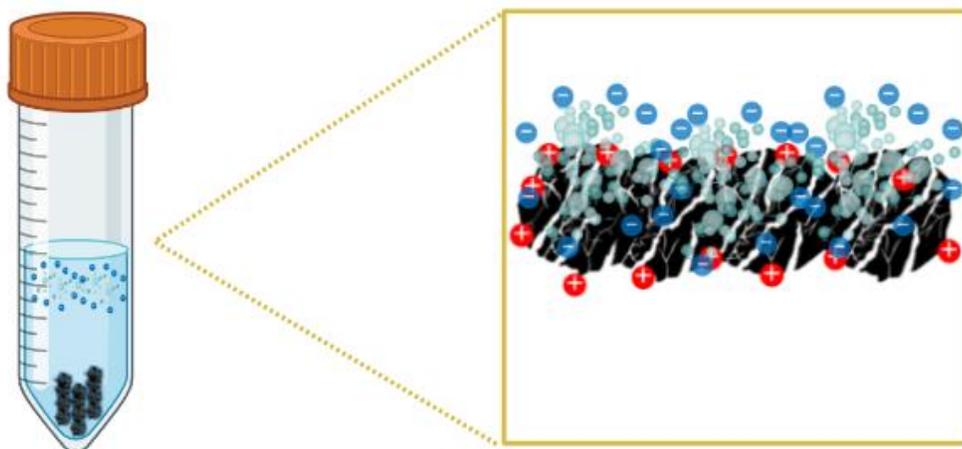


Figura 40. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG por interacciones electrostáticas

Por otro lado, a valores de pH mayores al PCC del material, ocurre una repulsión electrostática (Figura 41) entre los materiales, causando una disminución en la capacidad de adsorción.

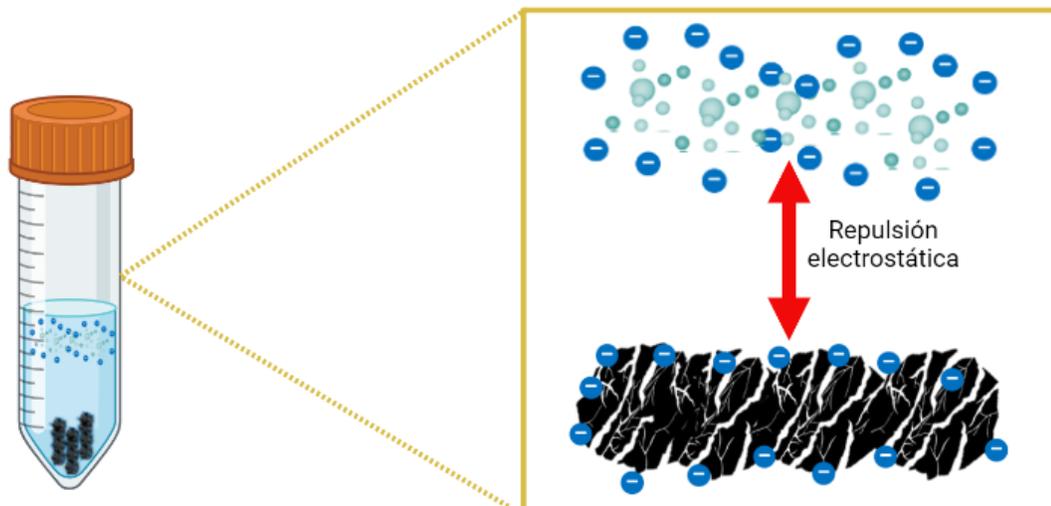


Figura 41. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG a un pH mayor del PCC

Además, las imágenes SEM nos permiten observar que las NPS-PS tienden a formar agregados entre ellas (Figura 42) y estos agregados se mantienen después de la adsorción en el material carbonoso. Sin embargo, en el carbón bituminoso esto no ocurre probablemente debido a las propiedades texturales del material ya que como se mencionó anteriormente, este tiene un área superficial mayor, así como una cantidad de macroporos que permiten una mejor difusión de las NPS-PS a través de los mesoporos. Además, esta tendencia de las NPS-PS a la aglomeración incrementa la hidrofobicidad y en consecuencia la capacidad de adsorción (W. Li et al., 2022).

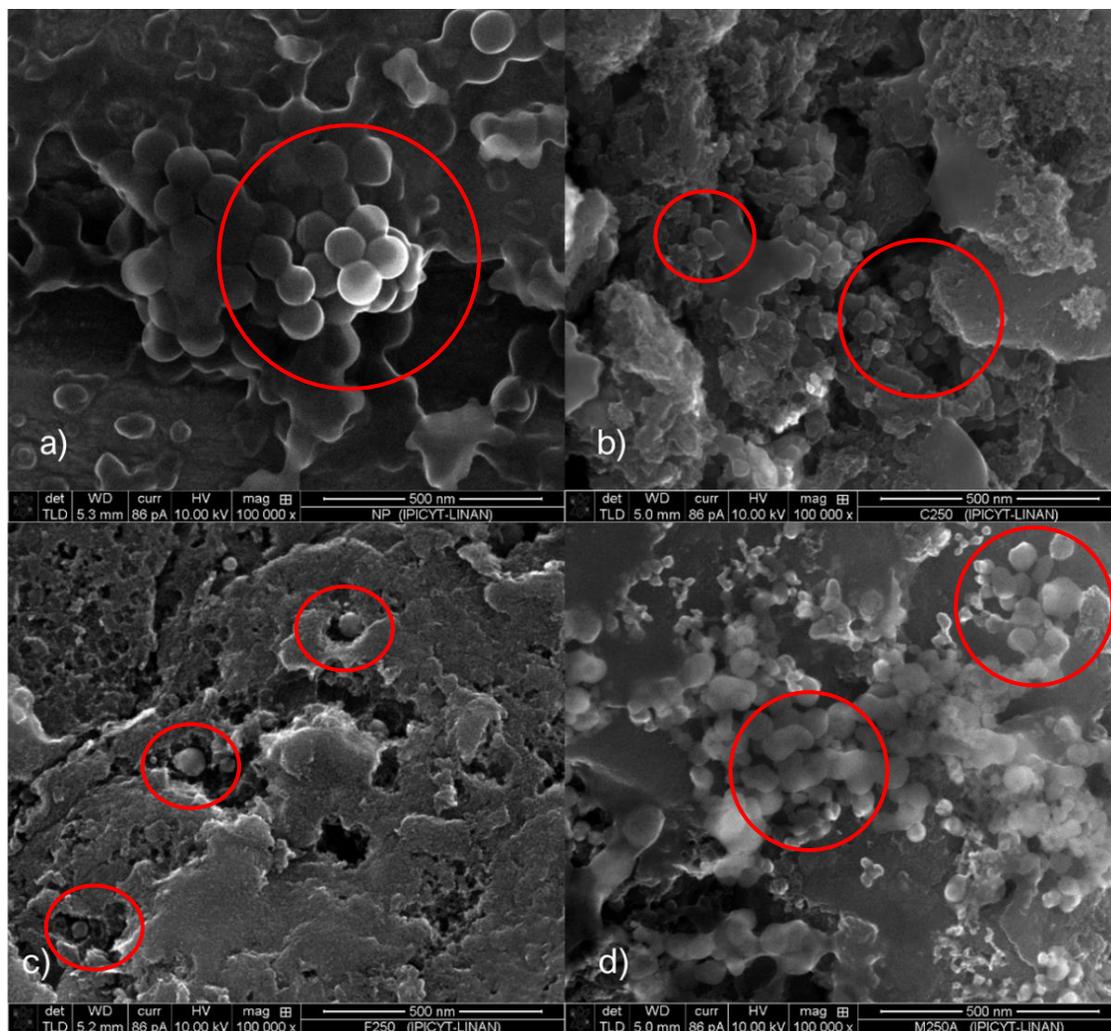


Figura 42. Imagenes SEM (magnificacion 100 000x) a) NPS-PS; b) NPS-PS en CAG de coco; c) NPS-PS en CAG bituminoso y; d) NPS-PS en CAG de Madera

Por otro lado, las interacciones entre las NPS-PS y el CAG, materiales ricos en componentes aromáticos y electrones deslocalizados en su superficie (Figura 43), se puede favorecer mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Liu et al., 2017; Xu et al., 2022; Xu et al., 2021; Li et al., 2022)

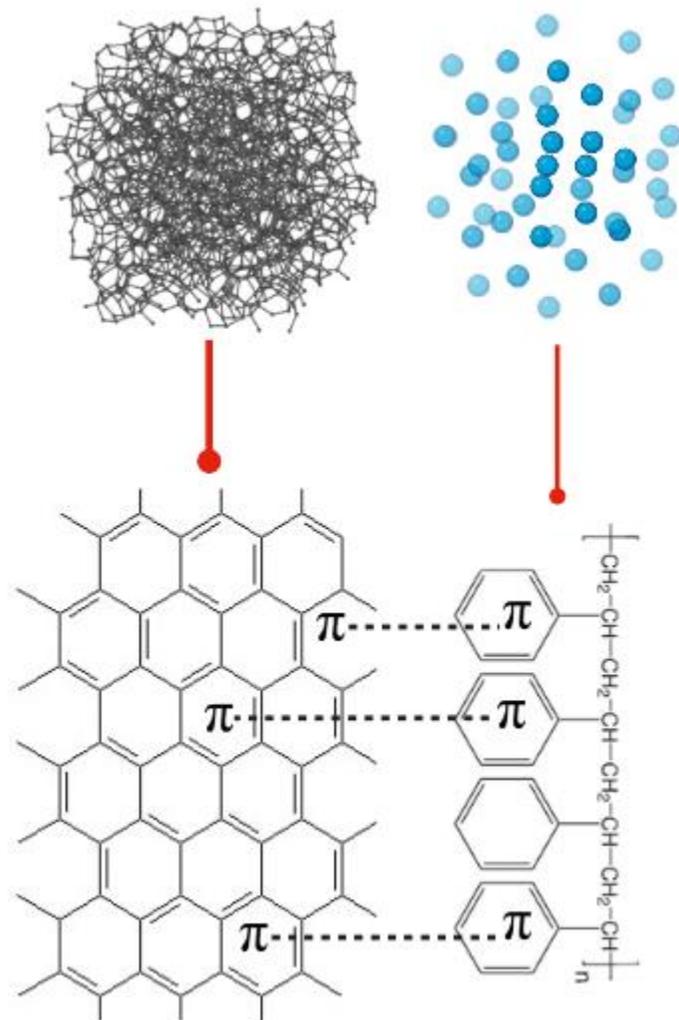


Figura 43. Ilustración del mecanismo de adsorción de las NPS-PS en el CAG mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$

### 8. Conclusiones

En primera instancia, en este trabajo se desarrollaron y establecieron metodologías para calcular la concentración de nanopartículas de poliestireno en agua mediante DLS y turbidimetría. DLS demostró un buen ajuste, sin embargo, debido a la aglomeración de las nanopartículas, el error de la medición aumenta. Por otro lado, la turbidimetría arrojó excelentes correlaciones cercanas a la unidad (ej. 0.9975), lo cual es muy favorable ya que esta técnica es usada en plantas de tratamiento para la medición de partículas suspendidas, y se ha reportado como una técnica económica, viable y práctica.

También, en esta investigación se comprobó que los carbones activados granulares comerciales utilizados comúnmente en el tren de tratamiento de agua para uso y consumo humano tienen la capacidad de adsorber nanopartículas de poliestireno a concentraciones superiores a 20 ppm, por lo que concentraciones bajas de nanoplásticos en el agua no serán retenidas dentro del tren de tratamiento, generando un riesgo a la salud y al ambiente.

Se evaluaron tres diferentes carbones activados granulares, bituminoso, de madera y concha de coco, siendo el bituminoso el que mayor área superficial obtuvo, así como mayor porcentaje de meso y microporos. Por otro lado, el CAG de concha de coco presenta una estructura altamente microporosa y en consecuencia fue el que menor capacidad de adsorción tiene debido a que el tamaño promedio de las NPS-PS es de 140 nm, y como consecuencia no pueden difundir al interior del material adsorbente.

En la experimentación, se encontró que el material cuyo precursor es la madera presenta una mayor capacidad de adsorción principalmente debido a que tiene un mayor contenido inorgánico el cual juega un papel importante en la adsorción de las NPS-PS en el material.

Entre los factores que más influyen en la capacidad de adsorción de contaminantes se encuentra el pH, el cual fue evaluado en la presente investigación en un amplio rango. Se encontró que este parámetro es de suma importancia debido a cómo influye en la carga superficial de los materiales. En este sentido, las NPS-PS

## CONCLUSIONES

mantuvieron su carga negativa en todo el rango de pH de trabajado, pero el CAG de madera presentó un PCC cercano a 8, por lo que, a pH mayores a este, la capacidad disminuyó considerablemente (más de 60%) debido a la repulsión electrostática entre ambos materiales.

A pesar de la poca información que hay acerca de este tema en particular, podemos discutir que los principales mecanismos involucrados en la adsorción de NPS-PS en el CAG incluyen las interacciones electrostáticas entre el material carbonoso (positivo) y las nanopartículas (negativas) así como interacciones hidrófobas e incluso interacciones  $\pi$ - $\pi$  que contribuyen a la adsorción.

Una vez que se obtuvo el mejor material, se evaluó otro factor importante: la química del agua. Se ha reportado que esta interviene de forma importante en el proceso de adsorción y en esta investigación se comprobó que, al hacer los experimentos con agua clarificada procedente de una planta de tratamiento, la capacidad de adsorción del carbón de madera disminuye considerablemente (de 19.9 a 7 mg NPS-PS/g CAG). Lo anterior debido a que las NPS-PS interactúan con los iones presentes en el agua y la materia orgánica, formando agregados con poca afinidad al CAG. Además, se observa que en general a pH alcalino, existe la formación de otros compuestos que atrapan las nanopartículas generando precipitados lo que contribuye a que la capacidad de adsorción calculada sea mayor que a pH neutro.

En la actualidad se está investigando cada vez más el comportamiento de los nanoplásticos en el medioambiente, principalmente en el agua y en los procesos de tratamiento debido a las múltiples afectaciones que presentan a la salud humana. Sin embargo, la información disponible sigue siendo muy escasa y superficial.

Con este trabajo demostramos que carbones activados granulares comerciales, comúnmente usados en plantas de tratamiento de agua para uso y consumo humano tienen el potencial de remover cierta cantidad de nanopartículas de PS, lo cual depender de su concentración, pH and presencia de iones. Por lo anterior, las investigaciones en este tema deben continuar para elucidar los mecanismos de remoción de estos nanoplásticos cuando tienen diferente grado de oxidación, en presencia de otros iones y materia orgánica.

## CONCLUSIONES

### 9. Perspectivas

Estudiar la capacidad de adsorción de las NPS-PS en los tres diferentes CAG funcionalizados con grupos amidina (que le dan una carga positiva al material) para determinar si la capacidad puede mejorar en los tres diferentes carbones. Y de igual forma, determinar si el pH en esas condiciones sigue siendo un factor importante en los mecanismos de adsorción.

Estudiar las condiciones que permitirían una desorción de las nanopartículas de poliestireno del carbón activado granular.

Evaluar la capacidad y cinética de adsorción de nanopartículas de poliestireno sobre otros materiales adsorbentes con propiedades texturales y de química superficial distintas al CAG para comprender mejor los mecanismos implicados en la adsorción de nanopartículas plásticas en materiales carbonosos.

Es importante realizar más estudios de adsorción teniendo en cuenta otros factores importantes como la temperatura ya que se ha reportado que esta influye también en la aglomeración o dispersión de las nanopartículas de poliestireno.

Realizar experimentos en columnas de lecho empacado y agua real para evaluar la capacidad de adsorción y tener una idea más clara de la aplicación en los sistemas de tratamiento de agua potable.

## 10. Referencias bibliográficas

- Ali, I., Ding, T., Peng, C., Naz, I., Sun, H., Li, J., & Liu, J. (2021). Micro- and nanoplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, removal, fate, impacts and remediation technologies – A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 423(April), 130205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130205>
- Alimi, O. S., Farner Budarz, J., Hernandez, L. M., & Tufenkji, N. (2018). Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environmental Science and Technology*, 52(4), 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
- Banerjee, A., & Shelver, W. L. (2021). Micro- and nanoplastic induced cellular toxicity in mammals: A review. *Science of the Total Environment*, 755, 142518. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142518>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. In *Activated Carbon Adsorption*. <https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.147>
- Barkauskas, J., Tautkus, S., & Kareiva, A. (2004). Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(1), 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00088-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00088-3)
- Birch, Q. T., Potter, P. M., Pinto, P. X., Dionysiou, D. D., & Al-Abed, S. R. (2020). Sources, transport, measurement and impact of nano and microplastics in urban watersheds. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 19, Issue 2). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09529-x>
- Bläker, C., Muthmann, J., Pasel, C., & Bathen, D. (2019). Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Reviews*, 6(4), 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
- Cai, L., Hu, L., Shi, H., Ye, J., Zhang, Y., & Kim, H. (2018). Effects of inorganic ions and natural organic matter on the aggregation of nanoplastics. *Chemosphere*, 197, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.052>
- Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2007). Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, 32(3), 61–72. <https://doi.org/10.1590/s0100-46702007000300009>
- Carlos, J., Hurtado, R., René, J., & Méndez, R. (2013). “Título de la tesis” Tesis que presenta Estudio del grado de oxidación de materiales microporosos para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro: remoción de arsénico.
- Chan, M. Y., Dowling, Q. M., Sivananthan, S. J., & Kramer, R. M. (2017). Particle sizing of nanoparticle adjuvant formulations by dynamic light scattering (DLS) and nanoparticle tracking analysis (NTA). *Methods in Molecular Biology*, 1494, 239–252. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6445-1\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6445-1_17)
- Chen, Z., Liu, J., Chen, C., & Huang, Z. (2020). Sedimentation of nanoplastics from water with Ca/Al dual flocculants: Characterization, interface reaction, effects of pH and ion ratios. *Chemosphere*, 252, 126450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126450>
- Crittenden, J. C., Rhodes Trussell, R., Hand, W. D., Howe, J. K., & Tchobanoglous, G. (2012). *Water Treatment: Principles and desing* (MWH (ed.); Third).

- Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B., & Ren, H. (2017). Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Scientific Reports*, 7(April), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep46687>
- Enfrin, M., Dumée, L. F., & Lee, J. (2019). Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions. *Water Research*, 161, 621–638. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>
- Enfrin, M., Hachemi, C., Hodgson, P. D., Jegatheesan, V., Vrouwenvelder, J., Callahan, D. L., Lee, J., & Dumée, L. F. (2021). Nano/micro plastics – Challenges on quantification and remediation: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42(February). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102128>
- Garcia-Reyes, R. B., & Rangel-Mendez, J. R. (2010). Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. *Bioresource Technology*, 101(21), 8099–8108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.020>
- Gewert, B., Plassmann, M. M., & Macleod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 17(9), 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>
- Golea, D. M., Jarvis, P., Jefferson, B., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S. A., & Judd, S. J. (2020). Influence of granular activated carbon media properties on natural organic matter and disinfection by-product precursor removal from drinking water. *Water Research*, 174, 115613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115613>
- Hach Company. (1993). *Model 2100N Laboratory Turbidimeter Instruction Manual*. 1996–1999.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393–415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Hernández, C. G., González, R., Soto, J. J., & Rosales, I. (2017). Photo-oxidation of polystyrene film irradiated with UV-B. *Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series, 2017-Janua*, 295–299. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28513-9\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28513-9_41)
- Ho, B. T., Roberts, T. K., & Lucas, S. (2018). An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(2), 308–320. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1355293>
- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>
- Jiang, B., Kauffman, A. E., Li, L., McFee, W., Cai, B., Weinstein, J., Lead, J. R., Chatterjee, S., Scott, G. I., & Xiao, S. (2020). Health impacts of environmental contamination of micro- And nanoplastics: A review. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 25(1), 1–15. <https://doi.org/10.1186/s12199-020-00870-9>
- Jiang, C., Cui, S., Han, Q., Li, P., Zhang, Q., Song, J., & Li, M. (2019). Study on Application of Activated Carbon in Water Treatment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 237(2). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/237/2/022049>
- Kik, K., Bukowska, B., & Sicińska, P. (2020). Polystyrene nanoparticles: Sources,

- occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms. *Environmental Pollution*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114297>
- Kononova, M. A., Vorob'ev-Desyatovskii, N. V., Ibragimova, R. I., & Kubyshekin, S. A. (2009). Effect of inorganic compounds in the activated carbon phase and in solution on the adsorption of gold(I) cyanide complex. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 82(2), 173–182. <https://doi.org/10.1134/S1070427209020013>
- Lebreton, L., & Andrady, A. (2019). Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*, 5(1), 1–11. <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>
- Lee, H., Shim, W. J., & Kwon, J. H. (2014). Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals. *Science of the Total Environment*, 470–471, 1545–1552. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.023>
- Li, W., Zu, B., Yang, Q., An, J., & Li, J. (2022). Nanoplastic adsorption characteristics of bisphenol A: The roles of pH, metal ions, and suspended sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 178(December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113602>
- Li, Yandan, Li, M., Li, Z., Yang, L., & Liu, X. (2019). Effects of particle size and solution chemistry on Triclosan sorption on polystyrene microplastic. *Chemosphere*, 231, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.116>
- Li, Yu, Wang, Z., & Guan, B. (2022). Separation and identification of nanoplastics in tap water. *Environmental Research*, 204(September 2021), 112134. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112134>
- Liu, G., Li, X., & Campos, L. C. (2017). Role of the functional groups in the adsorption of bisphenol A onto activated carbon: Thermal modification and mechanism. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 66(2), 105–115. <https://doi.org/10.2166/aqua.2017.047>
- Liu, Z., Zhuan, Q., Zhang, L., Meng, L., Fu, X., & Hou, Y. (2022). Polystyrene microplastics induced female reproductive toxicity in mice. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PC), 127629. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127629>
- Louie, S. M., Ma, R., & Lowry, G. V. (2014). Transformations of Nanomaterials in the Environment. *Frontiers of Nanoscience*, 7, 55–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099408-6.00002-5>
- Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., & Ren, H. (2016). Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish (*Danio rerio*) and Toxic Effects in Liver. *Environmental Science and Technology*, 50(7), 4054–4060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00183>
- Mao, Y., Li, H., Huangfu, X., Liu, Y., & He, Q. (2020). Nanoplastics display strong stability in aqueous environments: Insights from aggregation behaviour and theoretical calculations. *Environmental Pollution*, 258, 113760. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113760>
- MICROTRAC. (2020a). Particle Concentration precise analysis using Dynamic Light Scattering ( DLS ). *Microtrac Retsch GmbH*. <https://www.microtrac.com/knowledge/particle-concentration/>

- MICROTRAC. (2020b). Particle size and zeta potential measurement of ink samples with the Nanotracs series at high and low concentration. *Microtrac Retsch GmbH*, 1–9.
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>
- Montes Ruiz-Cabello, F. J., Oncsik, T., Rodríguez-Valverde, M. A., Maroni, P., & Cabrerizo-Vilchez, M. (2016). Specific Ion Effects and pH Dependence on the Interaction Forces between Polystyrene Particles. *Langmuir*, 32(45), 11918–11927. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03316>
- Murray, A., & Örmeci, B. (2020). Removal effectiveness of nanoplastics (<400 nm) with separation processes used for water and wastewater treatment. *Water (Switzerland)*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/w12030635>
- Rai, P. K., Lee, J., Brown, R. J. C., & Kim, K. H. (2021). Environmental fate, ecotoxicity biomarkers, and potential health effects of micro- and nano-scale plastic contamination. *Journal of Hazardous Materials*, 403(September 2020), 123910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123910>
- Ramirez Arenas, L., Ramseier Gentile, S., Zimmermann, S., & Stoll, S. (2021). Nanoplastics adsorption and removal efficiency by granular activated carbon used in drinking water treatment process. *Science of the Total Environment*, 791, 148175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148175>
- Ramirez Arenas, L., Ramseier Gentile, S., Zimmermann, S., & Stoll, S. (2022). Fate and removal efficiency of polystyrene nanoplastics in a pilot drinking water treatment plant. *Science of the Total Environment*, 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152623>
- Reymond, J. P., & Kolenda, F. (1999). Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. *Powder Technology*, 103(1), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(99\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(99)00011-X)
- San Andres, M., Chercoles, R., De la Roja, J. M. ., & Gómez, M. (2010). Factores responsables de la degradación química de los polímeros . Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación : primeros resultados. *Factores Responsables de La: Restauración. España*, 263–304.
- Sana, S. S., Dogiparthi, L. K., Gangadhar, L., Chakravorty, A., & Abhishek, N. (2020). Effects of microplastics and nanoplastics on marine environment and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 2025. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10573-x>
- Schirinzi, G. F., Pérez-Pomeda, I., Sanchís, J., Rossini, C., Farré, M., & Barceló, D. (2017). Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells. *Environmental Research*, 159(June), 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.043>
- SEMARNAT, & INECC. (2020). *Panorama General de las Tecnologías de Reciclaje de Plásticos en México y en el Mundo*.
- Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. (2008). Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and

- accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*, 46(11), 1475–1488.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027>
- Shahi, N. K., Maeng, M., Kim, D., & Dockko, S. (2020). Removal behavior of microplastics using alum coagulant and its enhancement using polyamine-coated sand. *Process Safety and Environmental Protection*, 141, 9–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.020>
- Shen, B., Zhai, W., Chen, C., Lu, D., Wang, J., & Zheng, W. (2011). Melt blending in situ enhances the interaction between polystyrene and graphene through  $\pi$ - $\pi$  Stacking. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(8), 3103–3109.  
<https://doi.org/10.1021/am200612z>
- Shen, M., Song, B., Zhu, Y., Zeng, G., Zhang, Y., Yang, Y., Wen, X., Chen, M., & Yi, H. (2020). Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions. *Chemosphere*, 251, 126612.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>
- Singh, N., Tiwari, E., Khandelwal, N., & Darbha, G. K. (2019). Understanding the stability of nanoplastics in aqueous environments: Effect of ionic strength, temperature, dissolved organic matter, clay, and heavy metals. *Environmental Science: Nano*, 6(10), 2968–2976. <https://doi.org/10.1039/c9en00557a>
- Singh, S., Trushna, T., Kalyanasundaram, M., Tamhankar, A. J., & Diwan, V. (2022). Microplastics in drinking water: a macro issue. *Water Supply*, 22(5), 5650–5674.  
<https://doi.org/10.2166/ws.2022.189>
- Slomberg, D. L., Ollivier, P., Miche, H., Angeletti, B., Bruchet, A., Philibert, M., Brant, J., & Labille, J. (2019). Nanoparticle stability in lake water shaped by natural organic matter properties and presence of particulate matter. *Science of the Total Environment*, 656, 338–346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.279>
- Socrates, G. (2004). Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. In *Analytica Chimica Acta* (Third, Vol. 296, Issue 2). John Wiley & Sons.  
[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80274-2](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80274-2)
- Torres, J. A. G. (2005). *Carbon activado de carácter básico para recuperar oro lixiviado cianurados*. 108.
- Vences, E. (2014). *Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua*. 444, 86.
- Villacañas, F., Pereira, M. F. R., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.032>
- Wang, F., Shih, K. M., & Li, X. Y. (2015). The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119, 841–847.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.047>
- Wang, J., Zhao, X., Wu, A., Tang, Z., Niu, L., Wu, F., Wang, F., Zhao, T., & Fu, Z. (2021). Aggregation and stability of sulfate-modified polystyrene nanoplastics in synthetic and natural waters. *Environmental Pollution*, 268, 114240.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114240>

- Wang, L., Wu, W. M., Bolan, N. S., Tsang, D. C. W., Li, Y., Qin, M., & Hou, D. (2021). Environmental fate, toxicity and risk management strategies of nanoplastics in the environment: Current status and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 401(April 2020), 123415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123415>
- Wang, X., Li, Y., Zhao, J., Xia, X., Shi, X., Duan, J., & Zhang, W. (2020). UV-induced aggregation of polystyrene nanoplastics: effects of radicals, surface functional groups and electrolyte. In *Environmental Science: Nano* (Vol. 7, Issue 12). <https://doi.org/10.1039/d0en00518e>
- Xu, R. (2015). Light scattering: A review of particle characterization applications. *Particuology*, 18, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.05.002>
- Xu, Y., Ou, Q., He, Q., Wu, Z., Ma, J., & Huangfu, X. (2021). Influence of dissolved black carbon on the aggregation and deposition of polystyrene nanoplastics: Comparison with dissolved humic acid. *Water Research*, 196, 117054. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117054>
- Xu, Y., Ou, Q., Li, X., Wang, X., Peter, J., & Hoek, V. Der. (2022). Combined effects of photoaging and natural organic matter on the colloidal stability of nanoplastics in aquatic environments. *Water Research*, 226(October), 119313. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119313>
- Yu, L., & Fei, X. (2013). Synthesis, characterization and biological evaluation of functionalized polystyrene particles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(8), 5814–5822. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7203>
- Yuan, W., Zhou, Y., Liu, X., & Wang, J. (2019). New Perspective on the Nanoplastics Disrupting the Reproduction of an Endangered Fern in Artificial Freshwater. *Environmental Science and Technology*, 53(21), 12715–12724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02882>
- Zhang, F., Wang, Z., Wang, S., Fang, H., & Wang, D. (2019). Aquatic behavior and toxicity of polystyrene nanoplastic particles with different functional groups: Complex roles of pH, dissolved organic carbon and divalent cations. *Chemosphere*, 228, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.115>
- Zhang, Yongli, Diehl, A., Lewandowski, A., Gopalakrishnan, K., & Baker, T. (2020). Removal efficiency of micro- and nanoplastics (180 nm–125 µm) during drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, 720, 137383. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137383>
- Zhang, Yunhai, Wang, X., Li, Y., Wang, H., Shi, Y., Li, Y., & Zhang, Y. (2022). Improving nanoplastic removal by coagulation: Impact mechanism of particle size and water chemical conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 425(November 2021), 127962. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127962>

## 11. Anexos

Tabla 10. Propiedades texturales de los carbones activados en estudio después de la etapa de adsorción

Material	Área BET, (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>TOT</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MIC</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	% <sub>MIC</sub>	V <sub>MES</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	% <sub>MES</sub>	V <sub>MAC</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	% <sub>MAC</sub>	Dp* (nm)
<b>Bituminoso</b>	851	0.4015	0.3209	79.93	0.0734	18.28	0.0071	1.78	2.0083
<b>Madera</b>	758	0.3524	0.2803	79.55	0.0693	19.66	0.0028	0.79	1.99
<b>Coco</b>	512	0.1946	0.1946	100.00	0	0	0	0	0.12

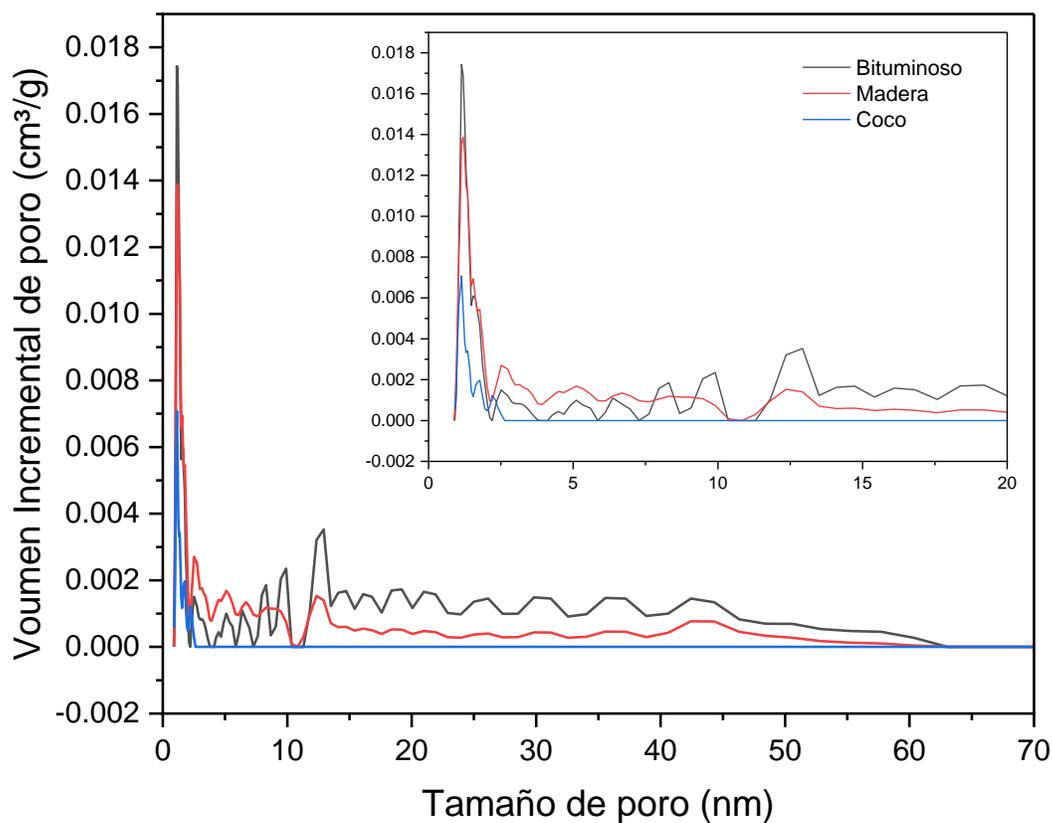


Figura 44. Distribución de tamaño de poros en función del volumen incremental después de la etapa de adsorción

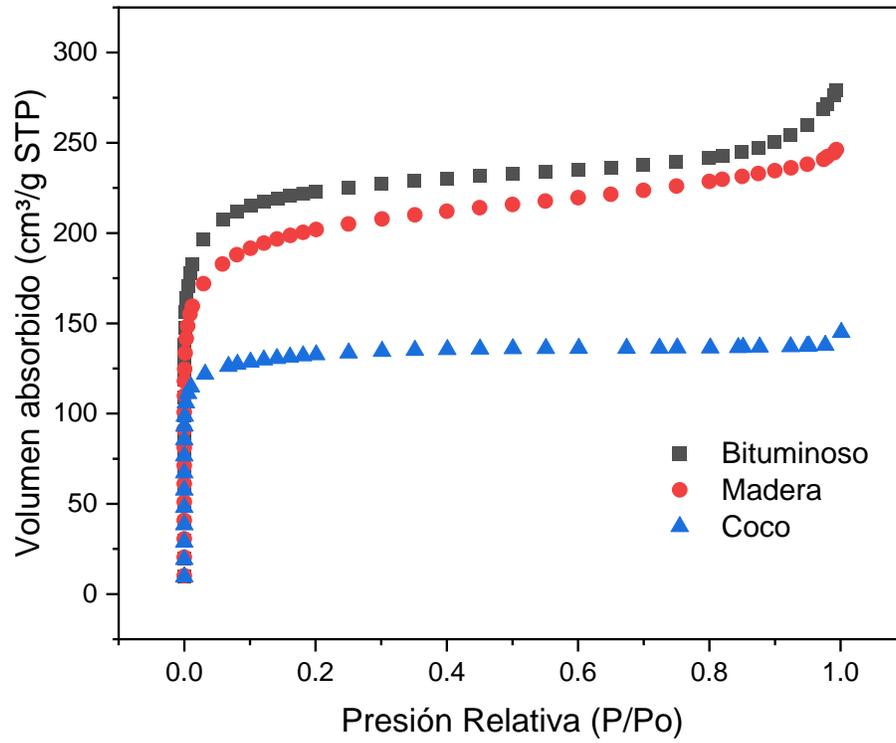


Figura 45. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los materiales después de la etapa de adsorción