



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

**ELIMINACIÓN DE METALES TÓXICOS EN AGUA RESIDUAL POR MEDIO DE UN
NANOFILTRO DESARROLLADO CON RESIDUOS PLÁSTICOS**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA

JESSICA MARLENE MURO HIDALGO

TUTOR PRINCIPAL

DR. PANDIYAN THANGARASU

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTORAL

DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

M.C. ROLANDO SALVADOR GARCÍA GÓMEZ, CONJUNTO E FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. GONZÁLEZ BARCELÓ OSCAR
Secretario: DRA. BERNAL GONZÁLEZ MARISELA
1er. Vocal: DR. CÉSAR VALDEZ ENRIQUE
2do. Vocal: M. C. GARCÍA GÓMEZ ROLANDO SALVADOR
3er. Vocal: DR. THANGARASU PANDIYAN

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIOS 215 Y 221, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD
UNIVERSITARIA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. PANDIYAN THANGARASU

FIRMA

DEDICATORIA

A mis padres Angélica y Gerardo, a mis hermanas Nancy, Karen y Guadalupe; por caminar conmigo en este viaje y nunca soltar mi mano. Siempre los llevo y llevaré conmigo, en lo profundo de todas las cosas, en el centro de todo mi amor.

A las personas con las que he coincidido y enlazado vidas, incluso por un breve tiempo y espacio; su presencia me ha dejado grandes momentos y aprendizajes.

A Jessica, eres más de todo lo que puedas imaginar. Llegas y vuelas lejos, más lejos de todo lo pensable. Nunca dejes de soñar y emocionarte por las pequeñas cosas de la vida.

“Hemos venido a ser como una planta en primavera; reverdece y brota nuestro corazón cual flor de nuestro cuerpo” -Xochipilli.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es el reflejo del apoyo constante de una larga lista de personas, pues mucho debo a quienes me han apoyado y, quizás con alguna probabilidad de dejar a algunos sin nombrar, pero más no en el olvido, agradezco en este breve apartado a quienes han contribuido de manera directa o indirecta en el proceso de culminación de esta etapa de mi carrera profesional y, por ello conviene precisar algunas menciones:

A mi alma máter la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por mi formación académica y profesional. Particularmente, al programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.

Al *Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología* (CONACYT) por la beca que me fue otorgada para la realización de mis estudios de posgrado, y por los rubros concedidos en el proyecto CONACYT-266150.

A la *Dirección General de Asuntos de Personal Académico* (DGAPA) por los recursos otorgados mediante el proyecto- IN202622.

Al *Dr. Pandiyan Thangarasu*, por la gran oportunidad de poder ser parte de su equipo de trabajo, por toda la confianza y el asesoramiento para la realización de dicho proyecto de investigación, por todos los consejos y la paciencia durante estos años que son y serán de importante valor para mi carrera profesional.

Al *Dr. Iván Bazany Rodríguez* por el asesoramiento técnico para el desarrollo de la presente investigación.

A los miembros del jurado *Dra. Marisela Bernal González, Dr. Enrique César Valdez, Dr. Oscar González Barceló* y *M.C. Rolando Salvador García Gómez* por sus atentas revisiones y correcciones.

A la *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria* (USAII) de la Facultad de Química UNAM, por su apoyo en la ejecución de las técnicas de caracterización de materiales.

A mis compañeros de los laboratorios 215 y 221 del Edificio F de la Facultad de Química: *Daniel T., Liliana G., Sofía Q., Soledad H. y Scarlett G.*, por compartir conmigo su valioso tiempo, espacio y conocimientos para la realización de este trabajo.

A mis padres *Angélica* y *Gerardo* por darme la oportunidad de experimentar la aventura más grande, desafiante y gratificante de todas: la vida. Por forjar un camino para que yo pudiera cumplir mis sueños, por su paciencia, trabajo, amor y consejos. Por creer en mí y dejarme libre para tomar mis decisiones, pero también, por cuestionar mis elecciones para lograr una vida grata y con consciencia social. Por su apoyo inagotable en cada etapa; mis logros son el reflejo del gran esfuerzo que han hecho por nosotras, los amo siempre.

A mis hermanas *Nancy*, *Karen* y *Guadalupe*, quienes, a pesar de ser tan diferentes a mí, son lo mejor de mí, estoy tan orgullosa de ustedes, siempre estaré para cuando este mundo las haga regocijar de felicidad o cuando las haga doler. Ustedes son mi inspiración; mis mejores guías y mis compañeras de aventuras; mi llorar de risa de todos los días; y mi contención para las tristezas. Gracias por soñar conmigo y creer en mí, por estar siempre ahí con las palabras precisas, reales y amorosas. Pero sobre todo gracias por alentarme a ser mi mejor versión cada día. Las amo y admiro con el alma.

A mis incondicionales, *Cecilia S.*, *Cristina R.*, *Daniela Q.*, *Diana C.*, *Ilse M.*, *Itzel B.*, *Laura M.*, *Minerva P.*, *Mychelle A.*, *Natalia A.* y *Pamela R.*; porque su amistad y amor han sido de los regalos más grandes que el universo me dio, mi familia extendida, el apapacho seguro. Mujeres llenas de amor, sinceras, desinteresadas, valientes y compañeras de infinitos momentos de gozo, pero también de tristezas. Me honra saberlas en mi vida, gracias por permanecer y compartir el tiempo conmigo.

A mis amigos, *Ana C.*, *Alan S.*, *Cristian P.*, *Diana G.*, *Erik H.*, *Fernando P.*, *Flor R.*, *Hamilton M.*, *Laura C.*, *Mauro C.*, *Oscar G.* y *Vanessa A.*, por el placer de haberlos conocido y recorrer esta etapa juntos, gracias por el tiempo compartido, las largas pláticas sobre nuestros proyectos, su sinceridad, motivación y la convivencia recreativa. Los admiro y estoy orgullosa de ustedes.

A *Axel M.*, por creer en mí y en mi trabajo. Estoy infinitamente agradecida por todos los consejos tan acertados que siempre me has dado. Gracias por compartir conmigo tus conocimientos, tu tiempo y apoyo en cada momento que lo necesité. Por alentarme a lograr mi mayor esfuerzo, a tener claridad, a ser firme con mis ideas y a cuestionar lo evidente. Por las risas con y sin contexto, por el simple hecho de coincidir; eres la cajita de herramientas más completa. Te admiro mucho.

Por último y no menos importante, a mis amados *Maya*, *Nicté*, *Oso* y *Pakki*. Aunque sé que no podrán leer esto, es necesario nombrarlos y hacerlos presentes porque, durante estos años, su compañía y amor infinito han sido un pilar fundamental de apoyo para mí.

INDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Contaminación ambiental.....	9
2.2 Distribución del agua	11
2.3 Distribución de los recursos hídricos en México	12
2.4 Contaminación del agua	14
2.5. Metales pesados	16
2.5.1. Cobre	21
2.5.2. Mercurio.....	23
2.5.3. Hierro	24
2.6. Contaminación del agua por metales pesados en México.....	25
2.6.1 Producción nacional de cobre	26
2.6.2. Producción nacional de hierro	26
2.7. Normatividad mexicana.....	28
2.8. Detección de metales pesados en muestras de agua	29
2.8.1. Espectrofotometría de absorción atómica (AAS)	30
2.8.2. Espectrometría de masas de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS)	31
2.8.3. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)	31
2.8.4. Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)	32
2.8.5. Fluorescencia (FL).....	33
2.9. Métodos para la eliminación de metales pesados en el agua	34
2.9.1. Adsorción	36
2.10. El plástico	37
2.10.1. Producción mundial del plástico	38
2.10.2. Polietileno tereftalato (PET).....	40

2.10.3. Producción del plástico en México.....	41
2.10.4. Problemática de los residuos plásticos en el mundo.....	43
2.10.5. Problemática de los residuos plásticos en México	46
2.10.6. Afectaciones ambientales de los residuos plásticos.....	51
2.10.7. Reciclaje Químico.....	55
2.11. Nanotecnología	57
2.11.1. Nanomateriales de carbono	59
2.11.2. Puntos de carbono (CD).....	61
2.11.3. Puntos de carbono como quimiosensores	66
3. JUSTIFICACIÓN	73
3.1. Objetivo General	76
3.2. Objetivos particulares.....	76
3.4 Alcances.....	77
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	78
4.1 Materiales.....	78
4.2 Síntesis de los puntos de carbono (CD)	78
4.3 Caracterización de los puntos de carbono funcionalizados y pruebas de comportamiento	80
4.4 Pruebas de foto-actividad de los CD en fluorescencia para la detección de metales pesados	81
4.4.1 Pruebas de reconocimiento de enlaces metálicos.....	81
4.4.2 Estudios de titulación: FCD frente a iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}	82
4.4.3. Cálculo de límite de detección (LOD).....	82
4.4.4. Método de variación continua mediante gráfica de Job: FCD frente a iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}	83
4.4.5. Rendimiento cuántico	83
4.4.6. Banda Prohibida (Band Gap).....	84
4.5 Desarrollo del nanofiltro basado en puntos de carbono funcionalizados.....	85
4.5.1 Diseño de experimentos para un nanofiltro basado en FCD.....	88

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
5.1 Caracterización de los CDs	93
5.1.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	93
5.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)	94
5.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	96
5.1.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	97
5.1.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	99
5.2. Estudios de fotoluminiscencia	99
5.2.1. Emisión de fluorescencia (PL) y absorción UV-Vis	99
5.2.2. Rendimiento cuántico Φ_{fs}	101
5.3. Banda Prohibida (Band Gap)	102
5.4. Prueba de reconocimiento de iones metálicos	103
5.5. Estudios de titulación FCD frente a iones Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}	106
5.6. Método de variación continua mediante gráfica de Job: FCD frente a iones Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}	110
5.7. Desarrollo de un nanofiltro basado en puntos de carbono funcionalizados.	112
5.8. Diseño experimentos para un nanofiltro basado en FCD	115
5.8.1. Análisis estadístico del diseño experimental para Cu^{2+}	116
5.8.2. Análisis estadístico del diseño experimental para Hg^{2+}	119
5.8.3. Análisis estadístico del diseño experimental para Fe^{3+}	121
6. CONCLUSIONES	125
RECOMENDACIONES	127
ANEXOS	128
REFERENCIAS	131

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1. Reparto del agua sobre la Tierra.....	11
Tabla 2.2. Usos agrupados consuntivos por tipo de fuente, 2019.	14
Tabla 2.3. Impactos de diferentes tipos de contaminantes.	16
Tabla 2.4. Metales pesados en algunas industrias importantes.	18
Tabla 2.5. Concentraciones medias de metales pesados en cuerpos de agua de (OMS, USEPA). .	19
Tabla 2.6. Riesgos a la salud de diferentes metales pesados.	20
Tabla 2.7. Parámetros de concentración de metales pesados en diversas fuentes.	29
Tabla 2.8. Métodos para la eliminación de metales pesados en el agua.....	36
Tabla 2.9. Tiempo de vida útil de cada tipo de plástico.	44
Tabla 2.10. Regulación de productos plásticos en México.	47
Tabla 2.11. Entidades federativas de México con mayor generación de residuos durante el año 2019.....	49
Tabla 2.12. Plásticos identificados en residuos microplásticos y su clasificación de peligrosidad relativa.....	54
Tabla 2.13. Nanomateriales típicos.	58
Tabla 2.14. Carbones funcionales elaborados a partir de residuos orgánicos.	64
Tabla 2.15. Quimiosensores elaborados a partir de residuos plásticos.	65
Tabla 2.16. Enlaces atribuidos a las diferentes frecuencias de una espectroscopia FTIR.	69
Tabla 4. 1. Concentraciones de los metales pesados en agua sintéticamente contaminada.....	85
Tabla 4. 2. Dimensiones de la columna de vidrio y lecho de adsorción.	86
Tabla 4. 3. Factores experimentales del diseño experimental.	89
Tabla 4. 4. Niveles de cada parámetro experimental.....	89
Tabla 4. 5. Combinaciones a los tratamientos de diseño experimental 2^3	90
Tabla 4. 6. Diseño experimental factorial: media fracción 2^{3-1} para el filtro de adsorción de metales pesados.	91
Tabla 5. 1. Picos de difracción para los materiales PCD y FCD.....	96
Tabla 5. 2. Composición elemental de FCD y PCD por EDS.	98
Tabla 5. 3. Rendimiento cuántico de muestras utilizando sulfato de quinina como referencia.	101
Tabla 5. 4. Energía de banda prohibida para CDs obtenidos a partir de diferentes materiales.	103
Tabla 5. 5. Porcentaje de intensidad de fluorescencia de los [FCD] y [FCD + ion metálico].....	104

Tabla 5. 6. Ecuación lineal (I_0/I_f), LOD para Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+}	107
Tabla 5. 7. Porcentaje de detección con respecto a las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021.	110
Tabla 5. 8. Parámetros de hidráulica de filtración para columna de adsorción empacada con FCD.	113
Tabla 5. 9. Filtración de metales pesados en agua sintéticamente contaminada, a través de FCDs como adsorbentes.	115
Tabla 5. 10. Análisis de varianza para la remoción de Cu^{2+}	117
Tabla 5. 11. Factores establecidos para la optimización del sistema con Cu^{2+}	118
Tabla 5. 12. Análisis de varianza para la remoción de Hg^{2+}	120
Tabla 5. 13. Factores establecidos para la optimización del sistema con Hg^{2+}	121
Tabla 5. 14. Análisis de varianza para la remoción de Fe^{3+}	123
Tabla 5. 15. Factores establecidos para la optimización del sistema con Fe^{3+}	123
Tabla 5. 16. Análisis de varianza para modelo de regresión lineal para Fe^{3+}	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Métodos de tratamiento de residuos plásticos.	6
Figura 1. 2. Interacción de los CD con iones metálicos.	8
Figura 2. 1. Tipos de contaminación ambiental.	10
Figura 2. 2. Reparto del agua sobre la Tierra.	12
Figura 2. 3. Fuente predominante para usos consuntivos por municipio, 2019.	13
Figura 2. 4. Volumen total (miles de hm^3) del agua según su uso, 2019.	14
Figura 2. 5. Descargas globales de trazas de metales pesados.	17
Figura 2. 6. Toxicidad en cuerpo humano tras la exposición a metales pesados.	21
Figura 2. 7. Toxicidad del cobre en el cuerpo humano.	22
Figura 2. 8. Interacción del mercurio en el cuerpo humano.	24
Figura 2. 9. Participación porcentual de las Entidades Federativas en el Empleo del Sector Minero 2022.	26
Figura 2. 10. Diagrama esquemático de la espectroscopia de absorción atómica (AAS).	30
Figura 2. 11. Diagrama esquemático del funcionamiento de la espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).	32

Figura 2.12. Diagrama esquemático del fluorómetro.....	33
Figura 2. 13. Relaciones entre los tres componentes de un sistema de adsorción.	36
Figura 2. 14. Producción mundial del plástico 2016-2020.....	39
Figura 2. 15. Estructura química del PET.....	40
Figura 2. 16. Producto interno bruto trimestral, 1994-2021.....	42
Figura 2. 17. Mercado de resinas en México por la ANIPAC, 2020.	43
Figura 2. 18. Generación de residuos plásticos por sector industrial.....	45
Figura 2. 19. Porcentaje de plásticos globales emitidos al océano en 2019.....	46
Figura 2. 20. Composición de los Residuos Sólidos Urbanos Recolectados Valorizables (2020). .	50
Figura 2. 21. Impactos ambientales derivados del plástico.....	52
Figura 2. 22. Usos típicos de la nanotecnología en los diferentes campos ambientales.	59
Figura 2. 23. Diferentes nanomateriales de carbono.....	60
Figura 2. 24. Propiedades de los puntos de carbono.....	62
Figura 2. 25. Principales fuentes del CD, los métodos de síntesis más empleados y algunas aplicaciones relevantes.....	63
Figura 2. 26. Esquema quimiosensor fluorescente.....	67
Figura 2. 27. Ley de Bragg para Difracción de Rayos X.....	69
Figura 2. 28. Diagrama de funcionamiento de microscopio electrónico de barrido.....	70
Figura 2. 29. Diagrama de funcionamiento de microscopio electrónico de transmitancia.....	71
Figura 3. 1. Diagrama de Jablonski.....	75
Figura 3. 2. Metodología para la eliminación de metales pesados en agua sintéticamente contaminada. PL: Fluorescencia; FCD: Puntos de carbono funcionalizados; M+: Iones metálicos; PET: Polietilen tereftalato.....	75
Figura 4. 1. Metodología experimental para la síntesis de los puntos de carbono funcionalizados mediante la ruta 1 y ruta 2.....	79
Figura 4. 2. Metodología para prueba de reconocimiento de enlaces metálicos.....	81
Figura 4. 3. Metodología para la titulación (CD frente a iones metálicos.....	82
Figura 4. 4. Metodología para el método de variación continua mediante gráfica de Job.....	83
Figura 4. 5. Procedimiento experimental de detección de metales tóxicos en agua residual mediante nanofiltro elaborado con puntos de carbono derivados de residuos plásticos.....	87
Figura 4. 6. Esquema de filtración y retro lavado propuesto a mayor escala, por medio de un cartucho de filtración.....	88
Figura 4. 7. Metodología experimental para el diseño de un nanofiltro con FCD.....	92

Figura 5. 1. Espectros de la técnica de FTIR realizada para: (a) PCD; (b) FCD.....	94
Figura 5.2. Perfiles obtenidos a partir de la técnica de XRD para: (a) PCD; (b) FCD.	95
Figura 5.3. Espectro de la técnica de TGA realizada para: (a) PCD; (b) FCD.	96
Figura 5.4. Histograma de tamaño de partícula para el PCD (7.18 μm).	97
Figura 5.5. SEM: (a) FCD; (b) PCD.	98
Figura 5. 6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	99
Figura 5. 7. Ensayo de fotoactividad en: (a) UV-Vis (absorción); (b) Fluorescencia (emisión) a FCD y PCD.	100
Figura 5. 8. Gráfico de Tau para obtener la energía de banda prohibida de los FCD.	102
Figura 5. 9. Espectros de Prueba de unión de metales (MBT) para FCDs (25 mg/ 3 ml); b) Intensidad Fluorescencia máxima para cada ion metálico.	105
Figura 5. 10. Prueba de unión de metales (MBT) a 387 nm para: (a) FCDs (25 mg/ 3 ml) y iones metálicos (10 mM); b) PCDs (25 mg/ 3 ml) y Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} (10 mM).....	106
Figura 5. 11. Espectro de titulación de fluorescencia para FCD (25 mg/3.0 mL) con: (a) Cu^{2+} ; (b) Hg^{2+} ; (c) Fe^{3+}	108
Figura 5. 12. Intensidad máxima de fluorescencia vs concentración de iones metálicos (0 mM - 0.62 mM), la relación lineal entre la intensidad y la concentración dentro del rango de 0-14 μM con: (a) Cu^{2+} ; (b) Hg^{2+} ; (c) Fe^{3+}	109
Figura 5. 13. Relación masa: (a) FCDs vs Cu^{2+} a pH. 7; (b) FCDs vs Hg^{2+} ; (c) FCDs vs Fe^{3+}	111
Figura 5. 14. Nanofiltro empacado con puntos de carbono derivados de residuos plásticos.	112
Figura 5. 15. Gráficos del análisis estadístico para el Cu^{2+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada;(b) Gráfica de efectos principales.	118
Figura 5. 16. Gráficos del análisis estadístico para el Hg^{2+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada;(b) Gráfica de efectos principales.	120
Figura 5. 17. Gráficos del análisis estadístico para el Fe^{3+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada;(b) Gráfica de efectos principales.	122
Figura 5. 18. Gráfico de modelo ajustado para la optimización de la remoción del Fe^{3+}	124

NOMENCLATURA

- **E_g** : Energía de banda prohibida en electronVolts [eV]
- **AAS**: Espectrometría de absorción atómica
- **ABS**: Acrilonitrilo butadieno estireno
- **A_f** : Área del lecho filtrante (m^2)
- **AFS**: Espectrometría de fluorescencia atómica
- **ANIPAC**: Asociación Nacional de Industrias del Plástico
- **A_s** : Absorbancia de la muestra y A_r = absorbancia de la referencia
- **A_T** : Área transversal del cilindro
- **ATG**: Análisis termogravimétrico
- **BN**: Nitruro de boro
- **C_D** : Coeficiente de arrastre
- **CD**: Puntos de carbono
- **CEE**: Efectos de emisión mejorada de reticulación
- **CHEF**: Incremento de la Fluorescencia por Quelación
- **C_i** : concentración inicial del agua sintéticamente contaminada
- **C_M** : concentración final del agua libre de contaminante a la salida del filtro
- **CNF**: Nanofibras de carbono
- **CNT**: Nanotubos de carbono unidimensionales
- **CO**: Monóxido de carbono
- **COVs**: Hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles
- **D**: Diámetro [nm]
- **D_i** : Diámetro interno del tubo
- **D_p** : Diámetro de la partícula
- **e** : porosidad
- **EDS**: Energía dispersiva
- **EPS**: Poliestireno expandido
- **f** : Factor de fricción para flujo laminar
- **FCD**: Puntos de carbono funcionalizados
- **FL**: Fluorescencia
- **FTIR**: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
- **FWHM**: Ancho de línea a media altura
- **GC**: Cromatografía de gases
- **h** : Constante de Plank $6.626 \times 10^{-34} J*s$
- **h_i** : Pérdida de carga a través del lecho
- **HDPE**: Polietileno de Alta Densidad
- **h_L** : Pérdida de carga de la tubería
- **H_L** : Tasa de carga hidráulica
- **h_T** : Pérdida de carga total del sistema
- **ICP-MS**: Espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado
- **I_f** : Intensidad de fluorescencia final
- **INEGI**: Instituto Nacional de Estadística y Geografía
- **K**: Constante relacionada con la forma del grano/cristalito
- **I_o** : Intensidad de fluorescencia inicial
- **L**: longitud
- **LDPE**: Polietileno de Baja Densidad
- **LGEEPA**: Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
- **LOD**: Límite de Detección
- **L_s y L_r** : longitudes de las celdas de absorción
- **M^+** : Ion metal
- **MBT**: Prueba de unión de metales

-
- **m_{cc}** : Pendiente de la curva de calibración
 - **NIR**: Regiones del infrarrojo cercano
 - **NM**: Nanomateriales
 - **NO_x**: Óxidos de nitrógeno
 - **NPs**: Nanopartículas
 - **ns y nr**: Índices de refracción de las soluciones de muestra y de referencia, respectivamente
 - **O₃**: Ozono
 - **OMS**: Organización Mundial de la Salud
 - **PBT**: Tereftalato de polibutileno
 - **PC**: Policarbonato
 - **PCD**: PET carbonizado
 - **PD**: Promedio Diario
 - **PET**: Polietileno tereftalato
 - **PM**: Promedio Mensual
 - **PMMA**: Polimetilmetacrilato
 - **PP**: Polipropileno
 - **PS**: Poliestireno
 - **PUR**: Poliuretano
 - **PVC**: Policloruro de vinilo
 - **Q_f**: Caudal filtrado (m³/min)
 - *r*: radios externos e internos
 - **Re**: Número de Reynolds
 - **Rec**: recirculación del influente
 - **SEM**: Microscopía Electrónica de Barrido
 - **SERS**: Dispersión Raman de superficie mejorada
 - **SN**: Números de muestra seleccionados
 - **SO_x**: Óxidos de azufre
 - **TEM**: Microscopía Electrónica de Transmisión
 - **t_f** : Tiempo de funcionamiento
 - **T_f**: Tiempo de filtrado (s)
 - **T**: Valores idénticos para protección de vida acuática
 - **USEPA**: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
 - **USGS**: Servicio Geológico de los Estados Unidos
 - **v_f** : Velocidades de filtro (m/s)
 - **V_f**: Volumen de filtrado (m³)
 - **V_L**: Volumen de rendimiento
 - **V_p**: Volumen de partícula
 - **XRD**: Difracción de Rayos X
 - **XRF**: Espectrometría de Fluorescencia de rayos X
 - **ΔP_L** : Pérdida de presión
 - **Θ** : Ángulo de Bragg en grados.
 - **λ** : Longitud de onda (nm).
 - **Λ** : Longitud de onda del haz de RX
 - **μ** : Viscosidad del fluido
 - **ρ** : Densidad del fluido
 - **σ** : Desviación estándar de los experimentos por triplicado
 - **Φ_{fr}** : Rendimientos cuánticos de la muestra de referencia
 - **Φ_{fs}** : Rendimientos cuánticos de la muestra
 - **$h\nu$** : Energía correspondiente al fotón incidente
 - **k** : Constante de energía independiente
 - **n** : Naturaleza de transición
 - **ν** : Frecuencia del fotón
 - **α** : Coeficiente de absorción

RESUMEN

Los materiales plásticos como el tereftalato de polietileno (PET) se utilizan generalmente como envases industriales para la conservación de diferentes bienes como medicamentos, alimentos y refrescos. Tiene excelentes propiedades físicas y químicas exhibiendo una alta estabilidad térmica, buena transparencia, flexibilidad, buen carácter aislante, baja conductividad eléctrica e inercia frente a los ácidos, la luz solar y los microorganismos. La acumulación de grandes cantidades de residuos plásticos es un problema ambiental de gran impacto, debido a su alta resistencia a los sistemas bacterianos, acuáticos y a la biodegradación del suelo y la ausencia de una tecnología adecuada para su tratamiento. La formación de puntos de carbono (CD) a partir de residuos plásticos es un tratamiento atractivo y puede atribuirse a los diferentes grados de carbonización.

Así, el presente trabajo trata sobre un sensor ecológico basado en CD para el reconocimiento de iones metálicos, como método alternativo. La transformación (a través del reciclaje) de residuos plásticos en puntos de carbono funcionalizados (FCD) se realizó mediante la carbonización y luego la funcionalización con L-cisteína y o-fenilendiamina por un método hidrotermal. Los FCD fueron caracterizados por medio de seis técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Con dichos métodos se verificó un tamaño promedio de partícula de 4.91 nm y una intensidad de fluorescencia de excitación a 440 nm.

En este estudio, los FCD fueron utilizados como quimiosensores para detectar contaminantes en el agua, tales como los iones metálicos de Cu^{2+} , Fe^{2+} y Hg^{2+} . Los resultados mostraron que, al interactuar el nanomaterial con las especies metálicas, la emisión de fluorescencia disminuyó conforme aumentaba su concentración y era consistente con las gráficas de titulación y de Jobs. Sus límites de detección fueron $0.351 \mu\text{M}$ para Cu^{2+} , $0.077 \mu\text{M}$ para Hg^{2+} y $0.510 \mu\text{M}$ para Fe^{2+} .

Asimismo, se realizó una columna de filtración empacada con un lecho de FCD a escala de laboratorio, el cual fue evaluado para su optimización mediante un diseño experimental 2^{k-1} factorial de media fracción. La masa del lecho FCD, la recirculación y la concentración inicial de los tres metales selectivos (Cu^{2+} , Fe^{2+} y Hg^{2+}) fueron considerados como los factores experimentales independientes. A partir de este análisis, se determinó que el Fe^{3+} fue el ion metálico con mejores porcentajes de remoción (65%-98%), por lo que se demostró que la recirculación es la variable que tiene mayor impacto en la eliminación del contaminante (P-valor < 0.05). Por lo que se puede concluir que este nanofiltro es un método atractivo para el estudio en la detección de iones metálicos y en su tratamiento de remoción en agua residual.

ABSTRACT

Plastic materials like polyethylene terephthalate (PET) are generally used as industrial containers for the preservation of different goods such as medicines, food and soft drinks. It has excellent physical and chemical properties, exhibiting high thermal stability, good transparency, flexibility, good insulating character, low electrical conductivity, and inertness toward acids, sunlight and microorganisms. The accumulation of large amounts of plastic waste is an environmental problem with a great impact, its high resistance to bacterial and aquatic systems and to soil biodegradation, and the lack of adequate technology for its treatment. The formation of carbon spots (CD) from plastic waste is an attractive treatment and can be attributed to different degrees of carbonization.

The present work carried out the transformation (through recycling) of plastic waste into functionalized carbon points (FCD), through carbonization and functionalization with L-cysteine and *o*-phenylenediamine. FCDs were characterized six different techniques X Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM). With these methods, an average particle size of 4.91 nm and an excitation fluorescence intensity at 440 nm were verified.

In this study, CDFs were used as chemosensors to detect contaminants in water, such as Cu^{2+} , Hg^{2+} and Fe^{2+} . The results showed when the nanomaterial interacted with the metallic species, the fluorescence emission quenched as its concentration increased and was consistent with the titration and Jobs plots. Its detection limits were $0.351 \mu\text{M}$ for Cu^{2+} , $0.077 \mu\text{M}$ for Hg^{2+} and $0.510 \mu\text{M}$ for Fe^{3+} .

In addition, a filtration column packed with a FCD bed was made on a laboratory scale, which was evaluated for its optimization by means of a 2^{k-1} half-fraction factorial experimental design. The mass of the FCD bed, the recirculation and the initial concentration of the three selective metals (Cu^{2+} , Hg^{2+} and Fe^{2+}) were considered as the independent experimental factors. From this analysis, it will be extinguished that Fe^{3+} was the metal ion with the best percentages of elimination (65%-98%), so it will be produced that recirculation is the variable that has the greatest impact on the elimination of the contaminant (P - value < 0.05). Therefore, it can be concluded that this nanofilter is an attractive method for the study in the detection of metal ions and their removal treatment in wastewater.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los materiales poliméricos, como el polietileno tereftalato (PET), han sido utilizados como envases industriales para la conservación de medicamentos, alimentos y refrescos, debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, las cuales se caracterizan por su alta estabilidad térmica, transparencia, flexibilidad de diseño, impermeabilidad, buen carácter aislante, y baja conductividad eléctrica e inercia frente a los ácidos, la luz solar y los microorganismos [1, 2]. Los plásticos poliméricos contienen una cadena larga de carbono entre un 62.6% y un 92.2% [3], por ejemplo: el polietileno $(-C_2H_4)_n$, polipropileno $(-C_3H_6)_n$, poliestireno $(-C_8H_8)_n$, cloruro de polivinilo $(-C_2H_3Cl)_n$, entre otros [4, 5]. Estos materiales han sido populares por sus bajos costos de producción y venta, fácil manejo, peso ligero, alta resistencia y larga durabilidad [6-8]. Sin embargo, en las últimas décadas, el incremento de residuos plásticos [9] se ha convertido en un problema grave, debido a su naturaleza no degradable, la cual impacta en el tema de la salud pública y en el desequilibrio ecológico [10-12].

Cuando los plásticos son expuestos a la abrasión mecánica por arena o agua, a cambios de temperatura en el ambiente, la hidrólisis o la foto degradación UV [13], comienzan a descomponerse, causando que su tamaño promedio disminuya, generando la dispersión y el aumento de los microplásticos (partículas <5 mm) y los nano plásticos (<0.1 μ m) en el ambiente. En las últimas décadas, la distribución global de fragmentos de microplásticos ha ocasionado que estos contaminantes se alojen en los ecosistemas y causen efectos preocupantes en su funcionamiento. Por ejemplo, los microplásticos pueden persistir en el subsuelo por más de 100 años, ya que su descomposición disminuye porque reciben poca luz y oxígeno [14]. Sin embargo, en estas condiciones, estos microcontaminantes también interactúan con la fauna del suelo y cambian su entorno biofísico, influyendo en la textura y estructura del suelo. Estas modificaciones ocasionan problemas en el ciclo del agua y el funcionamiento del ecosistema en los sistemas terrestres y en las diversas retroalimentaciones planta-suelo [15].

De acuerdo con algunos estudios científicos como los realizados por Souza Machado, Anderson Abel Kloas, Werner, los macros y los microplásticos han sido encontrados en muestras de agua dulce, estuarios, costeros y marinos. Particularmente, en regiones urbanizadas o encapsuladas en el hielo marino del Ártico, las cuales están lejos de cualquier fuente terrestre y donde el área de la superficie del agua, la profundidad, el viento, las corrientes y la densidad de las partículas son factores que determinan el transporte y destino de las partículas en estos sistemas acuáticos. Asimismo, esta acumulación ha generado que se hayan encontrado importantes cantidades de plástico en nidos,

estómagos de pájaros, peces, crustáceos y otras especies marinas [16]. Por ejemplo, existen casos donde las focas mueren por estrangularse con dichos plásticos [17].

Otro factor de dispersión se deriva del aire, el cual puede ser un medio para transportar artículos de plástico más livianos a diversos cuerpos de agua o a diferentes zonas terrestres. De igual forma, las dioxinas y los furanos, procedentes de los procesos de extracción y polimerización de hidrocarburos, las emisiones de CO₂ por la producción de artículos plásticos, la lluvia ácida, partículas sólidas suspendidas en el aire (metales pesados, microplásticos, nano plásticos), hidrocarburos volátiles que le dan olor característico al plástico, evaporación de ftalatos y los microplásticos son algunos ejemplos de contaminantes que son emitidos al aire derivado del proceso desde la cuna a la muerte de los polímeros y que los anteriores podrían conducir a su deposición en suelos y ambientes acuáticos por acción de los vientos o las lluvias.

Todas estas acciones han tenido repercusiones en la salud humana, pues la exposición tanto de aire, suelo y agua ha generado que las personas se encuentren en contacto con estos contaminantes. Un ejemplo de ello es la ingesta indirecta de microplásticos, los cuales pueden provenir de los alimentos que consumimos, como aves o peces, los cuales tiene acumulación de estos materiales en sus tractos digestivos así como tejidos, también se han encontrado importantes concentraciones de polímeros en la miel o en la sal [16], lo que puede causar consecuencias a la salud, llegando a constituir también una amenaza a organismos terrestres, aéreos y acuáticos.

Como la mayoría de los plásticos no se biodegradan en condiciones ambientales, los científicos y las administraciones públicas tienen la tarea de crear una gestión responsable de los residuos resultantes y el reciclaje de los mismos, y reducir las emisiones de su producción. Recientemente, se han implementado diversas metodologías para su aprovechamiento, las cuales van desde la prevención hasta la incineración con métodos biológicos. A continuación, se enuncian algunos ejemplos de dichas metodologías:

- I. Por reducción. Este método busca minimizar el consumo de materias primas mediante mejoras en el diseño de los productos, las cuales permitan una reducción significativa de la cantidad de residuos generados cuando llegan al final de su ciclo de vida. Sin embargo, es evidente que existe un límite a los avances que se pueden lograr con la reducción de peso, ya que las propiedades mecánicas y el rendimiento de los productos también se ven afectados por esta disminución.
- II. Por reutilizar. La reutilización de productos plásticos es una acción realizada con mayor frecuencia en artículos de envasado, ya que las propiedades de muchos de estos artículos favorecen a que sean utilizados más de una ocasión. Durante los últimos años, los consumidores y las industrias

han sido alentadas para promover la reutilización de bienes y embalajes en lugar de su eliminación. Esta opción se puede aplicar especialmente para envases como botellas, bolsas, etc.

- III. Por reciclaje. Este método permite reintroducir los residuos en el ciclo de consumo, generalmente en aplicaciones secundarias porque, en muchos casos, los productos reciclados son de menor calidad que los vírgenes. El reciclaje debe aplicarse únicamente cuando la cantidad de energía consumida en el proceso de reciclaje sea inferior a la energía requerida para la producción de nuevos materiales. Los plásticos se pueden reciclar utilizando dos enfoques diferentes: reciclado mecánico y de materia prima. En el primer caso, el plástico se recicla como polímeros. Mientras que, en el segundo, los residuos plásticos se transforman en productos químicos o combustibles gaseosos, líquidos y enriquecidos con carbono [18, 19].
- IV. Por recuperación de energía. Cuando el reciclaje de residuos no es factible o no existe un mercado para el producto reciclado, se puede utilizar la incineración para generar energía mediante el calor de combustión de los residuos. Los plásticos son materiales de alto poder calorífico; por lo tanto, los residuos plásticos producen y generan grandes cantidades de energía en las plantas de incineración. Alternativamente, se pueden utilizar centrales eléctricas, hornos industriales, hornos de cemento, etc. [20]. Sin embargo, en México, la incineración del plástico está terminantemente prohibida porque consume mucho O_2 /aire ($14 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), provocando efectos tóxicos y gran impacto en el efecto invernadero en el ambiente [21, 22].

Asimismo, la investigación científica ha proporcionado otros procedimientos para la eliminación de plásticos, los cuales son innovadores y ofrecen soluciones a largo plazo, sin embargo, sus altos costos han limitado el desarrollo de los mismos. Esos métodos incluyen la foto degradación (degradada por la luz), la degradación química, la degradación térmica (degradada por el calor), la irradiación con rayos gamma y la biodegradación (degradada por aditivos biológicos o microorganismos) [23, 24]. En el caso de la biodegradación se ha registrado que más de 400 microorganismos son capaces de degradar el plástico. [24] Tal es el caso de la biodegradación del plástico por gusanos de la harina (las larvas de *Tenebrio molitor* Linnaeus) [25, 26]. Cabe aclarar que, los procesos como la foto degradación, la degradación química, la degradación térmica y la irradiación con rayos gamma causan muchos impactos negativos en la naturaleza, como la acumulación de metales pesados en los ecosistemas y su alteración. Además, esos métodos requieren altos costos y niveles de energía para funcionar. En la figura 1.1 se enlistan los métodos de tratamientos de residuos plásticos.

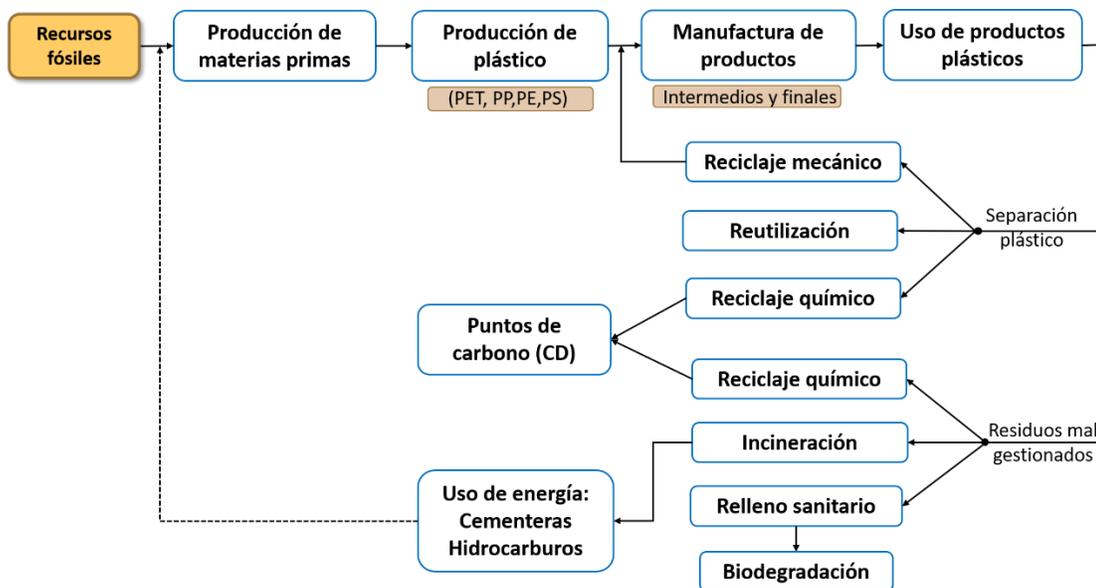


Figura 1. 1. Métodos de tratamiento de residuos plásticos.

Por otro lado, la conversión de residuos de PET en nanomateriales, basados en carbono (nanotubos de carbono, grafeno y puntos de carbono (CD)), se ha vuelto un tema interesante para la nanotecnología [2, 27-31] porque exhiben buenas propiedades ópticas [32]. Los CD (tamaño, < 10 nm) se pueden utilizar como agente de bioimagen, fotocatalizador, sensores y células solares [31, 33-36]. Se ha descubierto que los CD son superiores a las partículas de base metálica, con respecto a la biocompatibilidad y el cuidado del medio ambiente [37, 38]. La estructura de carbono covalente también mejora la estabilidad de los CD [32, 33], ya que contiene carbono, oxígeno y nitrógeno con la mezcla de redes de carbono sp^2/sp^3 . Al funcionalizar los CD correctamente, se puede mejorar su solubilidad en agua [22, 38, 39]. Los quimiosensores se han aplicado ampliamente para la detección de múltiples metales pesados y su sensibilidad se puede mejorar aumentando la relación superficie/volumen, después de considerar un alto grado de funcionalización [40, 41].

La formación de CDs, a partir de los residuos poliméricos, puede atribuirse a los diferentes grados de carbonización [21]; sin embargo, estos estudios son limitados en la literatura. La generación de CD, provenientes de los residuos plásticos, se considera un método ecológico y sus propiedades son similares a los CD obtenidos de las cáscaras de cacahuete [42], jugo de naranja [43], bergamota [44] y raíz de loto [45].

La nanotecnología aplicada a la remediación de agua es el campo con mayor investigación en aplicaciones para la eliminación de contaminantes, por lo que sus estudios se basan principalmente en la elaboración de quimiosensores, ya sean metálicos u orgánicos (puntos de carbono), para la

detección de compuestos orgánicos o metales pesados, debido a sus propiedades de alta fluorescencias [46, 47]. Por tanto, el desarrollo de sensores para el seguimiento de estos metales tóxicos en diferentes matrices, especialmente en agua, es muy importante. Como herramienta analítica, estos nanosensores ofrecen varias ventajas que incluyen alta sensibilidad, selectividad, portabilidad, capacidad de detección *in situ* y rendimiento mejorado de los dispositivos [40]. La interacción de los CD con los metales pesados afecta de manera significativa, gracias a los siguientes factores:

- I. pH. El efecto de los valores de pH se puede entender en términos del cambio en la carga superficial por la protonación-des protonación. A altos valores de pH, la concentración de iones oxhidrilo aumenta en la solución y es capaz de formar hidroxocomplejos, los cuales no sólo aumentan el volumen del catión metálico, sino también disminuyen su carga neta y su afinidad con los CD.
- II. Medio de dispersión. Los metales pesados se caracterizan por la formación de complejos de coordinación con ligandos, que poseen pares de electrones libres en busca de la estabilización de sus orbitales *d*. En este caso, el agua es un excelente ligando, por lo que se da la formación de aquocomplejos con cationes metálicos. A mayor número de ligandos rodeando un catión metálico, mayor será su radio iónico y volumen, convirtiendo al catión en una especie estéricamente imposibilitada para una eficiente interacción con la superficie del CD.
- III. Tipo de metal. De acuerdo con el número de oxidación, además del peso atómico del metal seleccionado, será la interacción que pueda tener con los CD, puesto que, de acuerdo, con el tamaño del catión podrá tener mayor o menor área superficial con respecto al quimiosensor y, con ello, modificar sus propiedades fotoluminiscentes, ya sea que disminuya su intensidad (Turn-off) o aumente la misma (Turn-on). Además, influirá la afinidad que los cationes presenten con los grupos funcionales que tengan los CD. Este fenómeno puede observarse en la figura 1.2, donde se esquematiza los enlaces formados entre los grupos funcionales de la superficie de los puntos de carbono con los iones metálicos.

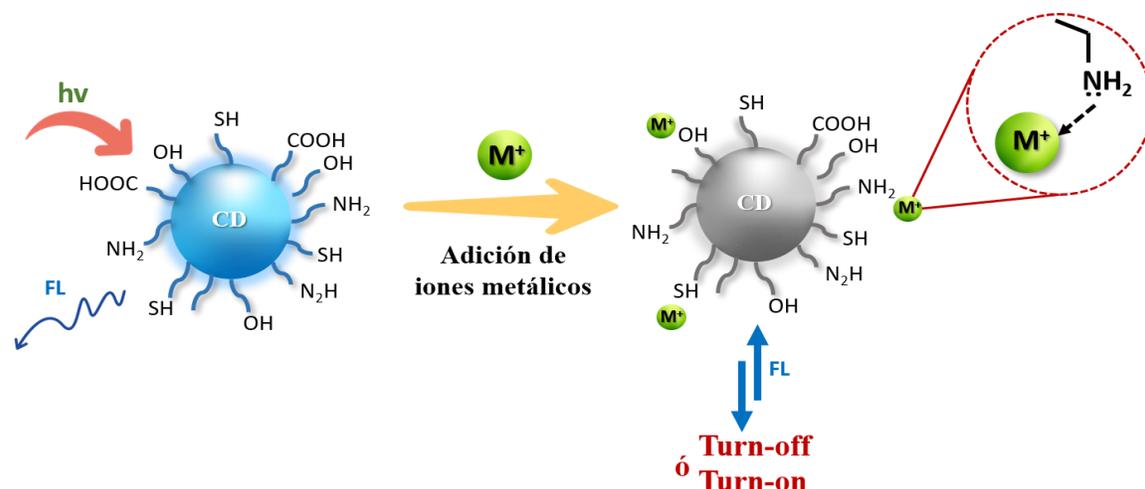


Figura 1. 2. Interacción de los CD con iones metálicos.

Algunos metales pesados, como el Cu, Hg y Fe, son necesarios para determinados procesos biológicos. El problema surge cuando estos elementos se encuentran en concentraciones elevadas para los organismos. La contaminación del agua por metales pesados conlleva graves amenazas para la salud humana y el ambiente, por lo cual dichos efectos han sido estudiados ampliamente por organismos internacionales, como la Organización Mundial de la Salud (OMS).

El control del contenido de estos iones en el agua implica todo un reto; sin embargo, existen varios métodos como la espectrometría de absorción atómica (AAS) [48-50], la espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado; (ICP-MS) [51-53] cromatografía de gases (GC); o el análisis electroquímico, [54] que se emplean para determinar su concentración. Aunque, es importante señalar que estas técnicas suelen consumir mucho tiempo, debido a lo complicado que es preparar la muestra, así como su procesamiento complejo y el costo de la adquisición de los instrumentos de análisis.

El presente trabajo tiene como objetivo obtener puntos de carbono funcionalizados (FCD) a partir de residuos plásticos. Así como conocer sus propiedades estructurales mediante diferentes técnicas como la Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A partir de ello, poder aplicar los FCD en el reconocimiento y la adsorción de metales pesados presentes en muestras de agua contaminada sintéticamente a través de un filtro empacado con un lecho de FCD y mejorar su remoción con la aplicación de un diseño experimental 2^{k-1} factorial.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación ambiental

La contaminación ambiental es la alteración desfavorable del entorno, total o en gran parte como un subproducto de las acciones de los humanos, a través de efectos directos o indirectos como los cambios en los niveles de radiación y energía, así como en la constitución química y física de diferentes organismos [55]. A causa de estos efectos, los problemas como: la degradación de la calidad ambiental, la destrucción del equilibrio ecológico y los daños a la salud pública, se han convertido gradualmente en factores clave que limitan el crecimiento económico sostenible y el desarrollo social [56]. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes y los daños que generen los efluentes ambientales, existen tres tipos de contaminación: del aire, suelo y del agua.

La contaminación del aire es la presencia de sustancias que no forman parte de la composición de la atmósfera, en cantidades lo suficientemente grandes como para producir efectos nocivos sobre animales, plantas y personas. El impacto de mayor intensidad se presenta en las partes del mundo más densamente habitadas, particularmente en los países industrializados. Hay dos tipos diferentes de problemas de contaminación del aire en las zonas urbanas; uno es la liberación de contaminantes primarios (los que se liberan directamente de las fuentes), como el Monóxido de carbono (CO), Óxidos de nitrógeno (NO_x), Óxidos de azufre (SO_x), hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles (COVs). El otro es la formación de contaminantes secundarios (aquellos que se forman a través de reacciones químicas de los contaminantes primarios), tales como Ozono (O₃), Oxidantes fotoquímicos, Sulfatos, Nitratos, entre otros [57].

Por su parte la contaminación del suelo se ha generado principalmente por la liberación de efluentes provenientes de la industria petroquímica, minera y farmacéutica, que tienden a acumularse en las diferentes capas del suelo, ocasionando alteraciones en su pH, conductividad, concentración, en los microorganismos que se encuentran presentes ahí, así como en la flora; afectando directamente a la calidad y productividad de las actividades agrícolas y a su vez a la cadena alimenticia. De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) la contaminación del suelo provoca una reacción en cadena. Altera la biodiversidad del suelo, reduciendo la materia orgánica que contiene y su capacidad para actuar como filtro. Además, se contamina el agua almacenada en el suelo y el agua subterránea, provocando un desequilibrio de sus nutrientes. Entre los contaminantes del suelo más comunes se encuentran los metales pesados, los contaminantes orgánicos persistentes y emergentes, como los productos farmacéuticos y los

destinados al cuidado personal. La contaminación del agua es el resultado de la gestión inadecuada del agua residual doméstica, industrial, agrícola, así como la contaminación en suelo y aire, ésta tiene efectos negativos a la salud humana y los ecosistemas (Figura 2.1).

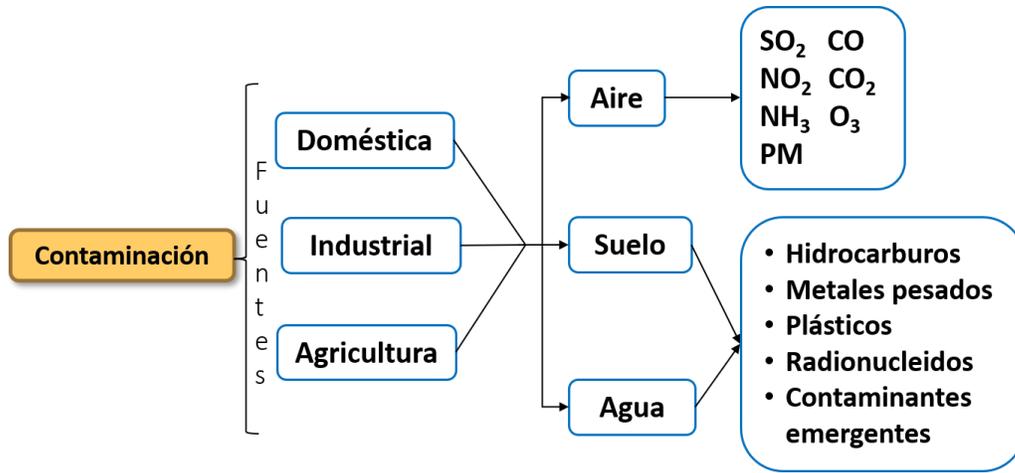


Figura 2. 1. Tipos de contaminación ambiental.

Debido a que la contaminación ambiental es un problema importante en todo el mundo, desde el siglo pasado se han gestionado diferentes estrategias correctivas ante el deterioro de la calidad del aire, agua y suelo, asimismo, se han implementado normas más estrictas y legislaciones para disminuir los impactos ambientales en todo el mundo, y que de esta manera las principales fuentes de generación de contaminantes tengan el compromiso de llevar a cabo sus procesos de forma responsable, incluyendo el control y tratamiento de residuos y emisiones al ambiente.

Desde los años 90, se ha impulsado la implementación del desarrollo sostenible, el cual, ha sido aceptado y apoyado por los gobiernos, la industria y la sociedad como un objetivo necesario para lograr objetivos económicos y medioambientales. Esto significa, proponer un enfoque en la reducción de los materiales y la energía necesaria para los procesos y productos químicos, minimizar o eliminar la dispersión de sustancias químicas nocivas en el ambiente, maximizar el uso de recursos renovables y extender la durabilidad y reciclabilidad de los productos, de una manera que aumente la competitividad industrial [58]. De esta manera, la ciencia y la tecnología juegan un papel importante para el desarrollo de nuevos métodos para el tratamiento de los efluentes generados y emitidos, así como en la remediación ambiental.

2.2 Distribución del agua

La hidrósfera es una de las capas fluidas que envuelve la Tierra, esta capa cubre el 71% de la superficie terrestre. El agua no permanece estacionaria sobre la Tierra, sino que se establece una circulación del agua entre los océanos, la atmósfera y la litofera-biofera de forma permanente. El concepto de ciclo se basa en el permanente movimiento o transferencia de las masas de agua, tanto de un punto del planeta a otro como entre sus diferentes estados (líquido, gaseoso y sólido). Este flujo de agua se produce por dos causas principales: la energía solar y la gravedad [59]. Se calcula que en la Tierra existen aproximadamente 1,385,000,000 km³ de agua [60], de los cuales el océano contiene el 97.5%, el 2.5% restante es agua dulce que es sobre todo inaccesible. Del 2.5% de agua no encontrada en el océano, aproximadamente el 69% está congelada en glaciares y en capas de hielo. Sólo alrededor del 1% del agua dulce en la Tierra está disponible para sostener y apoyar la vida en nuestro planeta [61]. En la tabla 2.1 se muestra la distribución del agua sobre la Tierra, así como en la figura 2.2.

Tabla 2. 1. *Reparto del agua sobre la Tierra.*

Tipo de agua	Por ciento de la cantidad total	Por ciento de la cantidad de agua dulce	Por ciento de la cantidad de agua dulce líquida
Salada (mares y océanos, agua subterránea y lagos)	97.3	-	-
Dulce	2.7	100	-
Hielo (glaciares)	2.08	77.20	-
Líquida	0.62	22.80	100
Agua subterránea y humedad del suelo	-	22.4	98.25
Lagos y pantanos	-	0.35	1.54
Ríos y corrientes	-	0.01	0.04
Atmósfera	-	0.04	0.17

Nota. Adaptado de *Abastecimiento y distribución de agua* (p. 46), Muñoz, Aurelio Hernández, 2008, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.

La renovación natural del recurso se realiza a través del ciclo hidrológico. Por precipitación cae 28% del agua sobre la tierra y el 72 % en el mar. Del agua que cae en la tierra: 7 % se percola a los acuíferos, 8 % va al mar por escurrimientos y, el 13% restante, regresa a la atmósfera por evaporación (de los cuerpos de agua superficiales) y evaporación (evapotranspiración). [60] La mayor parte de los recursos se ubican en Asia y Sudáfrica (13,500 y 12,000 km³ por año, respectivamente) y los montos menores se encuentran en Europa, Australia y Oceanía (2900 y 2400 km³ por año, respectivamente).

Pero las posibilidades de utilizar estos recursos acuáticos están determinadas no solamente por su disponibilidad sino también, y especialmente, por su variabilidad a lo largo del año [62]. Además de las condiciones climáticas, la distribución y la abundancia del agua en el planeta dependen de la geología, el tipo de suelo y la cubierta vegetal. La distribución del agua dulce es desigual entre las regiones naturales y económicas del planeta. Cerca del 75 % de la población humana se concentra en países y regiones donde solo existe el 20 % de las disponibilidades de agua. Por el acelerado deterioro de los recursos hídricos esta situación empeorará en el futuro [62].

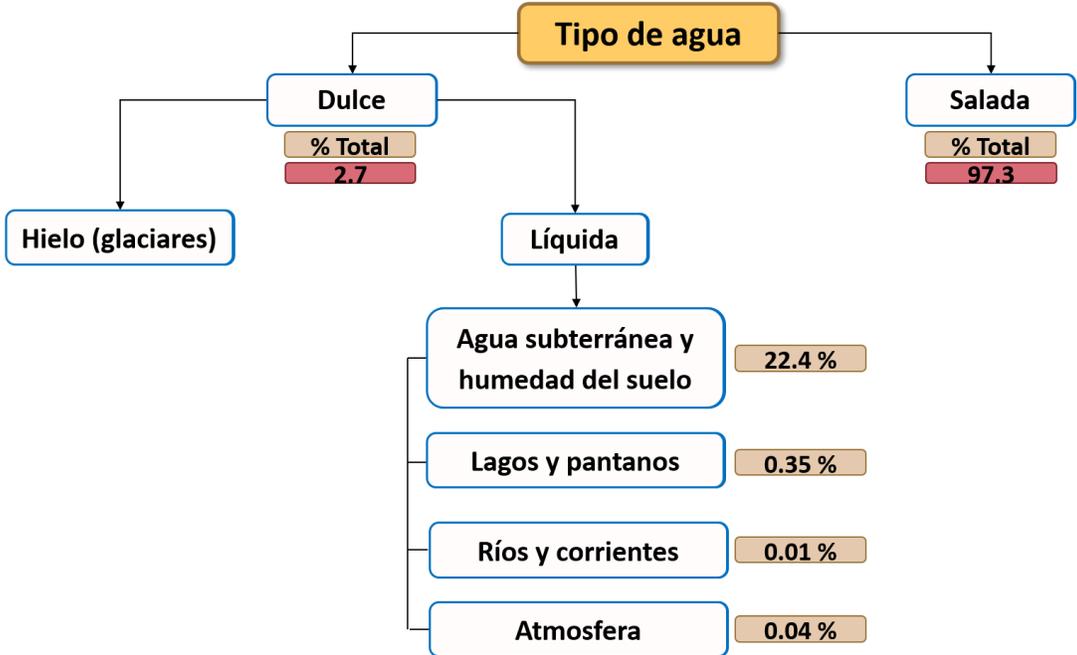


Figura 2. 2. Reparto del agua sobre la Tierra.

Nota. Adaptado de *Abastecimiento y distribución de agua* (p. 46), Muñoz, Aurelio Hernández, 2008, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.

2.3 Distribución de los recursos hídricos en México

Anualmente México recibe aproximadamente 1,449,471 millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. De esta agua, se estima que el 72.1% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 21.4% escurre por los ríos o arroyos, y el 6.4% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta los flujos de salida (exportaciones) y de entrada (importaciones) de agua con los países vecinos, el país anualmente cuenta con 451,585 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable. En el país, el agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios. El 60.9%

del agua utilizada para uso consuntivo proviene de fuentes superficiales (ríos, arroyos y lagos), mientras que el 39.1% restante corresponde a fuentes subterráneas (acuíferos) [63]. En la figura 2.3 se distingue la fuente principal o predominante para los volúmenes concesionados en cada municipio, sea superficial o subterránea [64].

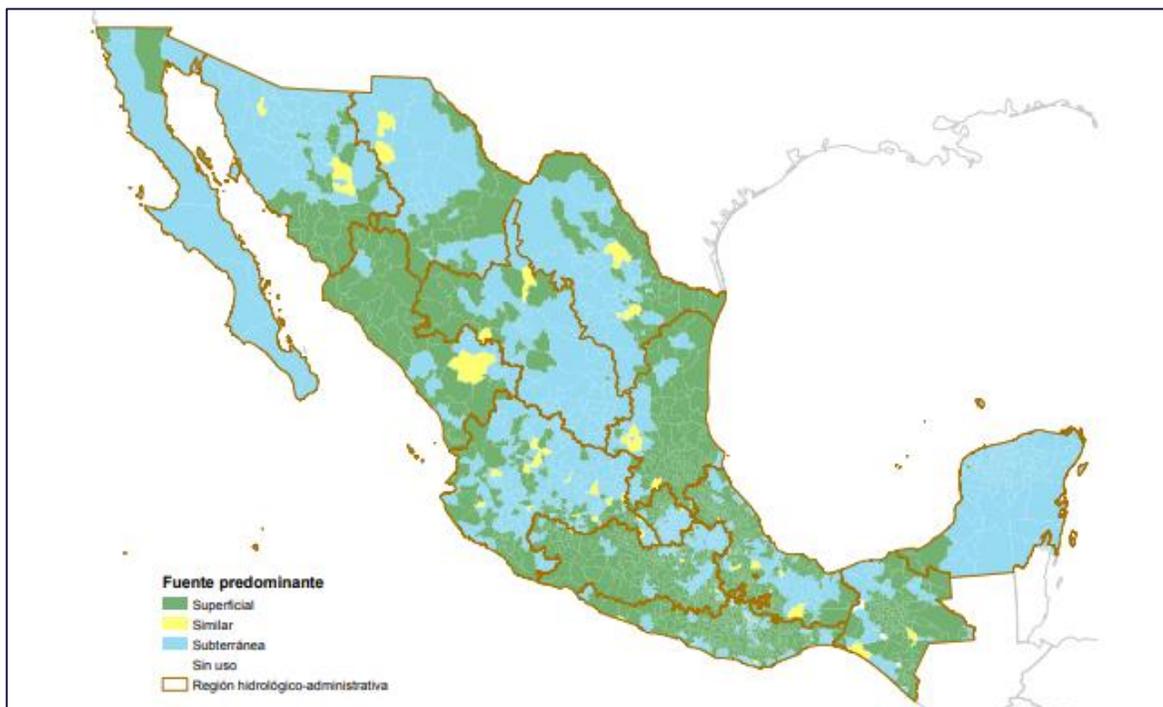


Figura 2. 3. Fuente predominante para usos consuntivos por municipio, 2019.

Nota. Adaptado de “Usos del agua” (p. 62) por CONAGUA, 2019, *Estadísticas del agua en México*.

El agua puede ser empleada para diferentes usos, los cuales pueden clasificarse en consumo humano como bebidas, cocina y procesamiento de alimentos, en limpieza personal, cultivo de vida acuática, agricultura, industria, uso municipal como el riego de jardines, lavado de coches, fuentes de ornato, lavado de calles e instalaciones públicas. En la tabla 2.2 se presentan los usos de consumo del agua de acuerdo al tipo de fuente [64]. En la figura 2.4 se demuestra que el uso de agua en el sector agrícola es el que mayor volumen utiliza con 67.26 miles de hm³.

Tabla 2.2. Usos agrupados consuntivos por tipo de fuente, 2019.

Uso agrupado	Origen		Volumen total (miles de hm ³)	Porcentaje de extracción
	Superficial de extracción (miles de hm ³)	Subterráneo (miles de hm ³)		
Agrícola	42.62	24.64	67.26	75.7
Abastecimiento público	5.67	7.42	13.09	14.7
Industria abastecida	2.01	2.32	4.34	4.9
Energía eléctrica excluyendo hidroelectricidad	3.70	0.45	4.15	4.7
Total	54.00	34.84	88.84	100.0

Nota. Adaptado de “Usos del agua” (p. 60) por CONAGUA, 2019, *Estadísticas del agua en México*.

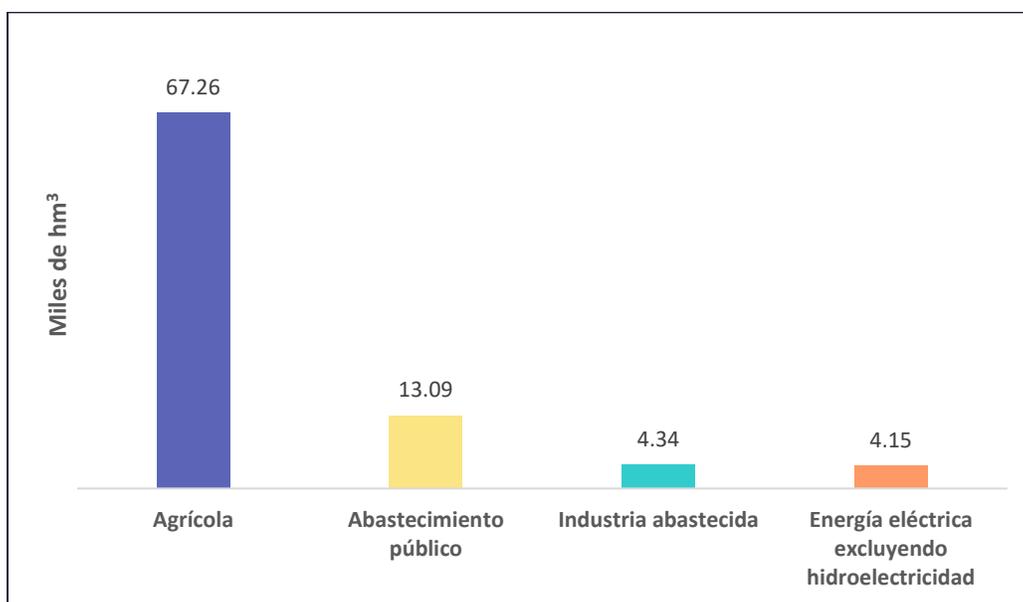


Figura 2. 4. Volumen total (miles de hm³) del agua según su uso, 2019.

Nota. Adaptado de “Usos del agua” (p. 60) por CONAGUA, 2019, *Estadísticas del agua en México*.

2.4 Contaminación del agua

El agua es un requisito básico para los humanos y la vida silvestre. La disponibilidad del agua potable es crítica para mantener una vida saludable. Sin embargo, mientras la demanda mundial de agua

aumenta anualmente, varias formas de contaminación han comprometido potencialmente a las fuentes de agua [65]. Se espera que la población mundial aumente a 9 mil millones para el año 2050, así como el crecimiento industrial continuo en todo el mundo, por lo que el abastecimiento del agua para ese estimado se verá comprometida, ya que es un recurso natural estratégico a nivel mundial por su impacto en el ambiente, la sociedad, la salud, los alimentos, la energía y la economía.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que el agua está contaminada cuando su composición o estado natural se ven modificados de tal modo que pierde las condiciones aptas para los usos a los que estaba destinada. El agua contaminada presenta alteraciones físicas (temperatura, color, densidad, suspensiones, radiactividad, etc.), químicas (sustancias disueltas, composición, etc.) o biológicas, por lo que no puede cumplir sus funciones ecológicas. La contaminación del agua puede ser de origen natural o de origen antropogénico. Las fuentes antropogénicas como los efluentes industriales no tratados, la disposición inadecuada de los desechos domésticos y las escorrentías agrícolas son los principales factores que contribuyen a la contaminación del agua [66]. La actividad industrial tiene un mayor impacto en la calidad del agua. A nivel mundial alrededor del 19% del agua extraída se emplea en la industria, ya que el agua se utiliza para diversos fines como el procesado, la refrigeración, transporte, como disolvente, etc. Industrias como la petroquímica, que genera agua con cianuros, grasas, fenoles, sólidos, tóxicos diversos y álcalis; las industrias metalúrgicas, que generan vertidos similares a los de la industria petrolífera, además de agua caliente; las industrias papeleras, textil y de curtidos, que generan residuos químicos orgánicos, sólidos, detergentes y sustancias tóxicas, y las industrias químicas, mineras y farmacéuticas, que vierten metales pesados, material químico tóxico y biológico.

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos orgánicos o inorgánicos, principalmente por los daños a la salud de los humanos, los efectos negativos a la flora y fauna, en la tabla 2.3 se describen diferentes impactos para algunos tipos de contaminantes [67]. Dado que los contaminantes del agua pueden provenir de una variedad de fuentes, es importante tener marcadores de contaminación del agua que sean indicativos de las mismas. Algunos herbicidas pueden servir como marcadores de la escorrentía agrícola. Tradicionalmente se usan las bacterias fecales coliformes provenientes de fuentes domésticas, como marcadores de contaminación microbiana o viral. Potencialmente, los metabolitos humanos endógenos, así como los constituyentes de los alimentos, los productos farmacéuticos y los productos de cuidado personal pueden indicar la entrada de contaminación desde fuentes del alcantarillado [67].

Tabla 2.3. *Impactos de diferentes tipos de contaminantes.*

Tipo de contaminante	Impacto
Metales pesados	Salud humana, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionucleidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos Trazas	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Alteraciones en los sistemas inmunológico, reproductivo y endocrino
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Patógenos	Efectos en la salud humana
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación del paisaje
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual

Nota. Adaptado de *Introducción a la química ambiental* (p. 11), Manahan, Stanley E, 2006, Reverté.

2.5. Metales pesados

De acuerdo con la tabla periódica, los metales pesados son considerados como elementos químicos de alta densidad (mayor a 4 g/cm^3) [68]. Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63.5 y 200.6 g/mol [69]. Algunos de estos elementos son Aluminio (Al), Berilio (Be), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plomo (Pb), entre otros [70]. Los metales son componentes naturales de la corteza terrestre. Tienen un papel importante en los organismos al ser parte fundamental de sus funciones bioquímicas y fisiológicas [71]. Algunos son oligoelementos imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos de los seres vivos, como, por ejemplo, el cobre, manganeso o zinc, que son esenciales en el metabolismo de los

mamíferos, además de ser micronutrientes esenciales para el metabolismo de las plantas [72]. Pueden actuar también como elementos tóxicos, tanto para los seres humanos como para los ecosistemas, según las vías de exposición, la dosis absorbida y la naturaleza química del metal.

Los orígenes de las altas acumulaciones de los metales pesados, pueden provenir del ecosistema, esto, principalmente a las condiciones físicas como emisiones de radón, erupciones volcánicas, terremotos, inundaciones, vaporizaciones, tormentas, lixiviación en ríos, lagos y agua subterránea [73]. Existen, sin embargo, otros procesos de origen antropogénico, como las actividades industriales, agrícolas, mineras y ganaderas, la galvanoplastia, los plásticos y la extracción de pigmentos o las emisiones de los automóviles, que son también fuentes de metales pesados [74-77]. La Tabla 2.4 también enlista diferentes especies metálicas y su aplicación en la industria [78]. Las descargas globales de algunos metales tóxicos de uso común en el agua se muestran en la figura 2.2 [78]. El zinc es el elemento metálico con mayor cantidad de toneladas métricas al año (226,000), seguido del Cromo (142,000), el plomo (138,000), el mercurio es el que se encuentra en una menor cantidad (4,600). Sin embargo, el que se encuentre algún metal pesado en menor concentración o cantidad no es indicativo de que sea menos contaminante o que sus repercusiones sean mínimas. Estos mismos valores se ven representados en la figura 2.5.

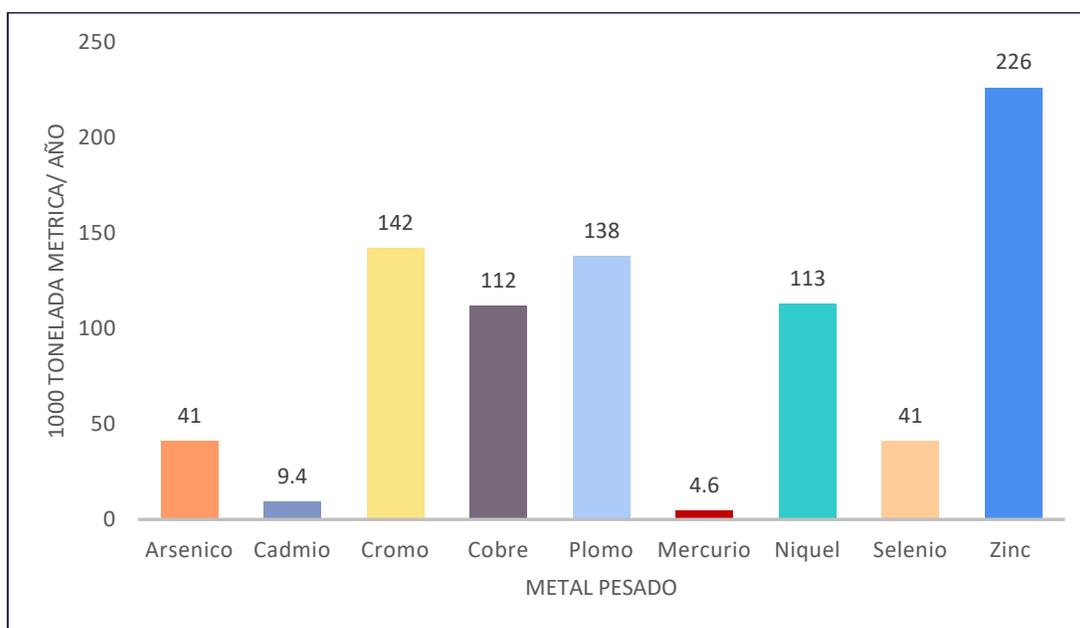


Figura 2. 5. Descargas globales de trazas de metales pesados.

Nota. Adaptado de *A guide to the economic removal of metals from aqueous solutions* (p. 10), Sharma, Yogesh C., 2012, John Wiley & Sons.

Tabla 2.4. Metales pesados en algunas industrias importantes.

Industria/ Fuente	Al	Zn	As	Sn	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni
Automotriz		X		X	X	X		X			X	X
Refinación de petróleo		X	X			X	X	X			X	X
Textil		X				X	X		X		X	X
Acero						X						
Químicos orgánicos		X	X		X	X		X			X	X
Pulpa y papel	X	X	X	X	X	X		X	X		X	
Productos químicos inorgánicos	X	X	X		X	X		X	X		X	
Fertilizantes	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Curtido y acabado de pieles		X			X	X	X	X			X	X
Planta de energía de acero		X				X			X			
Minería			X		X		X			X	X	
Drenaje ácido minero	X	X					X	X		X		
Recubrimiento de metales		X			X	X	X					
Vidrio			X		X						X	
Carbón y gasolina								X			X	

Nota. Adaptado de *A guide to the economic removal of metals from aqueous solutions* (p. 9), Sharma, Yogesh C., 2012, John Wiley & Sons.

Tal como se enlista en la tabla 2.5, las concentraciones medias ($\mu\text{g/L}$) de metales pesados en cada continente se compararon con las concentraciones umbral de metales pesados en el agua según los estándares de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). Debido a la falta de una referencia para Co en los estándares de la OMS, y Ni y Co en los estándares de la USEPA, estos dos metales pesados fueron excluidos de la comparación. En conjunto, las concentraciones de metales pesados fueron más altas en África, Asia y América del Sur, y más bajas en Europa y América del Norte. Por ejemplo, el orden decreciente de la concentración media de Cr fue América del Sur > África > Asia > Europa > América del Norte. Entre los 12 metales pesados, Pb y Al estuvieron presentes en concentraciones que excedieron los

umbrales estándar de la OMS y la USEPA en América del Norte, y Cd, Zn, Ni, Al, Mn y As excedieron los umbrales estándar en Europa. Sin embargo, 10 metales pesados estaban presentes en concentraciones superiores a los valores umbral de ambos estándares en América del Sur, Asia y África, respectivamente.

Tabla 2.5. Concentraciones medias de metales pesados en cuerpos de agua de (OMS, USEPA).

Metal	África		Asia		Europa		Norte América		Sudamérica		Estándares	
	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	Mean ± S.E.	SN	OMS	USEPA
Cd	45.04 ± 14.99	33	17.75 ± 3.96	129	5.69 ± 5.05	18	1.12 ± 0.85	5	63.54 ± 35.81	4	3	5
Pb	83.82 ± 22.50	36	97.70 ± 17.35	153	14.31 ± 3.58	16	163.28 ± 163.28	5	332.93 ± 196.14	6	10	15
Cr	388.77 ± 170.20	14	383.93 ± 240.44	102	13.61 ± 3.77	11	5.42 ± 3.80	3	903.78 ± 894.61	3	50	100
Hg	528.50 ± 488.70	5	4.17 ± 1.60	31	0.15 ± 0.12	3	1.00	1	40.00	1	1	2
Zn	1169.00 ± 680.68	42	889.57 ± 448.85	122	1338.99 ± 979.86	19	86.94 ± 48.51	7	680.49 ± 608.37	5	1000	1000
Cu	190.79 ± 67.22	37	345.85 ± 246.43	113	14.63 ± 2.75	18	15.90 ± 9.75	6	142.64 ± 70.62	6	2000	1300
Ni	131.69 ± 85.61	15	54.84 ± 18.52	89	137.47 ± 51.39	12	10.93 ± 6.04	5	33.55 ± 22.47	3	20	-
Al	945.48 ± 613.26	4	3130.88 ± 1868.09	5	569.75 ± 409.05	6	223.38 ± 109.73	3	-	-	200	200
Mn	483.54 ± 176.85	21	967.77 ± 533.27	42	257.89 ± 76.87	4	57.26 ± 44.83	6	89.36 ± 63.15	3	100	50
Fe	2012.82 ± 474.69	31	3152.78 ± 2375.54	26	243.75 ± 126.21	4	274.06 ± 467.54	7	1203.89 ± 1561.26	3	300	300
As	33.46 ± 13.35	5	178.30 ± 112.25	60	18.54 ± 4.60	12	0.33	1	-	-	10	10
Co	12.60 ± 10.31	8	28.83 ± 17.59	12	0.36 ± 0.01	2	0.17	1	6.78 ± 2.12	2	-	-

Nota. Concentraciones totales de metales pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) y números de muestra seleccionados (SN) de cuerpos de agua de ríos y lagos globales en los cinco continentes y estándares para concentraciones de metales pesados en el agua según los estándares de la OMS y la USEPA.

Debido al carácter acumulativo y de permanencia de dichos elementos, éstos se encuentran no sólo en los diversos compartimentos ambientales (aire, agua, suelos, flora y fauna), sino que también se

detectan en el organismo humano [79]. Los metales pesados como mercurio (Hg), arsénico (As) y plomo (Pb) son altamente tóxicos y cancerígenos incluso a nivel de trazas. Pueden afectar el sistema nervioso (Hg^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+}); riñones o hígado (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) [80]; piel, huesos y dientes (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+}) y ocasionar enfermedades como, cáncer y problemas cardiovasculares (Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+}) [81]. Este tipo de contaminantes pueden afectar la salud humana a través de varias rutas de exposición. Hay tres vías principales: inhalación, dieta y contacto dérmico o a través del manejo manual de contaminantes. En tabla 2.6 se muestran otros riesgos toxicológicos peligrosos para la salud humana provenientes de diversas aplicaciones [73, 82].

Tabla 2.6. Riesgos a la salud de diferentes metales pesados.

Metal	Aplicación	Riesgo para la salud
Cr	Bronceado, pinturas pigmento, fungicidas	Cáncer, nefritis, ulceración y pérdida de cabello.
Hg	Cloruros de vinilo de carbón, baterías eléctricas, termómetros	Enfermedad autoinmune, depresión, somnolencia, fatiga, pérdida de cabello, insomnio, pérdida de memoria, inquietud, alteración de visión, temblores, ataques de temperamento, daño cerebral, pulmón e insuficiencia renal.
Pb	Plástico, pintura, tubería, baterías, gasolina.	Neurotóxico y riesgo de enfermedad cardiovascular.
Cd	Fertilizante, plástico, pigmentos	Carcinogénico, mutagénico, disruptor endocrino, riñón dañado, daño pulmonar y huesos frágiles, afectan el calcio regulación en sistemas biológicos.
Zn	Fertilizante	Mareos, fatiga, vómitos, daño renal y calambres.
Co	Vitamina B12, conservante de madera	Diarrea, presión arterial baja y parálisis.
Se	Carbón, azufre	La exposición alimentaria de alrededor de 300 μg / día afecta el sistema endocrino, función, hepatotoxicidad, trastornos gastrointestinales, daño de la hígado, riñón, bazo y nerviosismo.
Ni	Galvanoplastia	Cáncer de pulmón, enfermedades alérgicas como picazón, inmunotóxico, neurotóxico, teratogénico, cancerígeno, genotóxico y mutagénico, afecta la fertilidad y la caída del cabello.
Cu	Electrónica, conservante de la madera, arquitectura.	Daño cerebral y renal, niveles elevados resultan en hígado cirrosis, anemia crónica, irritación estomacal e intestinal.
As	Plaguicidas, productos de madera tratada, herbicidas.	Afecta procesos celulares esenciales como el oxidativo, fosforilación y síntesis de ATP, arsenicosis, carcinógeno y cáncer.

La bioacumulación de estos metales pesados conduce a una diversidad de efectos tóxicos en una variedad de tejidos y órganos del cuerpo. Los metales pesados interrumpen eventos celulares que incluyen el crecimiento, la proliferación, la diferenciación, los procesos de reparación de daños y la apoptosis. La comparación de los mecanismos de acción revela vías similares para que estos metales induzcan toxicidad, incluida la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), el debilitamiento de la defensa antioxidante, inactivación enzimática y estrés oxidativo. Algunos metales tóxicos causan inestabilidad genómica, lo que significa que los defectos en la reparación del ADN tras la inducción del estrés oxidativo y el daño del ADN por los tres metales se han considerado como la causa de su carcinogenicidad. Así como también daños en el sistema nervioso, hígado, riñones, piel, además la toxicidad de los metales pesados repercute en el incremento de la infertilidad (Figura 2.6).

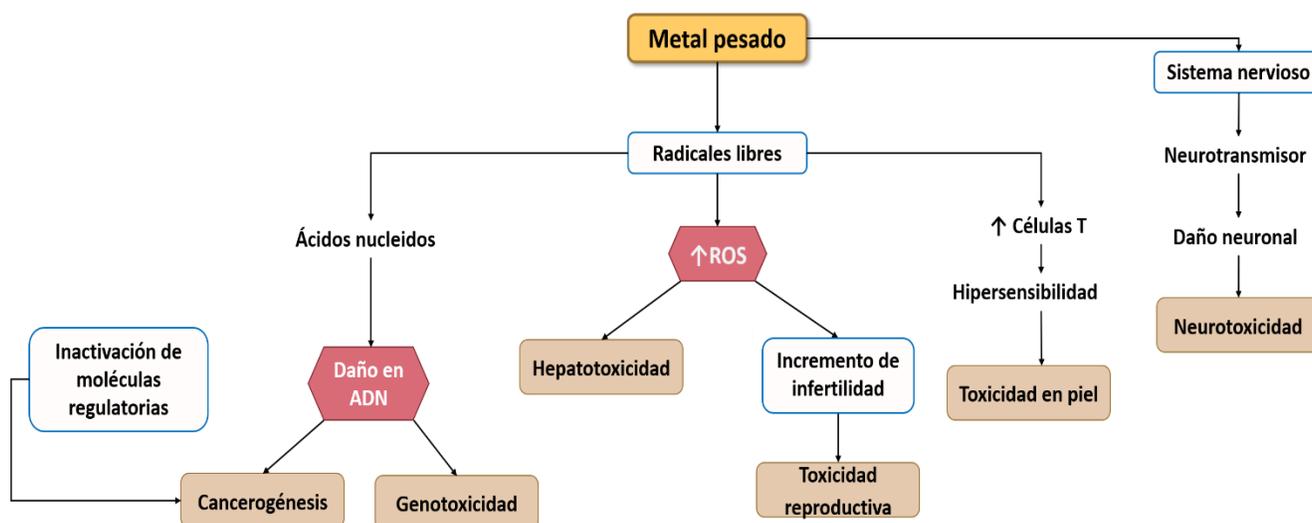


Figura 2. 6. Toxicidad en cuerpo humano tras la exposición a metales pesados.

2.5.1. Cobre

El cobre es un metal que se presenta en la naturaleza en forma de minerales de sulfuro y óxido, minerales de sal y como cobre nativo. Es el segundo metal no ferroso más utilizado en la industria [83]. Según el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), la extracción mundial anual de cobre en 2019 fue de aproximadamente 20 millones de toneladas. La mayor capacidad minera anual se registró en Chile (5.6 millones de toneladas), Perú (2.4 millones de toneladas) y China (1.6 millones de toneladas) [84]. Actualmente, el 80% de la producción mundial total de cobre se extrae de minerales sulfurados en procesos pirometalúrgicos, y el resto se obtiene de minerales oxidados en hidrometalurgia [83].

El cobre es uno de los metales pesados más utilizados, se emplea principalmente en las industrias eléctrica, automotriz y de galvanoplastia. El cobre desempeña una función importante en el metabolismo de los sistemas vivos. Es un oligoelemento esencial necesario para el cuerpo humano y es un micronutriente bien conocido para plantas y animales. Sin embargo, un aumento de la concentración de cobre en el cuerpo conduce a problemas toxicológicos graves, como náuseas, vómitos, calambres estomacales, malestar gastrointestinal, calambres, convulsiones, diarrea, ictericia, por lo que es necesario controlar su concentración en la flora y mundo animal.

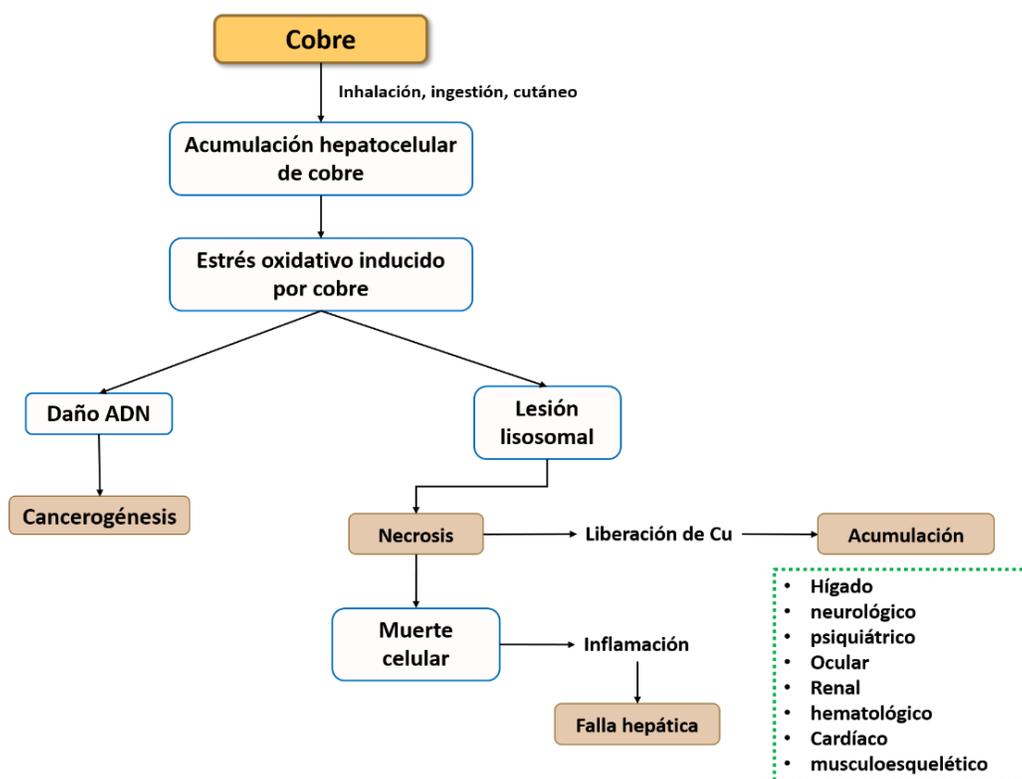


Figura 2. 7. Toxicidad del cobre en el cuerpo humano.

Nota. Adaptado de *Copper Homeostasis and Pathology of Copper-induced Injury*, por Medscape, 2012, (https://www.medscape.com/viewarticle/756588_3).

La presencia de iones de Cu^{2+} causa serias preocupaciones toxicológicas; generalmente se sabe que se deposita en el cerebro, la piel, el hígado, el páncreas y el miocardio. La toxicidad del cobre es un contribuyente muy ignorado de muchos problemas de salud, como la anorexia, la fatiga, el síndrome premenstrual, la depresión, la ansiedad, las migrañas, las alergias, la hiperactividad infantil y los trastornos del aprendizaje [85]. Una cantidad de una sal de cobre que se calcula que es tóxica para los animales es de 30 mg/kg [86]. El envenenamiento crónico por cobre no ocurre con

frecuencia en humanos, debido a los sistemas de transporte en el cuerpo humano que regulan la adsorción y facilitan la excreción de cobre [87]. Las rutas de exposición y toxicidad del cobre se ilustran en la figura 2.7.

2.5.2. Mercurio

El mercurio es un metal de naturaleza altamente tóxica y representa solo alrededor de 0.08 ppm en la corteza terrestre. Las pautas recomendadas para la exposición crónica de Hg total en suelo agrícola y agua potable son 6.6 mg/kg [88] y 1.0 mg/L [89] respectivamente. El Hg se encuentra principalmente en los depósitos de mineral de cinabrio y contribuye a la atmósfera tanto de forma natural como antropológica. India y China son los mayores emisores de Hg debido a la quema de carbón para la generación de energía, (el cual contiene Hg) [90]. Los incendios forestales, los combustibles fósiles (carbón y petróleo), el cinabrio (mineral) y los volcanes son las fuentes naturales de Hg. Por otro lado, el establecimiento de nuevas industrias como la pulpa, el papel y la minería se encuentran entre las principales fuentes antropogénicas que contribuyen al aumento de los niveles de Hg.

Debido a su alta toxicidad y tendencia a la bioacumulación en la cadena alimentaria, el Hg se considera como el elemento con mayores porcentajes de investigaciones en los últimos años. En la figura 2.8 se ilustra la cinética del mercurio inorgánico. Debido a que el Hg elemental es muy soluble en lípidos, su difusión a través de los pulmones y su disolución en los lípidos sanguíneos es rápida. El hecho de que no esté cargado con un peso y tamaño molecular intermedio podría ser otra razón por la que pasa fácilmente del aire a la sangre [91], este metal se distribuye por todo el cuerpo y atraviesa fácilmente la placenta y la barrera hematoencefálica, donde el Hg elemental se oxida a Hg mercúrico. A través de la sangre y la orina se puede determinar la concentración de mercurio en los órganos del cuerpo.

El mercurio se considera el elemento más peligroso, siendo los bebés y los niños pequeños muy sensibles a este metal. En mujeres embarazadas, puede pasar de la madre al feto en desarrollo y puede transferirse a través de la leche materna a los bebés. Sus efectos agudos para la salud son dolor de cabeza, dolor de pecho, baja visión, tos, irritación de los ojos, náuseas, dolor de garganta, vómitos, presión arterial alta y aumento del ritmo cardíaco. Sus efectos crónicos en la salud son ansiedad, fatiga, temblores, irritabilidad, poca capacidad para recordar, pérdida de apetito y problemas para dormir [91].

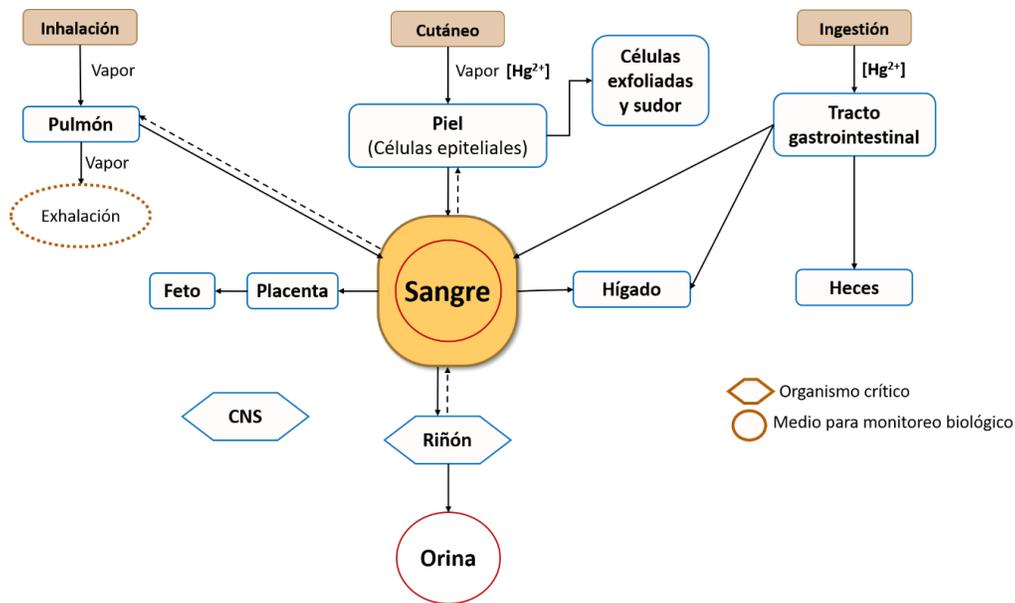


Figura 2. 8. Interacción del mercurio en el cuerpo humano.

Nota. Adaptado de “Toxicological effects of methylmercury”, por *National Research Council*, 2000.

2.5.3. Hierro

El hierro, como metal de transición, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, algunos de los cuales han sido utilizados por la humanidad desde tiempos muy lejanos. Estos compuestos se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos con o sin agua de hidratación y en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas también bastante variadas, como aislantes, semi-conductores y conductores; antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferrimagnéticas; todo ello asociado a las diferentes formas de cristalización, que incluyen el amorfismo de la limonita y el hexagonal desordenado de la ferroxihíta, como también el ordenamiento ortorrómbico de goethita y lepidocroxita y el sistema cúbico de espinela invertida que caracteriza a la magnetita y la maghemita [92].

La fuente de contaminación por hierro en el agua natural puede ser por vertimientos industriales, principalmente de la extracción de minerales, sales solubles del suelo, así como por la corrosión de las tuberías de hierro. El hierro puede encontrarse en el agua en tres posibles formas: disuelto, en partículas y coloidal. La prevalencia de una forma u otra dependerá del pH del agua, la temperatura y el potencial redox [93]. El agua con mayor carga orgánica contiene mayor cantidad de hierro produciéndose asociaciones y complejos químicos. Los compuestos de hierro son rojos corrosivos que tiñen y provocan el bloqueo de bombas, tuberías y sistemas de recirculación y daños

severos en instalaciones domiciliarias. Por lo tanto, se requerirá más energía para bombear agua a través de los tubos obstruidos, esto aumenta los costos de la energía y el agua.

El exceso de hierro en el organismo puede provocar hemosiderosis (un aumento de hierro en el tejido sin alteraciones de su estructura o función), o hemocromatosis (en la cual se daña el tejido). La absorción excesiva de hierro ingerido puede ocurrir en dos situaciones; cuando existe una anomalía en el mecanismo de control de la absorción intestinal de hierro y se absorbe más de lo que el organismo requiere (hemocromatosis) y cuando un individuo normal tiene una ingesta de hierro tan grande que sobrepasa el sistema de regulación de la absorción (hemosiderosis) [94].

2.6. Contaminación del agua por metales pesados en México

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano [95, 96]. Principalmente este aumento en la concentración de dichos contaminantes se debe a las diferentes actividades como lo son la consecuencia de derrames y fugas de combustibles (petróleo y derivados), el uso excesivo de agroquímicos, así como el inadecuado manejo y disposición de sus envases, ha sido un problema generalizado en México. Así como los ligados a actividades mineras, en sus etapas de extracción como en las de procesamiento de los materiales obtenidos (INEGI-SEMARNAP, 1997). La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas, la industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo [97].

Debido al desarrollo y modernización en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como a la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado por décadas una gran cantidad de residuos y sitios contaminados a lo largo de todo el país, causando impactos importantes en las personas que viven en las comunidades aledañas, por el uso irracional de recursos-naturales como el agua, así como los malos planes de manejo de sus residuos. La producción minera en México, se concentra en doce entidades: Chihuahua, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Jalisco, tal como se ilustra en la figura 2.9 [98].

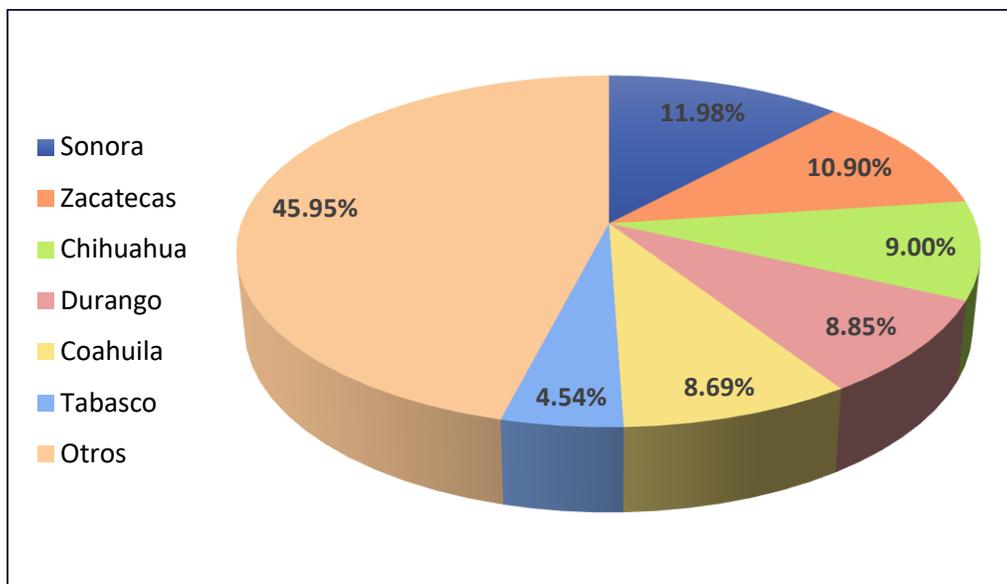


Figura 2. 9. Participación porcentual de las Entidades Federativas en el Empleo del Sector Minero 2022.

Nota. Adaptado de “prontuario estadístico de la minería enero-marzo”, por Unidad de Coordinación de Actividades Extractivas, 2022, *Secretaría de Economía*

2.6.1 Producción nacional de cobre

México produjo 732 mil 863 toneladas de cobre en 2020 de acuerdo con las cifras del INEGI; sufrió un decremento la producción de 4.6 % comparado contra las 768 mil 542 toneladas del año 2019. A nivel nacional, los cinco mayores productores de cobre mantuvieron sus posiciones este 2020. Sonora se mantuvo como el mayor productor de cobre en el país, al concentrar el 81.1 % nacional, Zacatecas se mantuvo en el segundo lugar con una participación de 8.3 %, San Luis Potosí se ubicó en el tercer puesto con una participación de 4.0 %, Chihuahua en cuarto lugar con una producción de 2.6 % y en quinta posición Baja California Sur con una aportación del 2.3 % [98].

2.6.2. Producción nacional de hierro

De acuerdo con datos del INEGI, en 2020 se reportó una producción de mineral de hierro de 9.38 millones de toneladas, lo que representó una caída de 18.9 % respecto de 2019. El principal productor fue el estado de Michoacán con 32.0 % de participación nacional, seguido de Colima con 25.5 % de participación total. El principal decremento en la participación se observó en el estado de Coahuila, reduciendo su participación en 15 puntos porcentuales respecto del mismo período del año anterior con una participación de 20.2 % [98]. En 2020, cifras obtenidas del INEGI reportaron una producción

de pellet de mineral de hierro de 5.86 millones de toneladas, 17.9 % menor respecto a 2019. Los principales estados productores fueron Colima, con 61.0 % de participación de la producción total, así como Coahuila y Michoacán, quienes contribuyeron con 21.7 % y 17.3 %, respectivamente. El principal descenso de producción se dio en Coahuila, quien redujo su producción en 47.0 % respecto del período anterior [98].

Se han realizado diversos estudios para conocer la calidad del agua en distintas fuentes de este recurso en todo el país, por ejemplo Zarazúa et al. durante el año 2013 realizaron estudios para conocer las concentraciones de los metales pesados en el agua del río Lerma, Estado de México [99], lo que se obtuvo fue una concentración del hierro nueve veces mayor que los límites máximos permisibles (1.0 mg/L, para agua dulce) establecidos en los Criterios Ecológicos para la protección de la vida acuática (SEDUE 1989).

En agosto de 2014, en la mina Buenavista del Cobre, ubicada en Cananea, Sonora, ocurrió un derrame de sulfato de cobre acidulado en el río Sonora. El derrame dio lugar a un desastre socioambiental que afectó a los habitantes y a los ecosistemas de la cuenca del río. A partir de este suceso se han realizado diferentes investigaciones para caracterizar la calidad del agua [100], suelo, especies acuáticas de consumo humano, así como a nivel socioambiental [101] del lugar. Las repercusiones para el ambiente y la salud de esta contingencia aún están en proceso de estimarse, por el alto contenido de metales y metaloides disueltos vertida en los cuerpos de agua, muchos de ellos considerados altamente tóxicos y cancerígenos. En el año 2017 Góngora-Gómez et al. Realizaron el trabajo de investigación “Concentraciones de cobre y zinc en el ostión *Crassostrea gigas* cultivado en dos lagunas costeras del norte de Sinaloa, México”, que, de acuerdo a las normas sanitarias internacionales, los niveles de Cu en ostiones de ambas granjas sobrepasaron los niveles permisibles, por lo que el consumo de ostiones provenientes de las dos granjas representó un riesgo para la salud humana [102]. En el caso del sur del país para el año 2012 Méndez-Ramírez y María Aurora Armienta Hernández publicaron los resultados derivados de “Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As originada por residuos mineros y agua residual en un transecto del Río Taxco en Guerrero, México”, esto debido a que los jales que alteran las condiciones fisicoquímicas del agua del Río Taxco han ocasionado que el mismo no pueda utilizarse directamente como fuente de agua potable ni para riego agrícola, principalmente en aquellos sitios cercanos a las fuentes de contaminación. Durante el 2015 González-Salazar et al. Publicaron la investigación titulada “Presencia de metales pesados en la Reserva de la Biosfera Barranca de Metztitlán, Hidalgo, México” [103].

2.7. Normatividad mexicana

Con el fin de cumplir con la protección a la salud humana, derechos de los trabajadores, cuidado al medio ambiente y temas del sector económico, se ha gestionado un extenso marco normativo que rige las actividades de exploración, extracción, beneficio y cierre en las minas de México. Ejemplo de ello se enlistan a continuación:

- A. Ley de Aguas Naturales.
- B. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA): CAPÍTULO III. Prevención y Control de la Contaminación del Agua y de los Ecosistemas Acuáticos, Artículos 117-133.
- C. Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Evaluación del Impacto Ambiental. CAPÍTULO II. De las obras o actividades que requieren autorización en materia de impacto ambiental y de las excepciones. Artículo 5, inciso L) Exploración, explotación y beneficio de minerales y sustancias reservadas a la federación.
- D. NOM-023-STPS-2012, Minas subterráneas y minas a cielo abierto - Condiciones de seguridad y salud en el trabajo.9.11 Inundaciones.
- E. NOM-120-SEMARNAT-2020, Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos.
- F. NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales.
- G. NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
- H. NOM-159-SEMARNAT-2011, Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.

Para el caso del uso de agua en diferentes sectores en México, se han establecidos Normas Oficiales Mexicanas, entre ellas la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2003), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y en específico para los ríos en su uso en riego agrícola, uso público urbano, protección de la vida acuática, etc., que entre los parámetros que contempla esta norma se encuentran los metales

pesados totales. Así como también la NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. En la tabla 2.7 se encuentran los parámetros de concentraciones máximas de los metales pesados en diversas fuentes de agua y que son utilizados para caracterizarla. Es de suma importancia el cumplimiento de estos parámetros ya sean diarios o mensuales, pues la calidad de este recurso puede repercutir de manera significativa en su disposición final, además de ser un tema de suma importancia para aquellos sectores que disponen de ella y que el seguimiento puntual de cada parámetro debe ser el señalado.

Tabla 2.7. *Parámetros de concentración de metales pesados en diversas fuentes.*

Parámetro (mg L ⁻¹)	NOM-001-SEMARNAT-1996								NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano
	Ríos				Embalses naturales y artificiales				
	Uso en riego agrícola		Uso público urbano †		Uso en riego agrícola		Uso público urbano †		
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.025
Aluminio	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20
Bario	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.005
Cobre	4	6	4	6	4.0	6.0	4	6.0	2.00
Cromo	1	1.5	0.5	1	1	1.5	0.5	1.0	0.05
Hierro	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
Manganeso	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
Mercurio	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.006
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	0.07
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.01
Selenio	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	-

P.M. Promedio Mensual

P.D. Promedio Diario

† Valores idénticos para protección de vida acuática

2.8. Detección de metales pesados en muestras de agua

Se han desarrollado varios métodos para detectar metales pesados en el agua (todas las siguientes por sus siglas en inglés); Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS), Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrofotometría de Absorción de Rayos X, Cromatografía Iónica, Dispersión Raman de Superficie Mejorada (SERS), Espectrometría de

Fluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis). Estas técnicas tienen excelentes límites de detección y se ha demostrado que proporcionan resultados precisos [104, 105]. Aunque estos métodos espectrales tienen las ventajas de una alta sensibilidad y selectividad, sigue siendo un desafío lograr la determinación en entornos reales en la puntuación de la baja concentración de metales pesados. Además, el análisis implica tiempos largos, instrumentos sofisticados y costosos, y mantenimiento de alto costo.

2.8.1. Espectrofotometría de absorción atómica (AAS)

La Espectroscopía de Absorción Atómica tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica instrumental en la cual, los átomos presentes en la llama absorben parte de la radiación, por lo tanto, la señal disminuye y ese dato es lo que mide el detector, el cual posteriormente es transformado en una concentración [106].

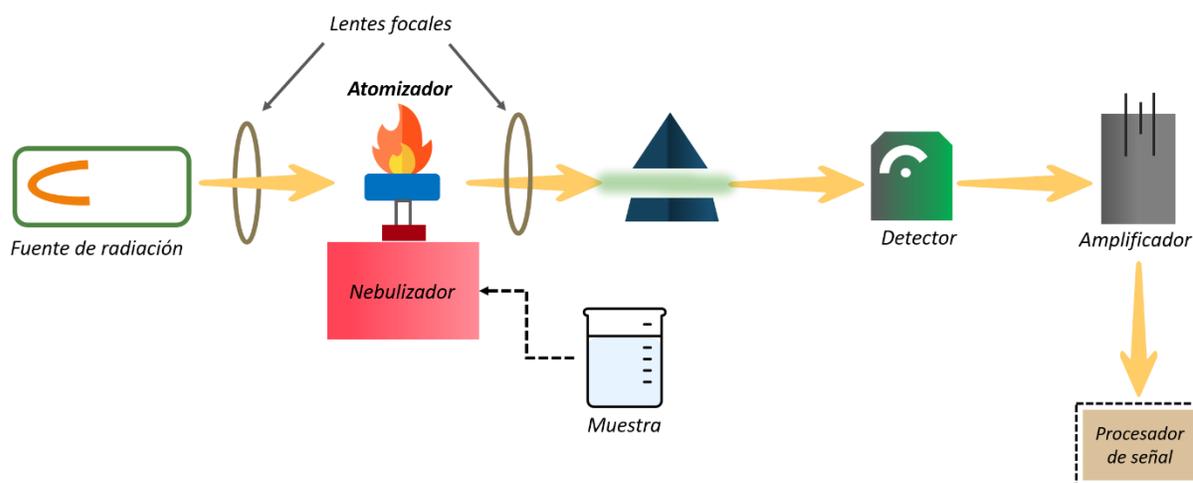


Figura 2. 10. Diagrama esquemático de la espectroscopia de absorción atómica (AAS).

AAS se compone principalmente de cinco partes (ver figura 2.10): una fuente de luz de línea afilada, un sistema de atomización, un sistema espectroscópico, un sistema de fuente de alimentación de modulación síncrona y un sistema de detección, en el que la fuente de luz de línea afilada es una línea de resonancia que irradia un elemento ser medido. La función principal del sistema de atomización es proporcionar energía para permitir la atomización, evaporación, secado, y generación del vapor

atómico básico de la solución de muestra. El sistema espectroscópico puede separar la línea de resonancia del elemento a medir de la línea espectral adyacente.

El sistema de modulación síncrona de potencia convierte las señales ópticas en señales eléctricas para mostrar la absorbancia. El sistema de detección se utiliza para eliminar la interferencia de la emisión de fondo, mejorar la relación señal/ruido y prolongar la vida útil de la lámpara [107]. En la actualidad, AAS tiene algunas ventajas en la determinación de elementos, como una fuerte selectividad, alta precisión, un amplio rango de análisis y una fuerte capacidad anti-interferente. Puede usarse no solo para determinar trazas e incluso ultra trazas, sino también por su línea espectral estable. Sin embargo, no puede determinar varios elementos simultáneamente.

2.8.2. Espectrometría de masas de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS)

En la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) ocurre la atomización e ionización de los elementos por analizar en un plasma generalmente de argón, seguida por la separación de los iones formados por su relación masa/carga y finalmente el recuento del número de iones de cada tipo cuando inciden en un detector [108]. La técnica no es empleada para muestras sólidas o muestras que se encuentren adheridas a sustratos. Además, posee un amplio rango dinámico lineal, capacidad de análisis multi-elemental de la mayoría de elementos de la tabla periódica, análisis de isótopos, y un elevado poder de detección y cuantificación en corto tiempo.

También para llevarse a cabo, necesita de instrumentos como lo son una bomba peristáltica para transportar la muestra hasta otro equipo llamado nebulizador donde la muestra se convierte en aerosol, dicho aerosol es transportado a la parte de ionización [105]. Después estos iones mono cargados son acelerados y enfocados a través de un sistema óptico, para ser conducidos hacia el orificio de entrada del analizador de masas (generalmente cuadrupolo), donde los iones son separados de acuerdo a su relación masa / carga. Finalmente, los iones alcanzan al detector multiplicador de electrones [109]. En estos instrumentos, el análisis instrumental directo de muestras reales es complicado, porque la estructura es compleja y la matriz significativa siempre genera afectaciones al análisis instrumental típico. Además, la concentración de algunos metales es deficiente, cercana o inferior al LOD del instrumento [110].

2.8.3. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica rápida que mide la absorbancia o transmitancia de la luz. Aunque la longitud de onda UV varía de 100 a 380 nm y el componente visible sube a 800

nm, la mayoría de los espectrofotómetros tienen un rango de longitud de onda de trabajo entre 200 y 1100 nm. [111] Se pueden medir propiedades que derivan de la interacción de la materia con la parte del espectro electromagnético. Estas propiedades son la absorbancia, la emisión de luz, así como la fluorescencia, las cuales, en las condiciones experimentales adecuadas y en ausencia de problemas externos, presentan una relación lineal con la variación de la concentración. [112] Pasa luz a través de una muestra y como resultado se obtiene la estructura química de la molécula. [105] En la figura 2.11 se ilustra el funcionamiento de dicha técnica.



Figura 2. 11. Diagrama esquemático del funcionamiento de la espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).

2.8.4. Espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)

La AFS es una técnica de rápido desarrollo para la detección de metales pesados que se basa en la excitación de átomos en estado de vapor del elemento a probar mediante radiación a una determinada longitud de onda, lo que genera fluorescencia atómica. La intensidad de la fluorescencia atómica es directamente proporcional a la concentración. De acuerdo con la intensidad de la fluorescencia, los elementos del suelo se pueden medir de manera efectiva. AFS se puede dividir en dos tipos: dispersivos y no dispersivos. AFS es similar a AAS, pero la fuente de luz y otros componentes no están en línea recta, sino en un ángulo recto de 90° , para evitar la influencia de la radiación emitida por la fuente de luz de excitación en la señal de detección de fluorescencia atómica. Tiene las ventajas de la emisión atómica y la absorción atómica [107].

Los principales campos de aplicación de AFS es la determinación de oligoelementos en suelos, carbón, rocas, sedimentos de corrientes y varios minerales que se encuentran las fuentes de agricultura, alimentación, medicina, salud y prevención de epidemias, medio ambiente. Esta técnica también puede ser acoplada con otras para obtener resultados más precisos como es el caso de la cromatografía de líquidos.

2.8.5. Fluorescencia (FL)

La fluorescencia es un método atractivo para la detección y determinación de metales pesados, debido a las diversas ventajas que esta ofrece en cuanto a la selectividad, sensibilidad, bajo costo y la oportunidad de poder realizar mediciones in situ. La fluorescencia puede darse por un fenómeno que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia de los materiales que posean energía en la superficie de su estructura o molécula. Es un proceso de emisión de fotones que ocurre durante la relajación molecular a partir de estados electrónicos excitados. Estos procesos fotónicos involucran transiciones entre estados electrónicos y vibratorios de moléculas fluorescentes poliatómicas (fluoróforos).

La fuente de luz más común para los fluorómetros son las fuentes de lámparas, como las lámparas de arco de xenón. Estas lámparas proporcionan una intensidad relativamente uniforme en un amplio rango espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Los cambios ópticos de la excitación y los cambios de luz de detección están a lo largo del eje ortogonal. La disposición ortogonal garantiza una fuga mínima de luz de excitación hacia el lado de detección. Los fotodetectores de alta sensibilidad, como los fotomultiplicadores o las cámaras de dispositivos acoplados por carga, se utilizan comúnmente.

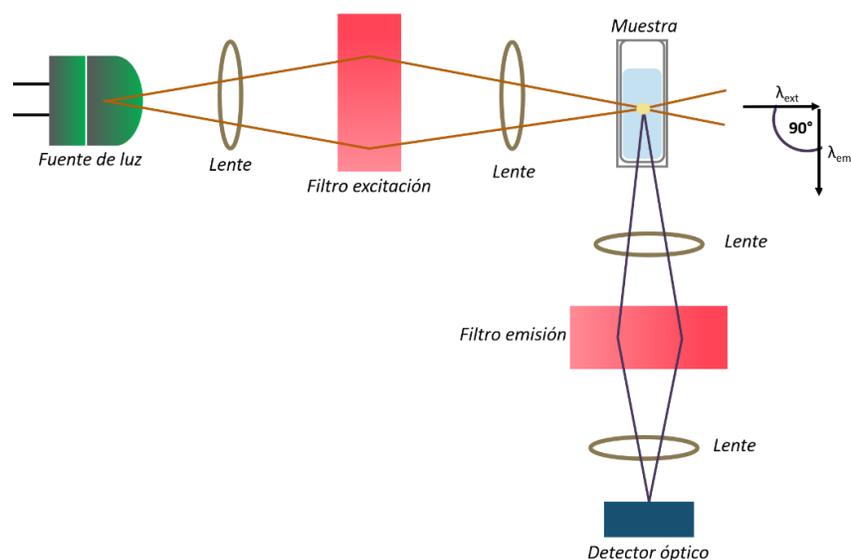


Figura 2.12. Diagrama esquemático del fluorómetro.

Para la medición espectral, se colocan monocromáticos o filtros de paso de banda en las rutas de luz de excitación y emisión para seleccionar una banda espectral específica (figura 2.12). El espectro de

excitación se define como la intensidad fluorescente medida en función de la longitud de onda de excitación a una longitud de onda de emisión constante; el espectro de emisión es la intensidad fluorescente medida en función de la longitud de onda de emisión a una longitud de onda de excitación constante. También se han diseñado fluorómetros para medir la vida útil de la fluorescencia.

La fluorescencia es un método que puede detectar numerosos analitos químicos y bioquímicos: cationes (H^+ , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{2+} , Cr^{3+} etc.) y aniones (haluros, citratos, carboxilatos, fosfatos, etc.), moléculas neutras (azúcares, p. ej. glucosa). Los sensores basados en cambios en la fluorescencia inducidos por especies químicas son particularmente atractivos porque son altamente sensibles, rápidos, simples y hay monitoreo en tiempo real de la fluorescencia, y son capaces de detectar numerosos iones metálicos en muestras biológicas como sigue: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{2+} , Cr^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} ; iones de metales de tierras raras. La fluorescencia es una herramienta analítica rápida y no destructiva para determinar los elementos químicos presentes en la muestra. En particular, combina un límite de detección baja (particularmente en el caso de elementos pesados) con una preparación de muestras rápida y fácil. Para llevar a cabo esta técnica es importante el uso de quimiosensores.

2.9. Métodos para la eliminación de metales pesados en el agua

La eliminación de iones de metales pesados del agua residual se puede lograr mediante diversas tecnologías que utilizan diferentes métodos químicos y fisicoquímicos o combinando algunos de ellos como: adsorción, sistemas biológicos, precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico, procesos de membrana, ultrafiltración, extracción por solvente, procesos electroquímicos, entre otros. La elección de combinar diferentes métodos depende de la concentración de contaminantes en agua residual. En la tabla 2.8 se muestran algunos métodos de separación describiendo sus características, así como las desventajas de la utilización de cada uno.

Tabla 2.8. Métodos para la eliminación de metales pesados en el agua.

Método	Características y ventajas	Desventajas	Referencias
Tratamiento electroquímico	(i) Implica técnicas eficientes como la electroflotación, la electrodeposición y la electrocoagulación, (ii) es eficaz debido a la participación de los mecanismos de adsorción, coagulación, reducción y oxidación en el proceso de eliminación, (iii) no requiere la adición de productos químicos, lo que reduce los procesos secundarios, La contaminación química, (iv) se puede adaptar para la eliminación de sólidos en suspensión, (v) bastante ecológico debido a la producción de una menor cantidad de lodo en comparación con la coagulación, (vi) selectividad promedio de contaminantes.	(i) muy costoso debido al alto costo de capital inicial, el gran requerimiento de suministro de energía o los costos operativos, (ii) algunos de los procesos están asociados con la generación de hidrógeno, (iii) involucra la filtración para el tratamiento de los flóculos producidos, lo que aumenta el costo, (iv) requiere personal calificado.	[113, 114]
Coagulación/floculación química	(i) Muy eficaz en el tratamiento de sólidos en suspensión y coloides hidrofóbicos, (ii) capaz de inactivación bacteriana, (iii) características muy eficientes de deshidratación y sedimentación de lodos.	(i) No es eficiente para la eliminación de metales pesados del agua, (ii) asociado con un alto costo operativo debido a la gran cantidad de productos químicos utilizados, (iii) genera una gran cantidad de flóculos que requieren tratamientos con otras técnicas.	[115, 116]
Precipitación química	(i) Proceso económico, (ii) muy simple de operar, (iii) capacidad para descontaminar la mayoría de los contaminantes.	(i) A veces requiere la adición de otros productos químicos para mejorar la eficiencia, (ii) genera grandes volúmenes de lodos de baja densidad, lo que provoca desafíos de eliminación y deshidratación, (iii) alto costo involucrado en el mantenimiento y eliminación de lodos, (iv) puede necesitar emplear otras técnicas de tratamiento en la gestión de lodos.	[117]

Método	Características y ventajas	Desventajas	Referencias
Flotación	(i) Simplicidad del proceso, (ii) rendimiento de separación rápido y bueno, (iii) aplicabilidad a una amplia gama de contaminantes, (iv) selectividad de contaminantes, (v) produce solo un pequeño volumen de lodo de alta densidad, lo que permite una fácil deshidratación.	(i) Asociado con costos de operación y mantenimiento muy altos, (ii) requiere un alto costo de capital inicial, (iii) puede ser ineficaz en ciertas concentraciones de contaminantes.	[118]
Intercambio iónico	(i) Eliminación rápida y eficiente de contaminantes, (ii) fácil regeneración y reutilización.	(i) La aplicación principal es para la remoción de metales y limitada en la remoción de otros contaminantes, (ii) los productos químicos utilizados para la regeneración de resinas producen contaminantes secundarios, (iii) requiere una gran cantidad de resinas para una baja concentración de contaminantes en un gran volumen de agua, (iv) alto costo inicial y de operación.	[119, 120]
Filtración por membrana	(i) Alta eficiencia de remoción, (ii) operación fácil, (iii) requerimiento de espacio pequeño, (iv) involucra una variedad de membranas eficientes como ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y nanofiltración, dependiendo del contaminante objetivo, (v) baja generación de residuos sólidos (bajo consumo de químicos).	(i) Asociado con el ensuciamiento de la membrana, (ii) altos costos operativos y de energía, (iii) bajo flujo de permeación, (iv) a veces limitado en el caudal.	[121, 122]
Separación magnética	(i) Muy eficiente para la descontaminación de contaminantes magnéticos, (ii) altamente selectivo para contaminantes magnéticos en presencia de contaminantes no magnéticos, (iii) fácil operación.	(i) Muy limitado, ya que solo se aplica a contaminantes metálicos magnéticos, (ii) requiere la creación de un gran campo magnético para la atracción de contaminantes, (iii) a veces se combina con otras técnicas de tratamiento, para que sea eficiente.	[123]

Método	Características y ventajas	Desventajas	Referencias
Biorremediación	(i) Proceso de bajo costo, que utiliza sistemas biológicos (principalmente microorganismos) para la eliminación de contaminantes, (ii) muy eficaz en el uso de técnicas de fitorremediación y biorremediación asistida por microbios, (iii) simplicidad del proceso	(i) Podría crear una contaminación microbiana desfavorable en el sistema de agua tratada, (ii) a veces requiere la combinación de otras técnicas de tratamiento para ser eficiente, (iii) podría estar restringida para la aplicación. industrial, debido a la baja generación de biomasa y el consumo de tiempo.	[117, 124]
Extracción solvente	(i) Puede aplicarse en procesos a gran escala que implican una alta carga de contaminantes, (ii) operaciones fáciles de extracción y separación, (iii) reciclabilidad del extractante, (iv) buena selectividad y eficiencia para la eliminación de ciertos contaminantes, como metales pesados y fenol.	(i) Alto costo de capital requerido, (ii) a veces utiliza solventes tóxicos y grandes volúmenes de extractantes orgánicos, (iii) antieconómico para concentraciones de contaminantes menores a 0.5 g/L.	[125]
Adsorción	(i) Descontaminación altamente eficiente de una amplia variedad de contaminantes, en comparación con otras técnicas de tratamiento, (ii) alta capacidad de absorción y rápida cinética de eliminación, (iii) selectividad del contaminante, (iv) implica varios mecanismos de eliminación que tienen lugar simultáneamente en el proceso, (v) simplicidad de aplicación, (vi) regeneración y reutilización eficientes, (vii) técnica relativamente económica	(i) La eficiencia depende del tipo de adsorbente utilizado, (ii) puede ser necesaria una activación química o física para mejorar la capacidad de adsorción, (iii) la regeneración y la reutilización dependen de la naturaleza del adsorbente y pueden ser costosas, (iv) utiliza principalmente carbón activado para el tratamiento de agua comercial, que es costoso, (v) el adsorbente puede no ser biodegradable	[117, 125]
Biosorción	(i) Todas las ventajas de la adsorción enumeradas anteriormente, (ii) los biomateriales están fácilmente disponibles y son de muy bajo costo, (iii) son biodegradables, (iv) contribuyen al reciclaje de desechos, (v) tienen un buen potencial de aplicación comercial	(i) Puede requerir modificación física o química para mejorar la capacidad de adsorción, (ii) puede requerirse reemplazo, regeneración o incineración para reutilizar o eliminar el adsorbente contaminado	[126]

2.9.1. Adsorción

Entre varias técnicas, la adsorción es la más recomendada para uso práctico, siendo rentable, rápida y altamente eficiente. Se han reportado nuevos adsorbentes con una alta capacidad de adsorción, selectividad, ecológicos y rentables. Comenzando con el carbón activado [127], zeolitas [128], nanotubos de carbono [129], estructura orgánica metálica [130] y puntos de carbono, son ejemplos de materiales adsorbentes avanzados. Dichos materiales ofrecen un alcance aún mayor para una mayor modificación con moléculas específicas para obtener mejores resultados.

La adsorción es una operación de transferencia de masa sólido-líquido, donde el metal pesado (adsorbato) migra desde el agua residual a la superficie sólida (llamada adsorbente) y luego se une debido a la adsorción química o física sobre la superficie adsorbente [117]. También, la adsorción puede definirse como aquel cambio en la concentración de una molécula en la capa superficial de un material sólido; en este caso, el material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. La figura 2.13 muestra un modelo de adsorción esquemático para los tres componentes y sus interacciones. Generalmente, en este sistema ternario, la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato es la principal fuerza de interacción que controla la adsorción.

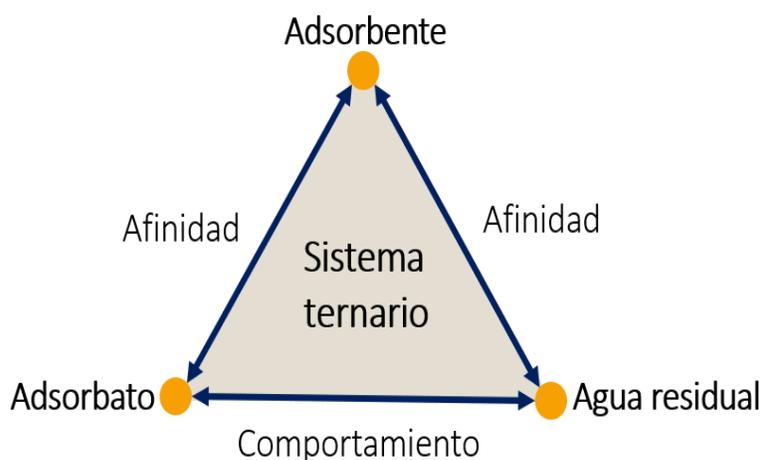


Figura 2. 13. Relaciones entre los tres componentes de un sistema de adsorción.

Nota. Adaptado de “A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives”, (p. 111), por Vardhan, Kilaru Harsha et al., 2019, *Journal of Molecular Liquids*.

Hay diferentes formas de contacto del adsorbente sólido y el agua residual cuando se aplica el sistema de adsorción tanto a tratamientos industriales a gran escala como a escala de laboratorio. Existen diferentes tipos de sistemas de contacto disponibles para obtener datos experimentales y para

aplicaciones industriales, incluidos métodos por lotes, procesos de lecho fijo, lechos pulsados, filtros de estera móvil y lechos fluidizados. [131] Sin embargo, los dos sistemas más frecuentemente utilizados aplicados en procesos de adsorción sólido/líquido son los procesos de contacto tipo lote y tipo lecho fijo.

Los sistemas de lecho fijo tienen una ventaja importante porque la adsorción depende de la concentración del soluto en la solución que se está tratando. El adsorbente está continuamente en contacto con la solución; por lo tanto, la concentración en la solución en contacto con el adsorbente en una columna es relativamente constante. [132] Existen algunas ventajas de emplear columnas de lecho fijo para procesos industriales de adsorción, ya que los tiempos de residencia suelen ser más altos y hay mejores características de transferencia de calor y masa en comparación con los reactores discontinuos. Además, los parámetros de la solución/efluente como el tiempo de contacto, el pH, la fuerza iónica y la temperatura se pueden controlar o ajustar.

2.10. El plástico

El plástico es una materia prima con una amplia versatilidad, bajos costo de producción y un importante peso en la economía nacional e internacional. La invención de este material data desde el siglo XIX con el descubrimiento de la Parkesita o actualmente conocida como celuloide, posteriormente con la fabricación de la Bakelita en el siglo XX, el aumento de la demanda de diferentes productos como teléfonos, radios, ceniceros, trajeron al mercado el desarrollo industrial de los polímeros más importantes de nuestra actualidad como el poli cloruro de vinilo, el poliestireno, las poliolefinas y el poli metacrilato de metilo [133]. A partir de 1950 el uso del plástico desplazó al metal, las fibras naturales y madera; se constituyó como el bien alternativo más económico. La versatilidad del plástico permite su incorporación a cualquier proceso productivo o producto final, razón por la cual es innegable que en la actualidad el mercado de los productos plásticos tiene un lugar sobresaliente, se puede usar en la ropa, muebles, empaques para comida, medicamentos, industria automotriz, construcción, telecomunicaciones, entre otros.

El término “plástico” es proveniente del griego y significa “que puede ser moldeado por el calor”. Los plásticos también son comúnmente llamados “polímeros” en virtud de que son productos orgánicos, a base de carbono, con moléculas de cadenas largas [134]. Los polímeros son macromoléculas en forma de largas cadenas, las cuales, están formadas por monómeros (moléculas repetitivas de bajo masa molecular) que se encuentran unidos por enlaces covalentes; los polímeros

dependiendo de su origen, pueden ser clasificados en dos tipos: los polímeros naturales y los polímeros sintéticos [135]:

1. Los polímeros naturales; son producidos de manera biológica en la naturaleza, mientras que los polímeros sintéticos, se obtienen mediante un proceso de polimerización, en plantas industriales o en los laboratorios.
2. Los polímeros sintéticos, presentan ramificaciones en sus cadenas poliméricas, las cuales, presentan dos tipos de interacciones, la primera, es el caso del entrecruzamiento físico, el cual, se logra mediante enlaces de baja energía, como fuerzas de dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno; la segunda, es el entrecruzamiento químico, en el cual, las interacciones entre las cadenas están dadas por enlaces covalentes (enlaces de alta energía).

Algunas de las propiedades de estos compuestos que los han hecho tan ampliamente usados son: la facilidad con que pueden ser trabajados o moldeados, su impermeabilidad, baja densidad (pesan poco con relación a su volumen), baja conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y a la intemperie, resistencia a diversos factores químicos y biológicos y, en buena medida, su bajo costo. Sin embargo, algunas de estas propiedades, que son favorables desde el punto de vista de las aplicaciones que los plásticos pueden tener, han resultado inconvenientes para el manejo de los residuos que se generan con el uso creciente de estos materiales [136].

2.10.1. Producción mundial del plástico

A nivel global la producción de plástico ha mantenido un crecimiento constante desde 1950. En dicho año se registró una producción de 1.7 millones de toneladas; luego tuvo un incremento de 13.6% promedio anual durante 26 años [134]. De acuerdo a datos publicados por el Plastics Europe Market Research Group durante el año 2016 la producción de plástico fue de 335 millones de toneladas, manteniendo un crecimiento hasta el año 2019 donde la cifra llegó a los 368 millones de toneladas, sin embargo para el año 2020 la producción mundial de plástico tuvo un del plástico mostró una ligera disminución en comparación con el año anterior, debido principalmente al impacto de la crisis del COVID-19 en la mayoría de las industrias de los clientes, con una producción de 367 millones de toneladas. En la figura 2.14 se muestra el incremento en la producción de plásticos a lo largo del tiempo (Estas cifras no incluyen la producción de plásticos reciclados).

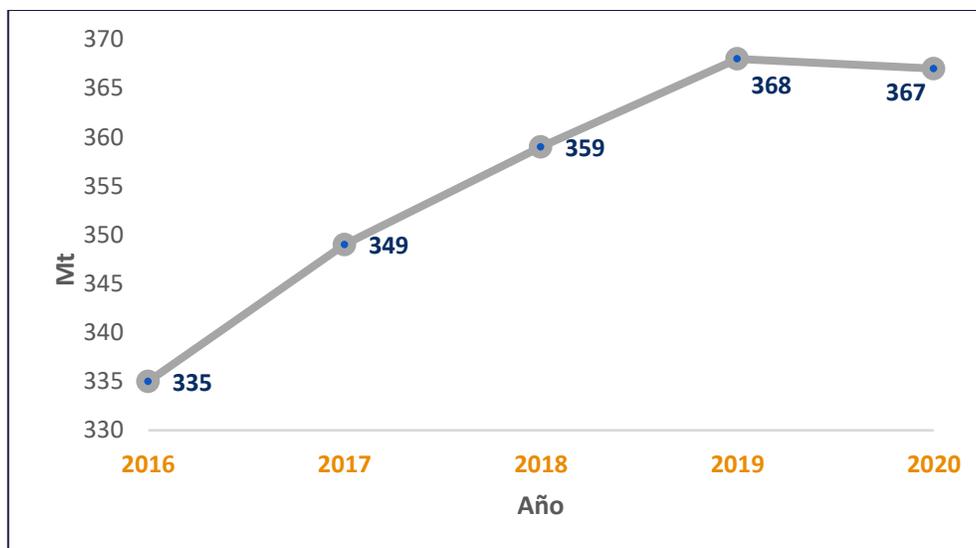


Figura 2. 14. Producción mundial del plástico 2016-2020.

Nota. Adaptado de “La industria del plástico en México y el mundo”, (p. 6-9), por Góngora P. Juan Pablo, 2014, *Comercio Exterior*, 64.

Con respecto a la producción regional de la producción del año 2020, destaca por encima de otros países China con un 32% del total, seguido de Norte América, Europa con 19% y 15% respectivamente y Latinoamérica con un 4%, Japón con un 3% y el resto de Asia con un 17%. Destacando entonces que Asia es el continente con la mayor producción en el mundo [137]. Los plásticos mayormente producidos y a su vez comercializados a nivel global y por sus aplicaciones principalmente son los sectores del embalaje, la edificación y la construcción representan, con mucho, los mercados de uso final más importantes. El tercer mercado de uso final más grande es la industria automotriz.

Existe una amplia categoría sobre los distintos plásticos que se producen mundialmente por la industria petroquímica ya sean resinas termoplásticas que son una familia de plásticos que pueden fundirse cuando se calientan y endurecerse cuando se enfrían. Estas características, que dan nombre a estos materiales, son reversibles, es decir, se pueden recalentar, moldear y enfriar varias veces, o resinas termoestables convencionales, son plásticos que experimentan una transformación química cuando se calientan, creando una red tridimensional. Después de calentarlos y moldearlos no es posible volver a fundirlos para darles una nueva forma [138]. Los más comunes y con los mayores porcentajes de producción son:

- i. Polipropileno (PP): Envases de alimentos, envoltorios de dulces y snacks, tapas con bisagras, recipientes para microondas, tuberías, autopartes, billetes de banco, etc.

- ii. Polietileno de Alta Densidad (HDPE): Juguetes, botellas de leche, botellas de champú, pipas, artículos para el hogar, etc.
- iii. Polietileno de Baja Densidad (LDPE): Bolsas, bandejas y contenedores reutilizables, películas agrícolas, película de envasado de alimentos, etc.
- iv. Policloruro de vinilo (PVC): Marcos de ventanas, perfiles, revestimientos para pisos y paredes, tuberías, aislamiento de cables, mangueras, piscinas inflables, etc.
- v. Polietileno de tereftalato (PET): Botellas para agua, refrescos, jugos, limpiadores, etc.
- vi. Poliestireno (PS), poliestireno expandido (EPS): Envasado de alimentos (lácteos, pesca), aislamiento de edificios, equipos eléctricos y electrónicos, revestimiento interior para refrigeradores, monturas de gafas, etc.
- vii. Poliuretano (PUR): Aislamiento de edificios, almohadas y colchones, espumas aislantes para refrigeradores y congeladores, etc.
- viii. Otros termoplásticos: partes de automóviles de Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), fibra óptica de Tereftalato de polibutileno (PBT), lentes, láminas para techos de Policarbonato (PC), pantallas táctiles de Polimetilmetacrilato (PMMA); y muchos otros en la industria aeroespacial, implantes médicos, dispositivos quirúrgicos, membranas, válvulas y sellos, recubrimientos protectores, etc.

2.10.2. Polietileno tereftalato (PET)

El polietileno tereftalato (PET) es un polímero, termoplástico, producido por la polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico, con una densidad de 1.35 g/cm^3 . Forma parte de la familia de los poliésteres, puede ser amorfo o parcialmente cristalizado dependiendo de la velocidad de enfriamiento después del conformado. [139] La introducción en la cadena principal de grupos aromáticos que son grupos voluminosos y polarizables tal como se muestra en la figura 2.15, aumenta la rigidez de la misma. El anillo bencénico, no solo proporciona un aumento de la rigidez, sino que, además, proporciona una mayor resistencia química a la saponificación.

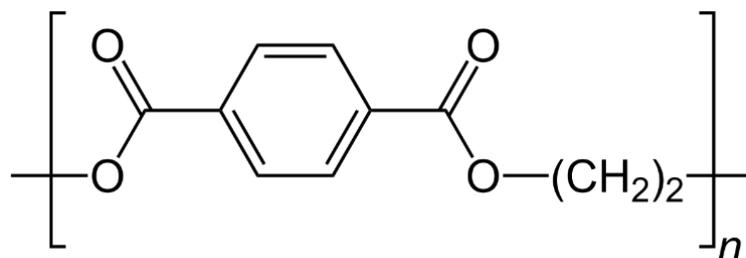


Figura 2. 15. Estructura química del PET.

Las atracciones polares entre los grupos carbonilo dan como consecuencia la resistencia a la tracción de estos materiales, por ello, de todos los poli-alquiltereftalatos, el más resistente es el del etilenglicol. [140] Sus principales usos son; materia prima para embalajes y recipientes de almacenamiento, principalmente refrescos, líquidos, etc. En el proceso de reciclado se puede añadir hasta un 20% de recuperado al material virgen, sino está dañado térmicamente.

2.10.3. Producción del plástico en México

México es el 11° productor de plásticos a nivel mundial. A nivel nacional ocupa el 3.1 % de las actividades manufacturadas de acuerdo con el INEGI, 2021. Actualmente, la industria del plástico juega un papel relevante en la economía nacional, genera el 4.1% del Producto Interno Bruto manufacturero. En el 2020 la Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC) informó que el consumo de resinas en México fue de 6 millones 933 mil toneladas, de éstas el polipropileno (PP) representó 1 millón 372 mil toneladas y el polietileno de alta densidad (PEAD), 1 millón 202 mil. Desde el año 1994 hasta el 2020 se podía observar una tasa de crecimiento exponencial sobre la producción de dicho material, sin embargo, durante el 2020 la tasa de crecimiento disminuyó por la situación económica derivada del COVID-19. No obstante en el cuarto trimestre de 2021, Industrias Manufactureras registró un producto interno bruto de \$4.92B MX, evidenciando un alza de 3.77% con respecto al trimestre anterior y un alza de 11.8% respecto al mismo periodo del año anterior (Figura 2.16) [141].

La industria del plástico está presente en 385 municipios de los 32 estados del país. Según DENE 2021, Industria del Plástico y del Hule registró 6,618 unidades económicas. Las entidades federativas con mayor número de unidades económicas fueron Guanajuato (1,113), Estado de México (1,074) y Jalisco (868). La producción bruta total fue de \$470,684M MX. Los estados con mayor producción bruta total fueron Estado de México (\$84,484M MX) y Guanajuato (\$59,955M MX). El bajo costo de producción, el peso ligero, la alta resistencia y larga durabilidad han popularizado el uso de plástico en todos los ámbitos de la vida al reemplazar varios materiales de uso comercial. [142] México se destaca por la producción masiva de envases como bolsas, costales y embalajes, sobre todo para alimentos por la alta fabricación de platos, vaso, utensilios, electrodomésticos, materiales para la construcción, además ha tenido un auge muy importante en los últimos años en el área automotriz, pues esta desempeña un papel relevante como proveedor de piezas necesarias para la producción y los acabados de dicha rama.

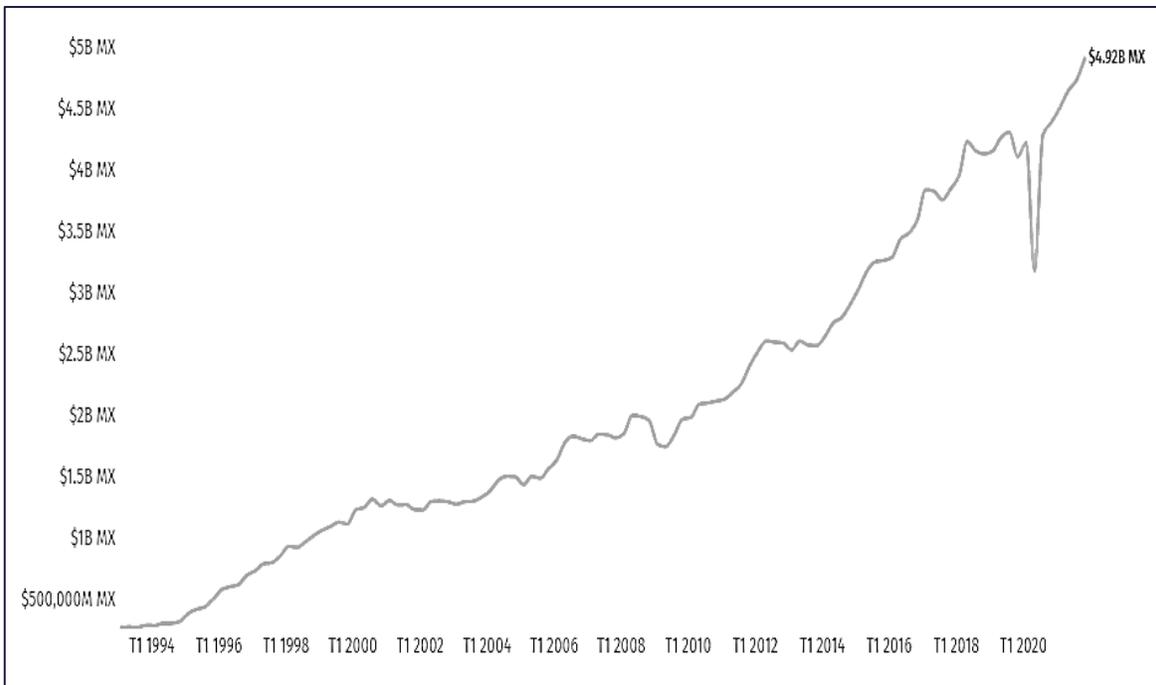


Figura 2. 16. *Producto interno bruto trimestral, 1994-2021.*

Nota. Adaptado de “Fabricación de Productos de Plástico”, por Secretaria de Economía, 2021, *DATA México*, (<https://datamexico.org>).

Otro aspecto destacable es el comportamiento de la industria mexicana del plástico en el mercado internacional durante la década más reciente. Al igual que la gran mayoría de las actividades relacionadas con las manufacturas, la industria nacional del plástico ha logrado dinamizar de manera notable su participación en el comercio exterior. Entre los principales destinos de las exportaciones mexicanas, cabe destacar el gran papel de Estados Unidos, que fue el receptor del 76% de las exportaciones del país en el año 2018. En cuanto a las importaciones, Estados Unidos repite la primera posición con una clara ventaja frente al resto de países proveedores, con un 66% del valor total. China, Corea del Sur, Alemania, Japón y Canadá son los siguientes países con mayor cuota. [143] Con base en comparaciones históricas, ANIPAC mostró un crecimiento en la exportación de resinas plásticas de 2018 a 2020 del 10%, donde destacaron las resinas PET y los polietilenos. En cambio, la importación de resinas plásticas disminuyó 2.7 % en el mismo periodo; mientras que el consumo aparente, pasó de 11.7 a 6.9 % (Figura 2.17).



Figura 2. 17. Mercado de resinas en México por la ANIPAC, 2020.

Nota. Adaptado de “Plástico en México”, por ICEX, 2018, *España Exportación e Inversiones*, (<https://www.icex.es>).

2.10.4. Problemática de los residuos plásticos en el mundo

En todo el mundo, se compran un millón de botellas de plástico desechables para beber cada minuto, y hasta 5 billones de bolsas de plástico de un solo uso cada año. En total, la mitad de todo el plástico producido están diseñados para usarse solo una vez, y luego desecharse. Se estima que se han producido 8.3 millones de toneladas de plástico desde principios de la década de 1950 y alrededor del 60% de estos han terminado en sitios donde no se les puede hacer algún tratamiento para ser reutilizados o reciclados [144]. En siglos pasados, la presencia de residuos de plásticos en ciudades, campos, playas e incluso en el fondo de los océanos fue percibida como una problemática de carácter estético y de bajo impacto negativo para los humanos, otros organismos vivos, así como para los ecosistemas.

El conocimiento general sobre los efectos nocivos que los residuos de plástico ejercen sobre la vida silvestre emergió hasta décadas más tarde. Hoy en día, la contaminación del agua con residuos de materiales plásticos y sus fragmentos es reconocido como uno de los mayores problemas de calidad en los sistemas de agua dulce y salobre [145], por esta razón se han documentado diversos estudios recientes dedicados a la identificación de fuentes, la abundancia y el impacto ambiental de los

residuos plásticos [146-150]. Se estimó que entre 4.8 y 12.7 millones de toneladas de residuos plásticos se descargaron en los ambientes marinos durante el año 2010 [151]. Asimismo, la investigación realizada por Jambeck y colaboradores durante el 2015, proyectó que entre 1.15 y 2.41 millones de toneladas de residuos plásticos se transportarán al océano desde los ríos globales cada año. La generación de los residuos plásticos está fuertemente influenciada por el uso primario del plástico, pero también por la vida útil del producto tabla 2.9 [152].

Tabla 2.9. *Tiempo de vida útil de cada tipo de plástico.*

Tipo de Plástico	Símbolo	Productos	Tiempo de fragmentación (años)*
Polietileno de Tereftalato (PET)	1	Botellas de agua y refresco	500+
Polietileno de alta densidad (HDPE)	2	Botellas de champú, botellas de leche y contenedores de helado	300+
Cloruro de polivinilo (PVC)	3	Tuberías y aislante en cables	300+
Polietileno de baja densidad (LDPE)	4	Bolsas de supermercado y película para empacar alimentos	55+
Polipropileno (PP)	5	Bolsas de frituras y tapas de botellas	200+
Poliestireno (PS)	6	Cubiertos, tazas, empaque de comida para llevar	400+
Otros (Acrílico, Policarbonatos, etc.)	7	Envases alimentarios, DVD's, gafas de sol	100+

Nota. El tiempo de fragmentación está sujeto al tamaño y tipo de plástico, así como a los factores ambientales a los que se expone.

Nota. Adaptado de “Plásticos en los océanos”, por Ocampo, Melchor, 2019, *Oficina de Información Científica y Tecnológica para el Congreso de la Unión*.

El tiempo de degradación y las características físicas del producto dependen principalmente del tipo de plástico empleado, así como de los aditivos agregados durante el proceso. El empaque, por ejemplo, tiene una vida útil muy corta (normalmente alrededor de 6 meses o menos). Esto contrasta con la edificación y la construcción, donde el uso del plástico tiene una vida media de 35 años. Por lo tanto, el embalaje es el principal generador de residuos plásticos, responsable de casi la mitad del total mundial, en el año 2015, este residuo alcanzó un valor de 141 millones de toneladas, seguido de la industria textil que es un importante generador de residuos de materiales plásticos con 42 millones de toneladas. En 2015, la producción de plásticos primarios fue de 407 millones de toneladas; alrededor de las tres cuartas partes (302 millones de toneladas) acabaron como residuos. [153] La

figura 2.18 muestra algunas otras industrias que generaron las mayores cantidades de residuos plásticos en ese año [154].

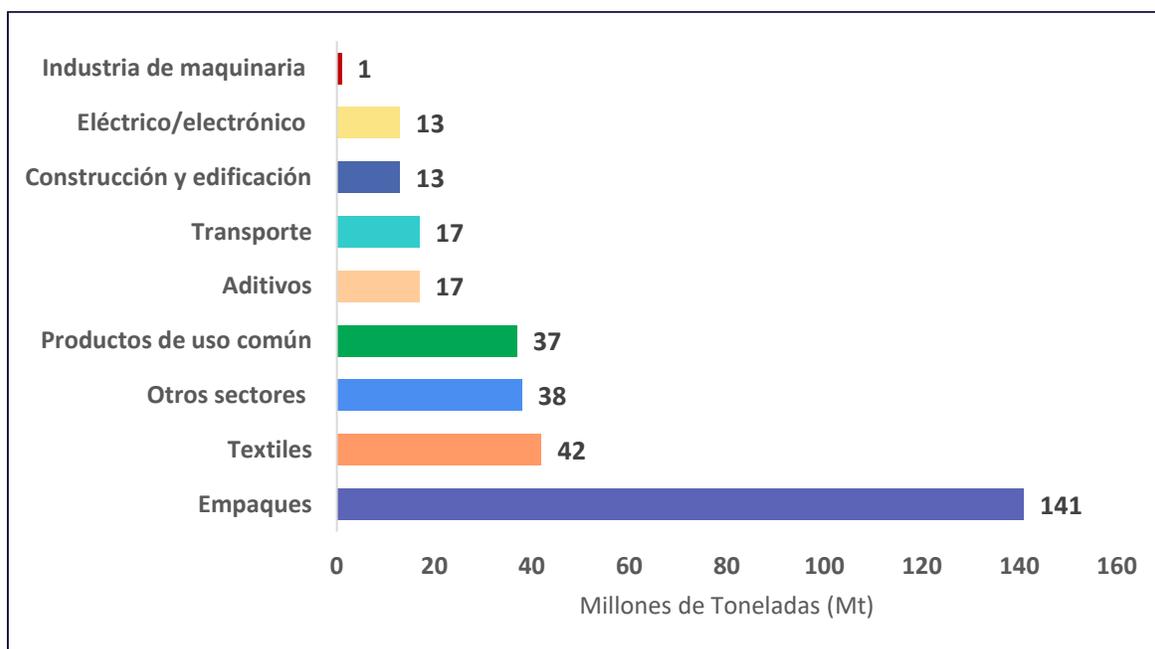


Figura 2. 18. *Generación de residuos plásticos por sector industrial.*

Nota. Adaptado de “More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean”, por Meijer, L. J., 2021, *Science Advances*, 7.

En los países más desarrollados, la mayoría de sus residuos plásticos se llevan a tratamientos para un mejor aprovechamiento como la incineración para producir energía eléctrica, usados como combustibles, o reciclarlos como material de nuevo uso o envían a vertederos bien administrados, no se colocan bajo un entorno circundante. Los países de bajos ingreso o en vías de desarrollo tienden a tener una infraestructura de gestión de residuos más pobre. Los residuos suelen ser colocados fuera de los vertederos, y los vertederos que existen a menudo están abiertos, los cuales generan repercusiones al medio ambiente. India, China, Filipinas, Brasil y Nigeria encabezan la lista de los países con mayor número de residuos plásticos generados mal gestionados durante el año 2019. [154] Asia es el continente con mayores porcentajes de residuos arrojados a los océanos con un 80.99 %, África con 7.99 %, Sudamérica 5.51 %, Norte América 4.5 %, Europa 0.6 % y Oceanía con el porcentaje mínimo fue de 0.37 % (Figura 2.29) [154].

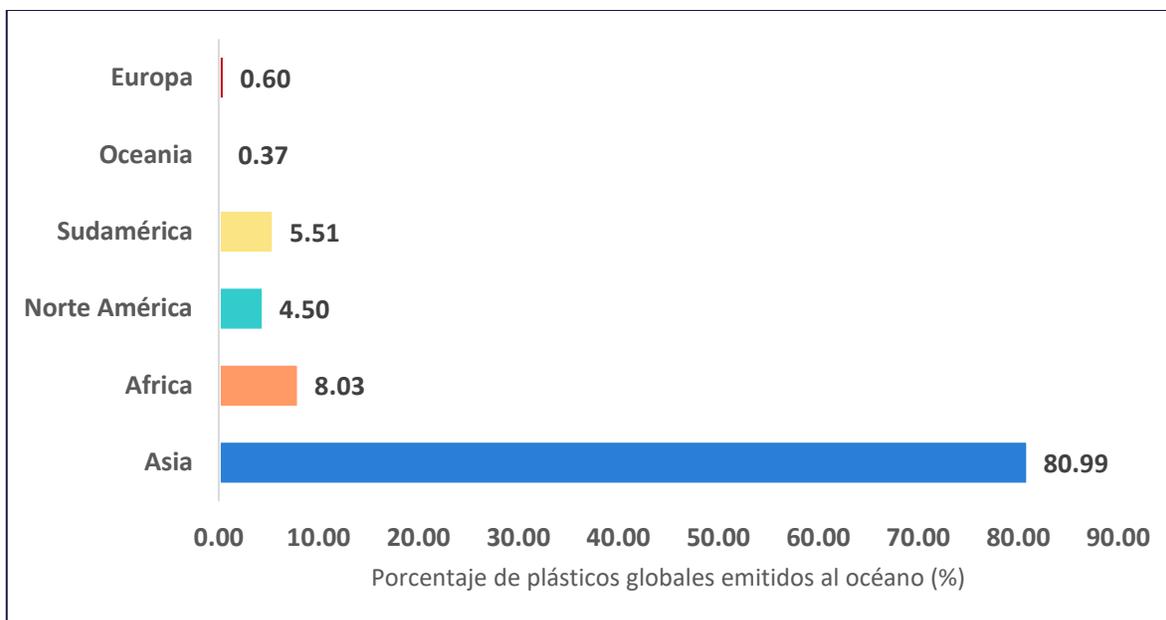


Figura 2. 19. *Porcentaje de plásticos globales emitidos al océano en 2019.*

Nota. Adaptado de “More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean”, por Meijer, L. J., 2021, *Science Advances*, 7.

2.10.5. Problemática de los residuos plásticos en México

En México, se estima que se producen anualmente alrededor de 200 botellas de PET por habitante. La gestión inadecuada de los residuos plásticos en los vertederos ha producido la lixiviación de productos químicos de los plásticos y provoca una peligrosa contaminación ambiental del suelo, contaminación del aire y contaminación del agua subterránea. De acuerdo con las cifras reportadas por la SEMARNAT durante mayo del 2020 los diferentes centros de acopio que se encuentran situados en zonas del país reportan que se reciben solo 3,940 kg/día de plásticos, lo que significa que solo el 10.25 % de residuos plásticos reciben un adecuado tratamiento, mientras que el resto de los residuos plásticos son mal aprovechados y no siguen un plan de manejo integral adecuado para su disposición final.

A largo de los últimos años diferentes entidades federativas han creado iniciativas de ley o han aprobado leyes que regulan o sancionan el uso de plásticos de un sólo uso (Tabla 2.10), como es el caso de la Ciudad de México, Querétaro, Chihuahua, Nuevo León, entre otros más. Esto con la finalidad de darle una gestión adecuada a los residuos plásticos y evitar que estos lleguen a sitios inadecuados o que no se les dé el verdadero valor que estos merecen. Generalmente, una vez reformada la Ley, de acuerdo con el tamaño de la empresa, se da un plazo de seis a doce meses para

que se elimine o disminuya el uso de plásticos. Esto es para darle tiempo a los establecimientos de reformular su forma de brindar el servicio y evitar que sufran pérdidas económicas a causa de la nueva Ley.

Tabla 2.10. *Regulación de productos plásticos en México.*

Año	Legislación	Especificación
	Reglamento de Protección al Medio Ambiente y Manejo de Áreas Verdes del Municipio de Aguascalientes (Artículo 278, 394 fracción XIX).	Se aprobó la prohibición del suministro de bolsas, popotes y cualquier otro contenedor de unicel o plástico no reutilizable.
	Ley de Protección al Ambiente para el Estado de Baja California (Artículo 141 y 187).	Se aprobó la eliminación del uso de bolsas plásticas y contenedores de unicel.
	Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Chihuahua (Artículo 21 y 74).	Se prohibió el uso de popotes plásticos en restaurantes.
	Ley del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente del Estado de Coahuila de Zaragoza (Artículo 104 Bis, 150 Bis, 156 Bis y 182).	Se aprobó reforma para restringir la venta y obsequio de bolsas y popotes plásticos en supermercados, tiendas de autoservicio y similares.
	Ley de Gestión Ambiental Sustentable para el Estado de Durango (Artículo 5°, fracción XXXIX, XL y XLI y 134).	Se reformó la Ley para implementar el programa “Durango dice adiós a las bolsas de plástico”.
2018	Ley Ambiental del Estado de San Luis Potosí (Artículo 104, fracción V, inciso c, 107 y 159).	Se reformó la Ley Ambiental para prohibir la dádiva de bolsas de plástico desechable y popotes.
	Ley de Equilibrio Ecológico y Protección al Medio Ambiente de Sonora (Artículo 136, fracciones X y XI, 143 Bis y 196).	Se presentó una reforma para prohibir la distribución y uso de bolsas de plástico.
	Código para el Desarrollo Sustentable del Estado de Tamaulipas (Artículo 36, numeral 6°, 7°, y 299).	Se realizaron modificaciones a ley para que a partir del 1 de enero de 2019 los comercios utilicen bolsas biodegradables y queda prohibida la entrega de bolsas fabricadas con materiales plásticos en un 100%.
	Ley de Prevención y Gestión de Residuos Sólidos Urbanos Manejo Especial para el Estado de Veracruz (Artículo 1°, fracciones XIII y XIV, 23 Ter y 79).	Se aprobó una reforma para disminuir el uso de popotes y plásticos.
	Reglamento de Protección Ambiental y Cambio Climático del Municipio de Querétaro (Artículo 132 y 180, fracción I).	Entró en vigor la prohibición de la distribución de dos millones de bolsas de plástico para el arrastre de mercancías, lo que implica dejar de emitir 8,500 kilogramos de dióxido de carbono. A su vez, queda prohibida la entrega de bolsas

		de plástico en tiendas comerciales y mercantiles.
	Ley para la Gestión Integral de los Residuos de Yucatán.	Se envió iniciativa de modificación de Ley para la disminución y eliminación gradual del uso de bolsas y popotes de plástico.
	Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente del Estado de Guerrero.	Se aprobó la prohibición del uso de bolsas de plástico la entrega de envases de unicel.
	Ley Estatal de Equilibrio Ecológico y la Protección del Medio Ambiente de Jalisco (Artículo 6°, 7°, 8° y 148).	Entró en vigor la prohibición del uso de plásticos y popotes, pero es hasta 2020 cuando se aplicarían multas por su uso.
	Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal (Fracción XVI al artículo 3°, artículo 6°, fracción XI y 25 fracción XI bis)	Se aprobó la prohibición de artículos plástico de un sólo uso
2019	Ley Para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos Sólidos de Oaxaca (Artículo 68 Bis).	Se aprobó la prohibición del uso de unicel.
	Decreto Número 178 que Reforma Diversas Disposiciones de la Ley de Prevención y Gestión Integral de Residuos del Estado de Hidalgo Art. 44 Fracción XVI	Se aprobó la prohibición de artículos plástico de un sólo uso
	Decreto Número 114 Por el que se reforman la Fracción XXV BIS del Artículo 3°, La Fracción XIV del Artículo 25 y El Artículo 26BIS, Todos de la Ley de Residuos Sólidos del Estado de Colima.	"Se prohíbe proporcionar a título gratuito u oneroso, así como su uso para eventos de carácter público o privado, cualquier tipo de plásticos de un solo uso descartables para fines de envoltura, carga o traslado de productos o mercancías, incluyendo sus similares de EPS [...]" (p. 6 decreto).
	NMX-E-277-NYCE-2018 Industria del plástico-Manejo sustentable de plásticos agrícolas para su reciclado	Establece la metodología para el manejo y reciclado adecuado de los plásticos agrícolas, envases vacíos de agroquímicos y fertilizantes, así como también establece las actividades de todos los actores involucrados en el proceso.
2020	Ley de Protección Ambiental y la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Tabasco	Entró en vigor la prohibición del uso de plásticos y popotes
	NMX-E-273-NYCE-2018	Establece las especificaciones mínimas que deben cumplir los plásticos que son adecuados para la recuperación orgánica a través de composteo aeróbico.
	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos	Prevenir la contaminación de sitios con estos residuos y llevar a cabo su remediación.
2021	Ley ambiental del estado de Nuevo León (Artículo 168 Bis)	Se aprobó la prohibición del uso de bolsas de plástico. fabricación de dichas bolsas acorde con la norma NMX-E-267-CNCP-2019.

	Ley de Protección Ambiental del Estado de Aguascalientes	Prohibir el uso y distribución de bolsas, platos, vasos, cubiertos de plástico, envases de poliestireno expandido (unicel) y popotes de plástico que no sean biodegradables.
2022	NACDMX-010-AMBT-2019. Especificaciones técnicas que deben cumplir las bolsas y los productos plásticos de un solo uso.	Establecer las características, especificaciones técnicas y métodos de prueba que deben cumplir las bolsas y productos plásticos de un solo uso para ser considerados confortables

De acuerdo con la SEMARNAT en el año 2020, la generación per cápita calculada fue de 0.944 kg/hab/día y la generación total de residuos en el país se estima en 120,128 t/día, [155] de los cuales el 14% eran residuos de materiales plásticos. Más de la mitad de basura que se genera en todo el país se recolecta en siete entidades federativas (tabla 2.11) la Ciudad de México y el Estado de México fueron las entidades con más generación de residuos en el año 2019, debido a la cantidad de habitantes y las actividades económicas de cada una.

Tabla 2.11. Entidades federativas de México con mayor generación de residuos durante el año 2019.

Entidad ad federativa	Toneladas	Porcentaje
Ciudad de México	15,166	14.2 %
Estado de México	12,016	11.2 %
Jalisco	8,052	7.5 %
Veracruz de Ignacio de la Llave	5,720	5.3 %
Nuevo León	5,117	4.8 %
Guanajuato	4,481	4.2 %
Puebla	3,998	3.7 %

Nota. Adaptado de. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Demarcaciones Territoriales de la Ciudad de México INEGI 2019.

El mal manejo de estos residuos ha ocasionado que no todos puedan llegar a centros de acopio o plantas de selección para darles un tratamiento adecuado, pues de la generación total, un mínimo porcentaje llega a estos lugares. En la Ciudad de México, de la cantidad total de toneladas generadas solo ingresan a dichos centros 38,431 kg/ día. El polietileno tereftalato (PET) es recolectado en mayor cantidad (8,521 kg/ día), mientras que otros componentes de dichos residuos polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, poliestireno u caucho son vertidos a los rellenos sanitarios. Según la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (figura 2.20) los residuos con mayor porcentaje que son recibidos diariamente en los centros de acopio de México correspondiendo al papel y cartón (28.30%), seguido por el PET (22.17%), vidrio (18.46%) plásticos (10.25%), metales (de los cuales;

hierro, lámina y acero (9.96%), aluminio (2.53%), cobre, bronce y plomo (1.75%), eléctricos y electrónicos (2.32%) [155]. Mientras que para el caso de las plantas de separación la cantidad de toneladas de residuos con potencial reciclable son de 277.835 toneladas/ día. El PET con 86.528 t/día y otros plásticos 47.621 t/día lo que equivale a un 48 % del total de residuos que ingresan a estos sitios.

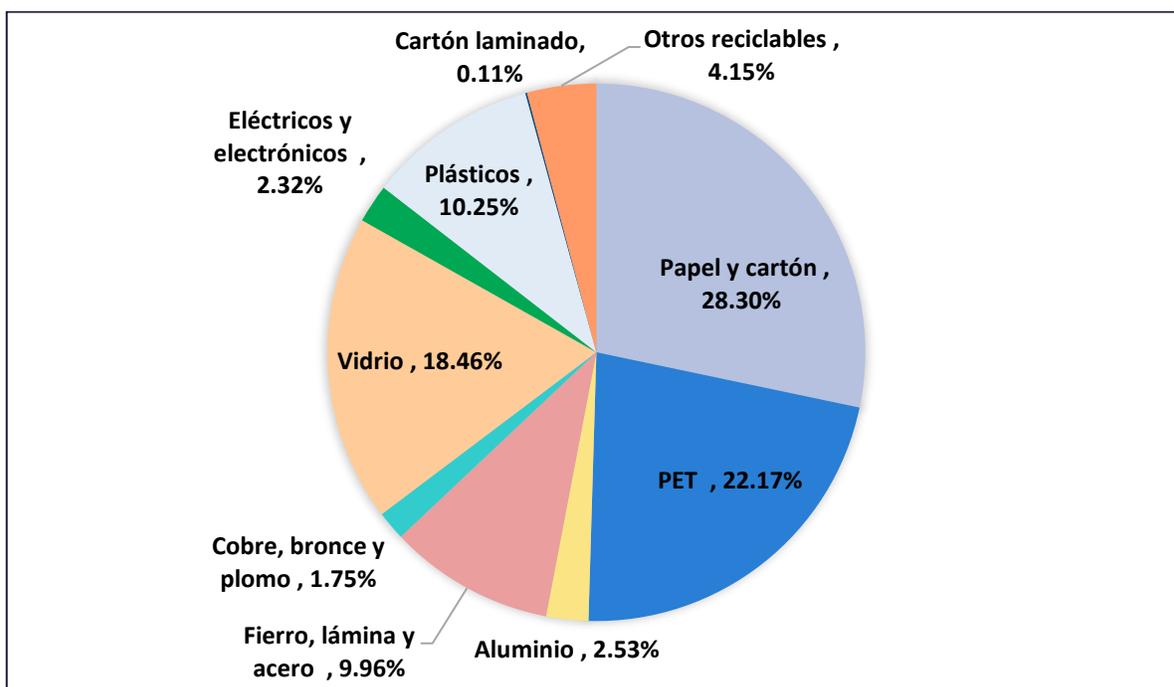


Figura 2. 20. *Composición de los Residuos Sólidos Urbanos Recolectados Valorizables (2020).*

Nota. Adaptado de “Diagnostico basico para la gestion integral de los residuos”, por SEMARNAT, INECC, 2021.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, describe a la gestión integral de los residuos como el conjunto articulado e interrelacionado de acciones normativas, operativas, financieras, de planeación, administrativas, sociales, educativas, de monitoreo, supervisión y evaluación para el manejo de los residuos, desde su generación hasta su disposición final. La gestión de los plásticos comienza desde la generación de estos residuos, la separación, recolección y acopio, transformación (reciclaje) y disposición final. Sin embargo, el reciclaje de los residuos plásticos ha significado una gran alternativa para que estos sean aprovechados de la mejor manera y se evite que lleguen a rellenos sanitarios. Este proceso implica su valorización a través de distintos tratamientos físicos, químicos o biológicos, dependiendo de la tecnología empleada.

2.10.6. Afectaciones ambientales de los residuos plásticos

Los residuos provenientes del plástico ambiental pueden sufrir procesos de envejecimiento (es decir, degradación y desintegración) como resultado de la acción de impulsores físicos, químicos y biológicos. La contaminación plástica macroscópica genera partículas de menos de 5 mm, que comúnmente se denominan microplásticos [156]. Los microplásticos también pueden liberarse directamente al medio ambiente a través de la fabricación de partículas de tamaño micro diseñadas para diversos propósitos. Una mayor degradación y desintegración de estos residuos genera partículas con dimensiones eventualmente menores de 0.1 μm , que se denominan nanoplásticos. Dentro de las esferas atmosféricas se han generado diferentes implicaciones ambientalmente negativas. Es probable que dentro de los sistemas terrestres los microplásticos primero interactúen con la biota, alterando potencialmente la geoquímica y el ambiente biofísico y causando toxicidad ambiental. A continuación, se mencionan los impactos ambientales en estos sistemas [156], así como se ilustra en la figura 2.21.

2.10.5.1. Atmósfera (Aire)

En los últimos años, se ha detectado la presencia de microplásticos en la atmósfera de áreas urbanas, suburbanas, e incluso en zonas remotas, lo que hace pensar en el posible transporte atmosférico de estos contaminantes de larga distancia [157]. El transporte atmosférico de microplásticos se considera importante, ya que podría conducir a su deposición en suelos y ambientes acuáticos por acción de los vientos o las lluvias.

Debido a los aditivos con los que se fabrican los polímeros estos en su mayoría se evaporan por acción de las condiciones ambientales como la temperatura y el pH, estos tipos de aditivos de uso común son los ftalatos que son considerados como contaminantes tóxicos especialmente en mujeres embarazadas, afectando al feto. La evaporación de hidrocarburos volátiles que le dan olor característico al plástico y los organoclorados. Además, la refinación del petróleo es un procedimiento que por sus altas temperaturas libera dioxinas, furanos, CO_2 , SO_x , NO_x e inclusive metales pesados.

2.10.5.2. Geosfera (Suelo)

Los microplásticos también pueden interactuar con la fauna del suelo al cambiar su entorno biofísico, con posibles consecuencias para su aptitud y función del suelo, se ha reportado que los colémbolos y las lombrices de tierra transportan estos residuos dentro del suelo tanto en direcciones horizontales como verticales [158, 159].

Los vertederos, los centros urbanos e industriales pueden contribuir a la entrada de microplásticos directamente en el suelo a través de la pérdida accidental de partículas, el manejo inadecuado de los residuos [160]. Otros organismos terrestres también pueden experimentar cambios en su entorno biofísico provocados por microplásticos. Por ejemplo, la miel disponible comercialmente (industrializada y producida localmente) puede contener dichos contaminantes [161]. Los cambios impulsados por microplásticos en las propiedades hidrológicas de los suelos podrían influir en la biodiversidad microbiana del suelo, con impactos potenciales en asociaciones simbióticas clave en ecosistemas terrestres, como micorrizas y fijación de nitrógeno [162].

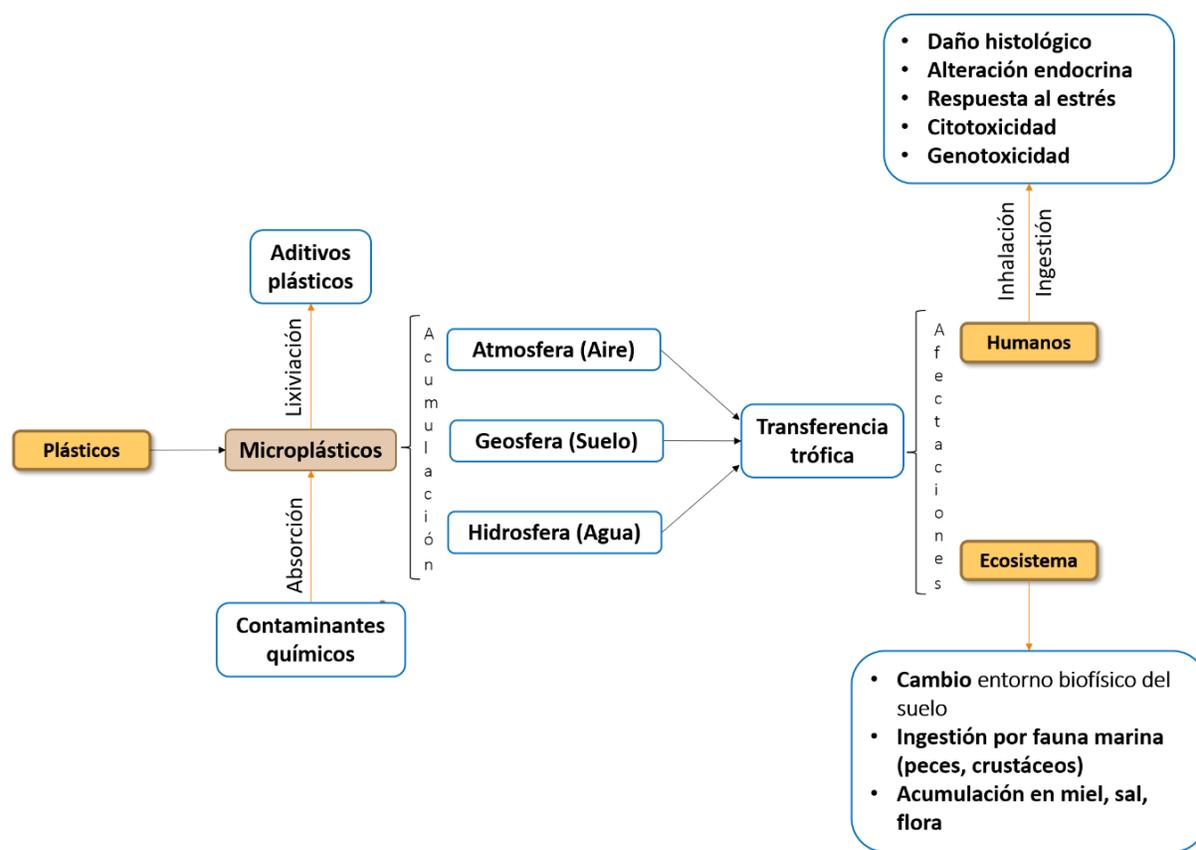


Figura 2. 21. Impactos ambientales derivados del plástico.

2.10.5.3. Hidrosfera (Agua)

Son mayormente liberados en el agua residual de centros urbanos y ríos, los cuales después se dirigen a diferentes ecosistemas y terminan eventualmente en una captación trófica (ingestión) e inevitablemente llegan a niveles que podrían afectar a la salud humana. Los ecosistemas más estudiados en cuanto a la presencia de microplásticos son los océanos y han sido documentados en casi todos los tipos de ambientes marinos y también en las playas. Los plásticos permanecen durante

muchos años en los océanos (al estar protegidos de degradaciones por factores externos), estos pueden ser ingeridos por una amplia variedad de organismos marinos [163]. Las plantas de tratamiento de agua residual también pueden ser fuentes importantes para los sistemas continentales porque el agua residual doméstica no tratada es rica en fibras de ropa y perlas microplásticas de productos para el cuidado personal, entre otros [164]. Los lodos resultantes de este tratamiento a menudo se aplican como fertilizante a los suelos donde los microplásticos pueden permanecer mucho más tiempo que los nutrientes previstos.

Los microplásticos flotantes en los océanos son ingeridos por animales filtradores, que al momento de alimentarse ingieren también concentraciones de microplásticos, pruebas experimentales de laboratorio demostraron que anfípodos (detritívoros), percebes (alimentadores de filtro) y gusanos (alimentadores de depósito) han ingerido pequeños fragmentos de PVC, mientras tanto, otros organismos como los poliquetos, equinodermos y mejillones han ingerido partículas de PS [165]. Esto podría generar un impacto en la cadena trófica, además la bioacumulación y biomagnificación de microplásticos en organismos, tanto presas como depredadores [166]. De acuerdo con la SEMARNART (2018), entre el 60 y el 80 por ciento de los residuos marinos son plásticos. En su mayoría son fragmentos menores a los cinco milímetros.

2.10.5.4. Afecciones de los plásticos a la salud humana

La clasificación de peligrosidad no implica que los plásticos en sí mismos sean peligrosos, sino que la liberación de sustancias peligrosas o productos de degradación puede ocurrir durante el ciclo de vida del producto, es decir, desde la producción hasta el uso del producto y su eventual eliminación como residuo en el ambiente. La tabla 2.12 identifica polímeros que pueden contener compuestos que actualmente son objeto de actividades de biomonitorio [167]. Los polímeros clasificados como más peligrosos fueron los producidos a partir de monómeros clasificados como cancerígenos, mutagénicos o ambos, lo que lleva a una alta clasificación de peligrosidad para los poliuretanos, el cloruro de polivinilo, las resinas epoxi y los polímeros estirénicos, esto debido a los principales aditivos que se les agregan a dichos polímeros, como es el caso del el bisfenol A (BPA), mejor conocido como el componente básico monomérico de los plásticos de policarbonato o el cloruro de polivinilo (PVC), afectando el desarrollo biológico de los humanos, causando variaciones en las hormonas masculinas y femeninas. Los ftalatos son omnipresentes en nuestra sociedad y se pueden encontrar en plásticos industriales, artículos para el hogar, pinturas, dispositivos médicos, juguetes para niños y productos

para el cuidado personal, incluidos cosméticos, lociones, protectores solares y perfumes, este aditivo es considerado uno de los más tóxicos [168].

Tabla 2.12. *Plásticos identificados en residuos microplásticos y su clasificación de peligrosidad relativa.*

Tipo de polímero	Densidad [g/cm³]	Puntuación relativa de peligro*
Poliétileno (baja, alta densidad)	0.917–0.965	11
Polipropileno	0.9–0.91	1
Poliestireno	1.04–1.1	1628–30
Poliamida		63–50
Poliétileno tereftalato	1.37–1.45	4
Cloruro de polivinilo	1.16–1.58	10,551–5001

Nota. Puntuación de peligro relativo derivada de diferentes monómeros constituyentes.

Clasificación más alta = mayor peligro

Nota. Adaptado de “Micro-and nano-plastics and human health”, (p. 343-366), por Galloway, Tamara S, 2015, *Marine anthropogenic litter*, Springer, Cham.

Para la salud humana, son las partículas más pequeñas (micro y nanopartículas que son lo suficientemente pequeñas como para ser ingeridas) las que más preocupan. Hay varias formas de ingerir partículas de plástico: por vía oral a través del agua, consumo de productos marinos que contienen microplásticos, la piel a través de cosméticos (identificada como muy poco probable pero posible) o inhalación de partículas en el aire. Es posible que los microplásticos pasen a niveles más altos en la cadena alimentaria. Esto puede ocurrir cuando una persona consume organismos de un nivel inferior en la cadena alimentaria que tiene microplásticos en el intestino o tejido [169]. Los microplásticos en el pescado tienden a estar presentes en el intestino y el tracto digestivo. También se han detectado fibras plásticas en otros alimentos; por ejemplo, miel, cerveza y sal de mesa [162, 170, 171]. La ingesta de microplásticos tiene un importante potencial de que cause efectos biológicos adversos debido a obstrucciones y/o daños intestinales, o la reducción en la asimilación de energía. Sin embargo, es probable que la ingesta de microplásticos pueda desecharse por el excremento y no tenga ningún efecto adverso o que este pueda acumularse inertemente en los intestinos o el estómago. Actualmente no hay muchos estudios que demuestren los efectos negativos de microplásticos en el organismo.

El contacto dérmico puede ocurrir cuando los humanos interactúan con agua contaminada con micro o nano plásticos durante el lavado o a través de exfoliantes faciales/corporales que también

contengan estos materiales. Pero, debido al tamaño de los mismos y dado que la absorción de partículas a través de la piel requiere la penetración del cuerpo, porque se limita a partículas por debajo de 100 nm, es poco probable que se produzca la absorción a través de la piel. Sin embargo, los nano plásticos podrían eventualmente penetrar a través de la piel humana [172]. Las partículas más pequeñas pueden ser ingeridas o inhaladas causando pseudosaciación y bloqueo de vías respiratorias, acumulándose en los pulmones, o abrasión e irritación de la mucosa [16]. Los plásticos entonces se consideran como un vector de transporte de contaminantes y patógenos, y su ingestión proporciona una vía potencial para la transferencia de contaminantes como monómeros y aditivos tóxicos, entre otros contaminantes, aumenta significativamente su capacidad de adsorción de metales pesados en su superficie después de exposiciones prolongadas de radiación UV en diferentes condiciones (aire, agua dulce y de mar).

2.10.7. Reciclaje Químico

De acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión de los Residuos, la gestión integral de los residuos es el conjunto articulado e interrelacionado de acciones normativas, operativas, financieras, de planeación, administrativas, sociales, educativas, de monitoreo, supervisión y evaluación para el manejo de los residuos, desde su generación hasta su disposición final. La gestión de los plásticos comienza desde la generación de estos residuos, la separación, recolección y acopio, transformación (reciclaje) y disposición final. Sin embargo, el reciclaje de los residuos plásticos ha significado una gran alternativa para que estos sean aprovechados de la mejor manera y se evite que lleguen a rellenos sanitarios. Este proceso implica su valorización a través de distintos tratamientos físicos, químicos o biológicos, dependiendo de la tecnología empleada.

El reciclaje de residuos plásticos implica su valorización a través de cuatro categorías principales, re-extrusión (primaria), mecánica (secundaria), química (terciaria) y recuperación de energía (cuaternaria) [173], dependiendo de la tecnología empleada. Cada método proporciona un conjunto único de ventajas que lo hacen particularmente beneficioso para ubicaciones, aplicaciones o requisitos específicos. Los residuos plásticos se consideran unos de los más rentables desde el punto de vista económico, al momento de reciclarlos, debido a que son fáciles de manipular para ser reutilizados en un sin fin de nuevos artículos y materiales. Los tratamientos de reciclaje de plástico mayormente utilizados son los de tipo mecánico y químico. El primero tiene como procesos principales la trituración, lavado y extrusión [174], mientras que el segundo se lleva a cabo mediante

el uso de calor, hasta que las moléculas de los polímeros queden completamente separadas es decir monómeros simples.

I. Reciclaje primario o re-extrusión

También conocido como reciclaje in-situ, de ciclo cerrado o reprocesamiento. Consiste en reintroducir los residuos de origen postindustrial durante la producción, en el propio proceso de extrusión que se lleva a cabo durante la manufactura, con el fin de fabricar productos de manera similar.

II. Reciclaje secundario o mecánico

Este tipo de reciclaje no modifica la estructura química o composición de los residuos plásticos. Pueden realizarse a partir de residuos post industriales o post consumo. Mediante tratamientos térmicos son transformados en otros productos como pellets. Solo se puede realizar en plástico de un solo polímero, por ejemplo, polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), [175] etc. Cuanto más complejo y contaminado es el residuo, más difícil es reciclarlo mecánicamente.

III. Reciclaje terciario o químico

También conocido como despolimerización. En este proceso, los residuos plásticos cambian su estructura y forman nuevas moléculas. Estos nuevos compuestos se utilizan como materia prima o como combustibles. Todo se logra mediante procesos térmicos y mediante el control de la cantidad de oxígeno y el uso de catalizadores [176]. Las principales modalidades son la pirolisis, la gasificación, la hidrogenación y la fragmentación (cracking) catalítico, obteniendo un gas con alta capacidad calorífica, una fase líquida y un residuo sólido. Los polímeros de condensación como el polietileno de tereftalato (PET) y el nylon se degradan para producir unidades de monómero, es decir, materia prima o reciclaje de monómero.

Las tecnologías de reciclaje químico han tenido un crecimiento rápido en Europa. Estos procesos se complementan con reciclaje mecánico cuando este último resulta ineficaz, como es el caso de plásticos difíciles de reciclar o no reciclables como los multicapas, residuos muy contaminados o residuos del reciclaje mecánico. La tecnología detrás de su éxito son los procesos de despolimerización que pueden resultar en un esquema industrial muy rentable y sostenible, proporcionando un alto rendimiento del producto y un desperdicio mínimo. Este tipo de reciclaje tiene ventajas, como la posibilidad de tratar plásticos contaminados y mezclados sin necesidad de un pretratamiento complejo y se pueden obtener productos de alto valor agregado. Entre sus desventajas se encuentra el alto requerimiento energético [177], el costo del equipo y su mantenimiento, además

de un estricto control para no introducir plásticos clorados y no generar dioxinas y furanos. El aprovechamiento térmico de estos materiales tiene más de una ventaja:

- A. Reduce el volumen de residuos hasta diez veces antes de ser enviados al relleno sanitario
- B. La reducción es inmediata sin requerir altos tiempos de residencia.
- C. Se reducen costos de transporte y almacenamiento de residuos
- D. Transforman los RSU y materiales peligrosos a residuos inocuos
- E. Las cenizas son a menudo estériles o no putrescibles
- F. La energía obtenida en el tratamiento térmico y en los procesos de enfriamiento puede aprovecharse in situ.
- G. En el caso de pirólisis y gasificación también se obtienen gases combustibles cuya energía puede almacenarse y ser aprovechada posteriormente.

2.11. Nanotecnología

La nanotecnología es el área que se dedica al desarrollo y análisis de materiales a escala nanométrica (nm). Con el paso de los años se han desarrollado metodologías y técnicas de diseño para la manipulación de estos sistemas. La nanotecnología se ha utilizado en muchos campos de la ciencia como la física, química, farmacéutica, ciencia de los materiales, medicina y agricultura. Una nanopartícula diseñada puede definirse como cualquier partícula producida intencionalmente que tiene una dimensión característica de 1 a 100 nm y tiene propiedades que no son compartidas por partículas no nano escalares con la misma composición química [178], donde un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$) [179]. Los nanomateriales como las nanopartículas magnéticas, los puntos cuánticos, los nanotubos de carbono, los nano cables y los nanosensores como los sensores de magnetorresistencia gigante se utilizan para detectar biomoléculas cuantitativamente con una precisión relativamente buena [180]. La tabla 2.13 enuncia los nanomateriales típicos de diferentes dimensiones [181].

Los nanomateriales y las superficies nanoestructuradas presentan una relación superficie/volumen muy alto, es decir, que los átomos de la superficie se encuentran en cantidades significativas, por lo que dominan las propiedades del material. Se utiliza una amplia gama de materiales para fabricar nanopartículas como óxidos metálicos, cerámicas, materiales magnéticos, semiconductores, puntos cuánticos de carbono, lípidos, polímeros (sintéticos o naturales), dendrímeros y emulsiones [182]. La singularidad de las características estructurales, energéticas, de respuesta, dinámicas y químicas de las nanoestructuras constituye la base de la nanociencia. Las

propiedades químicas de las nanopartículas les brindan ventajas como catalizadores, debido a su gran relación superficie-volumen, morfología superficial y propiedades electrónicas, todas las cuales están relacionadas con el tamaño de las partículas, por lo tanto, el control adecuado de las propiedades y la respuesta de las nanoestructuras puede dar lugar a nuevos dispositivos y tecnologías.

Tabla 2.13. *Nanomateriales típicos.*

Nanoestructura	Tamaño	Material
Nanocristales, puntos cuánticos	Radio, 1-10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, magnéticos. Materiales, carbono.
Otras nanopartículas	Radio, 1-100 nm	Óxidos cerámicos.
Bionanomateriales	Radio, 5-10 nm	Membranas de proteínas.
Nanocables	Diámetro, 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro, 1-100 nm	Carbono, calcogenuros en capas, nitruro de boro (BN), nitruro de galio (GaN).
Bionanotubos	Diámetro, 5 nm	ADN.
Matrices bidimensionales de nanopartículas	Área, varios nm ² –µm ²	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.
Superficies y películas delgadas	Espesor, 1-100 nm	Aislantes, semiconductores, metales, ADN.
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.

Nota. Adaptado de “Nanomaterials Handbook. Edited by Yury Gogotsi”, por Mews, Alf, 2015, *Wiley Online Library*.

La nanotecnología y la nanociencia están desempeñando cada vez un papel más importante para aportar soluciones nuevas e innovadoras para una gran gama de desafíos ambientales, esto debido a que tienen un enorme potencial para proporcionar soluciones en los diferentes campos de remediación ambiental. Estas investigaciones han incrementado en las últimas décadas y sus descubrimientos son muy extensos que han dado como resultado nuevos materiales revolucionarios llamados nanomateriales (NM) y nanopartículas (NPs) que poseen características y aplicaciones muy específicas. [183-185] Estos incluyen métodos mejorados para reducir la contaminación, el tratamiento del agua, la detección ambiental, la remediación y hacer que las fuentes de energía alternativas sean más rentables, amigables con el ambiente y sustentables [185-187]. Muchas de estas aplicaciones han resultado eficaces y eficientes para la remediación ambiental, por motivo de sus específicos y selectos usos, tal y como se muestra en la figura 2.22.

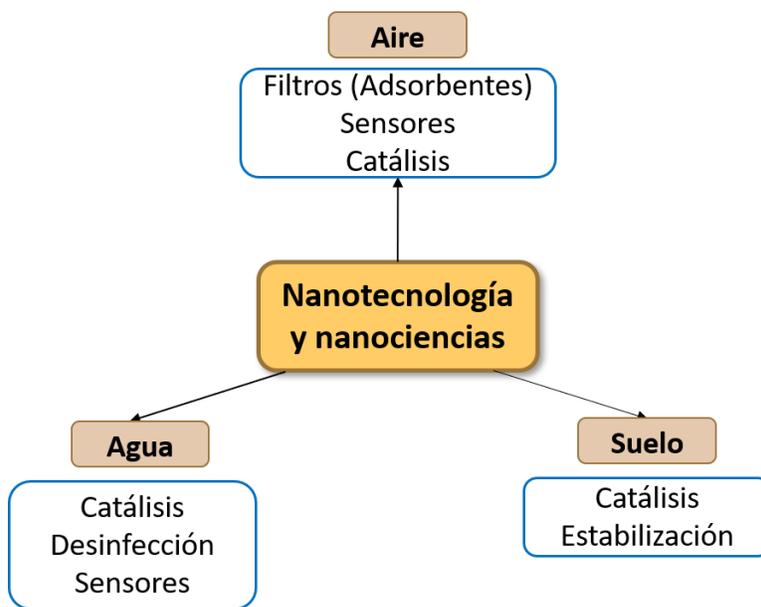


Figura 2. 22. Usos típicos de la nanotecnología en los diferentes campos ambientales.

Las catorce aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son: almacenamiento, producción y conversión de energía, armamento y sistemas de defensa, producción agrícola, tratamiento y remediación de agua, diagnóstico y curación de enfermedades, monitorización biomédica, sistemas de administración de fármacos, detección y control de plagas, control de desnutrición en lugares pobres; procesamiento de alimentos, alimentos transgénicos, remediación de la contaminación atmosférica, construcción e informática [188].

2.11.1. Nanomateriales de carbono

El carbono es uno de los tres elementos básicos (C, H y O) que forman muchos tipos de organismos con otros elementos para constituir la vida en la tierra. Entre los elementos puros de la tabla periódica, el carbono puede asumir diferentes estructuras, como nanotubos de carbono unidimensionales (CNT), grafeno bidimensional, diamante tridimensional e incluso fullerenos de dimensión cero. Con dimensiones a escala nanométrica, las propiedades de los nanomateriales de carbono dependen en gran medida de sus estructuras atómicas y de sus interacciones con otros materiales. La morfología tubular del carbono incluye fibras de carbono, CNT y nanofibras de carbono (CNF). Otras formas de carbono son el grafeno, los negros de humo, los puntos de carbono. El desarrollo de formas alótropas de carbono nanoestructuradas comenzó con el descubrimiento del grafito tridimensional y luego los

nanotubos de carbono unidimensionales (CNT) en 1991 por S. Iijima, además fue el descubrimiento de otro carbono alótopo, el grafeno bidimensional, por Novoselov y colaboradores en 2004 [189].



Figura 2. 23. *Diferentes nanomateriales de carbono.*

Nota. Adaptado de “Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures”, (p. 4744-4822), por Georgakilas, Vasilios, et al, 2015, *Chemical reviews*, 115.

Hasta la fecha, los nanomateriales a base de carbono con sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas y sus posibles aplicaciones han atraído mucha atención. Los puntos de carbono (CD), un nanomaterial basado en carbono de dimensión cero, se está convirtiendo actualmente en uno de los materiales más investigados debido a su potencial como una alternativa no tóxica para los puntos cuánticos basado en semiconductores. Los puntos de carbono es un término ampliamente utilizado para varios tipos de materiales de carbono de tamaño nanométrico. En general, todos los materiales de carbono que tienen partículas de tamaño nanométrico de <10 nm. Además de sus propiedades estructurales que han permitido que este material pueda tener múltiples aplicaciones. En la figura 2.23 se ilustran diferentes ejemplos de nanomateriales derivados del carbono, así como sus dimensiones [190].

2.11.2. Puntos de carbono (CD)

Las nanopartículas de carbono o bien los puntos de carbono fueron producidos por primera vez por Sun y sus colaboradores [191], logrando observar la fotoluminiscencia brillante que se presentaba en el espectro visible cuando se foto-excitaban estos materiales. Los CD han atraído cada vez más atención debido a su alta foto-estabilidad, excitación sintonizable y longitud de onda de emisión, excelente biocompatibilidad, además de ser nanomateriales que no generar efectos negativos en el ambiente [192, 193]. Han tenido una importante aplicación en biomedicina, fotocatalizadores para la descomposición de contaminantes ambientales, sensores y células solares en campo optoelectrónico, entre otras.

Los puntos de carbono (CD) han atraído una atención considerable debido a sus excepcionales propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas, excelentes características catalíticas, fácil fabricación, baja toxicidad y alta estabilidad química. Estos alótopos de carbono cuasiesféricos son típicamente menores de 10 nm y pueden prepararse a partir de una variedad de precursores orgánicos utilizando múltiples técnicas de síntesis que incluyen pirólisis, hidrotermal y síntesis asistidas por microondas y electrólisis, entre otros [194]. La preparación controlable de los CD es fundamental para el estudio científico y el desarrollo de aplicaciones, que se puede realizar mediante la elección cuidadosa del método sintético. Actualmente, los CD se pueden ser preparados por dos posibles enfoques: “de abajo hacia arriba” y “de arriba hacia abajo”. El primero utiliza orgánicos precursores de monómero/polímero, mientras que este último emplea materiales de carbono como el grafito o nanotubos de carbono (CNT).

Los CD son predominantemente amorfos a nanocristalinos con una mezcla de redes de carbono o bien, estructuras atómicas llamadas alótopos, lo anterior, es posible por sus hibridaciones (sp^3 sp^2 y sp), que le permiten enlazarse con más carbonos, [195] ya sea por enlace sencillo, doble o triple. Normalmente están compuestos de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, las concentraciones respectivas de estos elementos disminuirán con respecto al carbono. [104] Una de las propiedades más importantes de los CD es su fotoluminiscencia, que se puede sintonizar en todo el UV a las regiones del infrarrojo cercano (NIR) del espectro. Estas propiedades fluorescentes se pueden ajustar de acuerdo con el tamaño de las partículas, así como las propiedades fisicoquímicas de la superficie (es decir, grupos funcionales que se encuentran en la superficie). Las características de fluorescencia de los CD se deben principalmente a la hibridación y los efectos de sinergia entre el núcleo de carbono y los grupos químicos de la superficie. Los mecanismos de emisión de fluorescencia se pueden dividir aproximadamente en las siguientes categorías: efectos de conjugación

cuántica, estados superficiales, estados moleculares, efectos de emisión mejorada de reticulación (CEE) y efectos ambientales, tal como también se ilustran en la figura 2.24.

Algunos CD emiten luz azul y su longitud de onda de emisión es independiente del tamaño. Se ha propuesto el concepto de dominio de hibridación sp^2 para dominar este fenómeno de emisión de luz azul. Los puntos de carbono poseen una excelente biocompatibilidad y una atractiva funcionalidad de superficie, lo que los convierte en candidatos deseables para la detección fluorescente de metales pesados [196]. Además, la impresión molecular permite crear un sitio de unión selectiva en la superficie de un sensor, lo que facilita las uniones específicas de analitos.

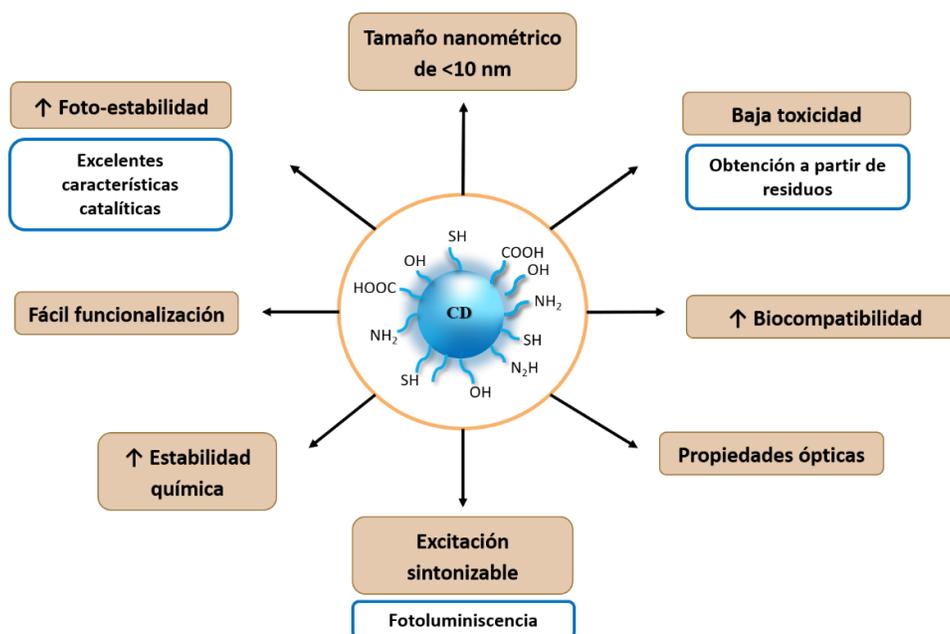


Figura 2. 24. *Propiedades de los puntos de carbono.*

La síntesis de CD utilizando como fuente principal residuos vegetales, animales o industriales como fuente se ha convertido en un foco de interés entre los investigadores. Estos materiales de desecho son económicos y están disponibles en general, y la reutilización de los recursos naturales tiene el potencial de reducir los contaminantes y sus impactos ambientales. Los residuos de fuentes vegetales, como cáscaras, hojas y flores, se prefieren a otras fuentes, y la conversión a CD se realiza principalmente a través del método hidrotérmico [197]. Los puntos de carbón se pueden formar mediante procesos de polimerización y carbonización utilizando un tratamiento térmico para los pellets de polímeros [22].

El aprovechamiento de residuos y subproductos naturales o industriales surge como una posibilidad para la transformación de materiales sin valor agregado en nanomateriales de alto valor agregado, con alto potencial de aplicación en recursos tecnológicos. Los residuos y subproductos poseen suficiente contenido de carbono para ser considerados útiles como materiales de partida para la síntesis de CD, con la ventaja de la seguridad y biocompatibilidad, así como la facilidad para lograr las condiciones de síntesis [198]. La figura 2.25 muestra las principales fuentes del CD, los métodos de síntesis más empleados y algunas aplicaciones relevantes. Hoy en día, el método hidrotermal ha sido uno de los métodos más utilizados para preparar CD debido a los avances en simplicidad, facilidad de operación y bajo costo.

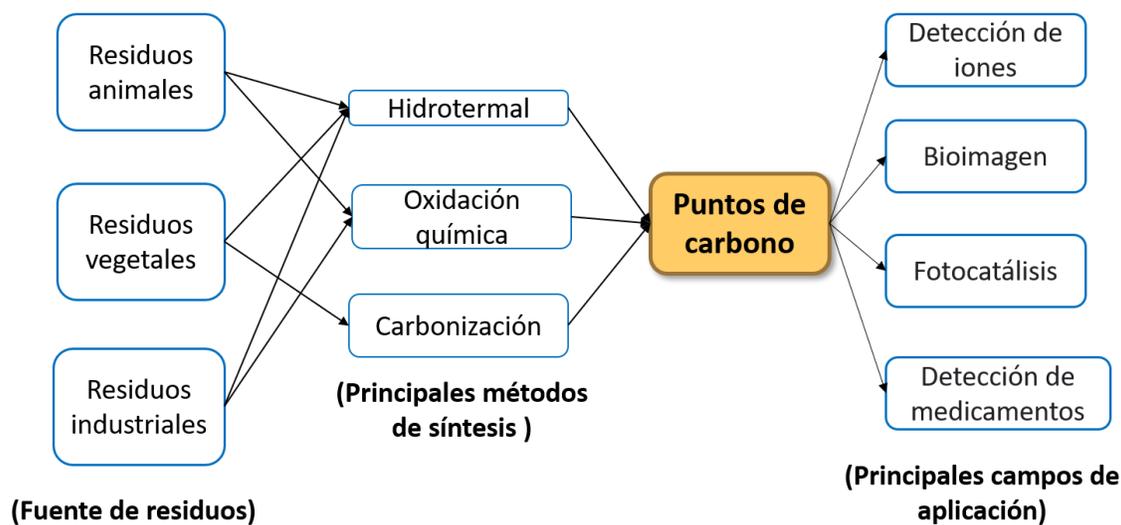


Figura 2. 25. Principales fuentes del CD, los métodos de síntesis más empleados y algunas aplicaciones relevantes.

Las fuentes naturales como el cabello humano [199], la cáscara de limón [200], las botellas de plástico [201, 202] y el estiércol [203, 204], son ricas en grupos amino, azufre, carboxilo e hidroxilo. Dependiendo del método de síntesis y de los materiales utilizados como fuente, estos grupos pueden permanecer en las superficies del CD. Estos grupos, cuando se incorporan en un contenido suficiente, pueden proporcionar solubilidad en agua y posibilidades adicionales de funcionalización de la superficie [205]. La tabla 2.14 enlista algunos ejemplos de los residuos orgánicos que han sido utilizados para la obtención de puntos de carbón; obteniendo rendimientos cuánticos desde un 11.4 % hasta 28.0%. La utilización de este tipo de residuos de origen vegetal ha tenido una relevancia importante en la investigación, puesto que los carbones funcionales derivados de los diferentes métodos de síntesis pueden ser utilizados como quimiosensores en la detección de metales pesados, bacterias o en bioimagen.

Tabla 2.14. *Carbones funcionales elaborados a partir de residuos orgánicos.*

Fuente de Carbono	Método de síntesis	Condición del producto	Rendimiento cuántico	Referencia
Cáscaras de naranja	Hidrotermal	200 ° C / 6 horas	11.4%	[206]
Cáscaras de limón	Hidrotermal	200 ° C / 12 horas	14.0%	[200]
Cáscaras de mango	Hidrotermal	200 ° C / 4 horas	Sin datos	[207]
Cáscaras de cebolla	Carbonización	120 ° C / 15 libras	28.0%	[208]
Cáscara de coco	Hidrotermal	150 ° C / 3 horas	Sin datos	[209]
Papaya	Pirólisis	200 ° C / 15 min	23.7%	[210]
Paja del trigo	Hidrotermal	180 ° C / 4 horas	13.0%	[211]

En el caso de los residuos industriales, su uso como fuente en la síntesis de CD presenta como principal ventaja la posibilidad de reutilizar un material sin valor agregado y contribuir a la reducción de productos de desecho que contaminan el medio ambiente. Los residuos industriales se pueden agrupar en residuos de aceite, papel y plástico. Para el caso de los residuos plásticos se han realizados diferentes síntesis para poder obtener puntos de carbono mediante esta fuente de carbono; en el año 2014 Berkman realizó la detección de Azul de metileno (MB) y azul ácido 25 (AB25) mediante la síntesis por oxidación química asistida por ultrasonidos de botellas de plástico [27], durante el mismo año Kumari A. y colaboradores hicieron la detección para los mismos colorantes por medio de una síntesis hidrotermal con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) [212]. Para el 2019, Hu y su grupo de colaboradores realizaron la síntesis hidrotermal con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para obtener puntos de carbono mediante botellas de PET para la detección de iones de Fe^{3+} . [201] En colaboraciones más recientes en el presente año 2021 Yaoping Hu · Mingfu Li y colaboradores emplearon H_2SO_4 (98%) como método oxidativo para romper los enlaces de las botellas de PET y con ello obtener puntos de carbono para la para la deshidratación catalítica casi homogénea de fructosa a 5-hidroximetilfurfural (HMF) [213]. Estos hallazgos proporcionan una ruta sostenible novedosa que utiliza plásticos reciclables para sintetizar puntos de carbono con síntesis menos agresivas, además de importantes porcentajes de rendimiento para la conversión de biomasa en importantes sustancias químicas para diversas aplicaciones. En la tabla 2.15 se describen los quimiosensores elaborados a partir de residuos plásticos.

Tabla 2.15. *Quimiosensores elaborados a partir de residuos plásticos.*

Fuente de Carbono	Método de síntesis	Condición del producto	Aplicación	Rendimiento cuántico	λ ext (nm)	Referencia
Botellas de plástico	Hidrotermal	H ₂ O ₂ /180 ° C / 12 horas	Iones férricos (Fe ³⁺)	5.20%	434	[201]
Botellas de plástico	Oxidación química asistida por ultrasonidos	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /700 W/2min	Azul de metileno (MB) y azul ácido 25 (AB25)	4.84%	514.5	[27]
Pirólisis de poliolefina	Oxidación química asistida por ultrasonidos	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ / 700W/2h	Iones Cu ²⁺ , Imágenes de células vivas	4.84%	490	[202]
Botellas de PET	Hidrotermal	H ₂ O/ 800 ° C/1h	Azul de metileno (MB) y azul ácido 25 (AB25)	MB: 91% - 99%, AB25: 70%-97%	514.5	[212]
Bolsas de plástico	Hidrotermal	H ₂ O ₂ (0.2, 2.0 y 5.0% en peso) /180 ° C/12 h	Iones Fe ³⁺ Imagen celular	3.36% y 4.08%	405	[214]
Polietileno (HDPE)	Hidrotermal	H ₂ SO ₄ / 200 ° C / 5 h.	E. coli.	60%	427	[215]
Polipropileno (PP)				65%	428	
Polietileno de tereftalato (PET)				69%	429	
Poliestireno expandido (EPS)	Solvotermal	CHCL ₃ /180 °C/ 8 h/ 5% EDA	Iones de Au ³⁺ ,	20%	365	[22]
Tapas comerciales de Ácido Poli láctico (PLA)	Hidrotermal	H ₂ O/ 240 ° C/ 4. 20 y 120 h	-	-	254 nm	[38]
Polipropileno (PP)	Termal	C ₂ H ₅ OH/ 200 °C, 250 °C y 300 °C / 20 min	-	-	465 nm	[7]
Poliuretano	Hidrotermal	H ₂ SO ₄ 2.0, 2.5, y 3.0 M / 200, 250, y 300 °C / 2, 4, y 6h	Iones de Ag (I)	33%,	492 nm	[8]

2.11.3. Puntos de carbono como quimiosensores

En los últimos años, la investigación se ha centrado en el desarrollo de sensores químicos para el análisis de iones metálicos a concentraciones molares muy bajas. Los sensores químicos cubren todos los dispositivos empleados para monitorear, medir y analizar la señal química generada debido a cambios en la concentración de analito [69].

Los sensores químicos se han aplicado ampliamente para la detección in situ de múltiples metales pesados. En particular, los sensores basados en nanomateriales han demostrado ser muy prometedores en la detección de metales pesados debido a su gran área de superficie, alta eficiencia catalítica, alta reactividad de superficie y fuerte capacidad de adsorción. El primer quimiosensor fluorescente fue informado por F. Goppelsröder en 1867 y era un método para la determinación de iones de aluminio (Al^{3+}) mediante la formación de un quelato de morina fuertemente fluorescente. Esto condujo al desarrollo de una serie de quimiosensores fluorescentes para la determinación de muchos otros iones metálicos, durante los siguientes años [216]. Actualmente, una amplia variedad de nanomateriales, como nanopartículas metálicas, materiales a base de carbono y materiales a base de silicio, se han utilizado ampliamente en el diseño de estos sensores. La sensibilidad mejorada de los nanosensores se origina por su alta reactividad, gran relación superficie / volumen, alto grado de funcionalización y propiedades dependientes del tamaño [217].

Los quimiosensores se definen como estructuras, que pueden ser orgánicas o inorgánicas, capaces de interactuar con un analito de forma selectiva, dando como resultado un cambio en alguna magnitud física observable del sistema. La mayoría de estos quimiosensores son de carácter orgánico y pueden ser polifuncionales, esto significa que pueden ser acoplados para biomedios que se encuentre selectivos a un ion específico o microorganismo que sea capaz de adaptarse a estos. Entre los ligantes polifuncionales que más se han utilizado en aplicaciones con analitos metálicos son de carácter aminoácidos, péptidos, mercaptanos y tioderivados, proteínas, entre otros [218]. Idealmente un sensor químico está formado por dos partes bien diferenciadas. Un elemento de reconocimiento molecular o iónico (receptor) que interactúa selectivamente con un determinado componente de la muestra (analito), y un elemento instrumental (transductor) que traduce la interacción en una señal procesable. En este caso los quimiosensores fluorescentes están constituidos por una unidad receptora (ionóforo) y una unidad activa (fluoróforo), las cuales pueden estar integradas en una sola unidad molecular o bien puede estar enlazadas entre sí a través de un espaciador (figura 2.26).

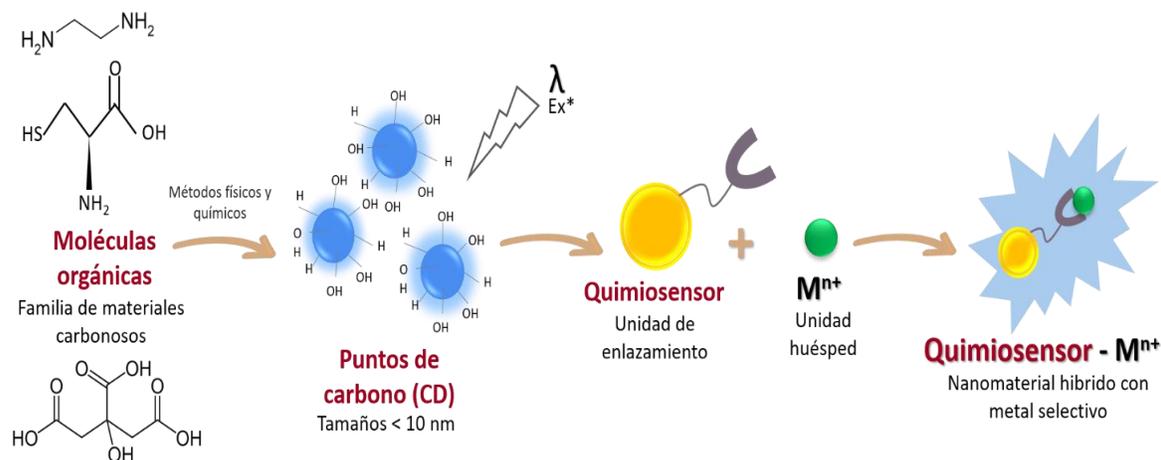


Figura 2. 26. Esquema quimiosensor fluorescente.

Los quimiosensores fluorescentes de puntos cuánticos de carbono, pueden detectar una especie química (analito) por medio de un cambio fluorescente como respuesta a este analito. Por lo general este analito provoca un cambio químico o físico, que es traducido como un cambio fluorescente. Para detectar los fenómenos en las propiedades ópticas y estructurales de las nanopartículas se especifican de ciertos equipos para la señalización, expresadas por cambios en las propiedades de esa unidad de manera energética, siendo los cambios en las propiedades redox, cromogénicas o fluorescentes, los que proporcionan las señales para los sensores moleculares electroquímicos colométricos y fluorescentes.

2.11.4. Técnicas de caracterización de puntos de carbono.

La caracterización de materiales a escala nanométrica se apoya de técnicas espectroscópicas, de difracción y de diversos tipos de microscopías. Las técnicas espectroscópicas son indispensables para el estudio y caracterización de superficies y nanomateriales, ya que proveen información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición química, las propiedades electrónicas y las interacciones intra e intermoleculares. Existen muchas técnicas que permiten analizar los materiales a nano escala y son selectivas a las primeras capas atómicas de la superficie [179]. Algunos ejemplos son la Dispersión de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmitancia (TEM), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de Absorción UV-Visible, la Espectroscopía de Fluorescencia, Análisis Termogravimétrico (ATG), entre otras.

I. Espectroscopía de absorción UV-Visible.

Es una técnica que mide la longitud de onda del espectro visible (entre 200 nm y 700 nm), que es absorbida o transmitida por una muestra en comparación con una muestra de referencia o en blanco. Esta se irradia de manera continua, la radiación es absorbida cuando la energía de un fotón que colisiona con la molécula coincide con la energía requerida para que sus electrones sean promovidos de su estado basal hacia aquellos orbitales desocupados de mayor energía [219].

Todas las moléculas orgánicas son capaces de absorber la radiación electromagnética en la zona de luz visible. Por encima de una longitud de onda de 200 nm la absorción se restringe a enlaces más complejos o ciertos grupos funcionales (cromóforos) que tienen electrones de valencia con energías de excitación más bajas. Las energías de excitación relacionadas con los electrones que forman los enlaces más sencillos son muy elevadas de forma que su absorción se restringe a la zona del UV de vacío, es decir, su respuesta se encuentra por debajo de los 185 nm, esto implica una mayor cantidad de errores experimentales y lecturas saturadas.

II. Espectroscopía de fluorescencia

Esta técnica mide la energía emitida de las moléculas cuando los electrones que se encuentran excitados vuelven a los orbitales del estado basal (de menor energía) tras haber sido irradiados por un haz de energía electromagnética, el equipo detecta los fotones emitidos a diferentes longitudes de onda y de esta manera se genera el espectro de emisión de fluorescencia. La fluorescencia ha resultado ser una herramienta confiable en la caracterización de materiales debido a que es sensible, selectiva y puede dar un amplio espectro de información sobre la composición, características, origen y distribución de diferentes moléculas.

III. Difracción de rayos X (XRD)

La información que se obtiene a partir de un difractograma permite determinar el sistema cristalino al que pertenece el compuesto analizado, así como los parámetros de celda, es decir, la unidad con que se organiza un cristal. Con las intensidades de las reflexiones es posible determinar la distribución de los átomos dentro de la celda (análisis estructural). La geometría de los perfiles en los “picos” o máximos de difracción, permite determinar el tamaño de los cristales. Uno de los métodos más utilizados es el llamado “Polvo al Azar” o “Debye-Scherrer”, el cual consiste en irradiar con Rayos X una muestra que está compuesta por cierta cantidad de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles, basándose en la Ley de Bragg (Figura 2.27).

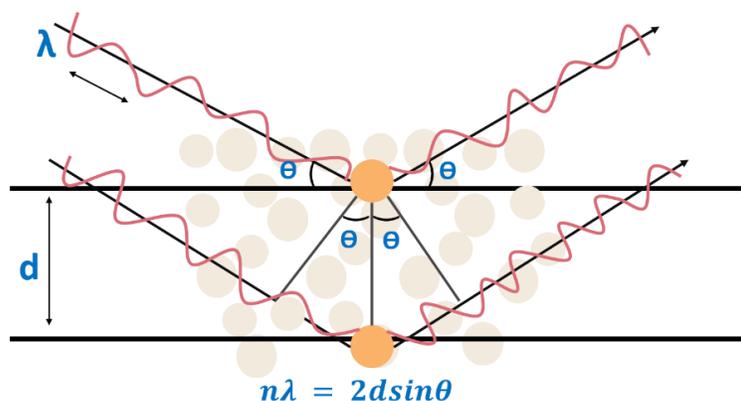


Figura 2. 27. Ley de Bragg para Difracción de Rayos X.

La ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$. Donde n es un entero, λ es la longitud de onda característica de los rayos X que incide en la muestra cristalizada, d es la distancia interplanar entre las filas de átomos, y θ es el ángulo del haz de rayos X con respecto a estos planos. Cuando se cumple esta ecuación, los rayos X dispersos por los átomos en el plano de una estructura periódica están en fase y la difracción se produce en la dirección definida por el ángulo θ . En el caso más simple, un experimento de difracción de rayos X consiste en un conjunto de intensidades difractadas y los ángulos en los que se observan.

IV. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que utiliza un rango entre 4000 y 400 cm^{-1} para irradiar las muestras a estudiar, estas absorben la onda infrarroja de acuerdo con los enlaces químicos y estructurales de las moléculas, proporcionando información de la estructura específica, específicamente los grupos funcionales que la conforman, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). En la tabla 2.16 se puede observar los enlaces atribuidos a cada frecuencia de vibración [220].

Tabla 2.16. Enlaces atribuidos a las diferentes frecuencias de una espectroscopia FTIR.

Enlace	Tipo de vibración	Frecuencia (cm^{-1})
N-H	Amidas y aminas primarias y secundarias	3500-3100 Streching 1640-1550 blending
O-H	Ácidos carboxílicos	3400-2400
C-H	Enlaces CH ₃	1450-1375
C=O	Carbonilos	1800-1650
C=C	Aromáticos	1600 y 1475
C-O	Amidas Ácidos carboxílicos	1680-1630 1300-1000
C-N	Aminas	1350-1000

Nota. Adaptado de "Introduction to spectroscopy", (p. 4744-4822), por Pavia, Donald L, et al, 2014, Cengage learning.

V. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Técnica de análisis topográfico, estructural y composicional que es empleada para la obtención de imágenes de materiales (en este caso nanopartículas) debido a su alta resolución y capacidad de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras. Su versatilidad está dada por su alta resolución (desde 2 nm) y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad focal. Los microscopios trabajan con un haz de electrones para generar la imagen y en condiciones de alto vacío (10^{-6} torr), las partes esenciales del microscopio son: columna de electrones, consola de controles y sistema de adquisición de imágenes.

Se da la respuesta del material debido al impacto de un haz de electrones, el haz se mueve en el plano xy, de forma que recorre el área deseada o planificada. La muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece información acerca de sus propiedades ópticas. En la parte superior de la columna se encuentra el emisor de electrones, que genera un haz de electrones, éste es conducido y dirigido por lentes electromagnéticas, el sistema de deflexión mueve el haz en forma de “zig zag” para hacer un barrido superficial del material, produciendo señales por la interacción del haz con el espécimen (Figura 2.28).

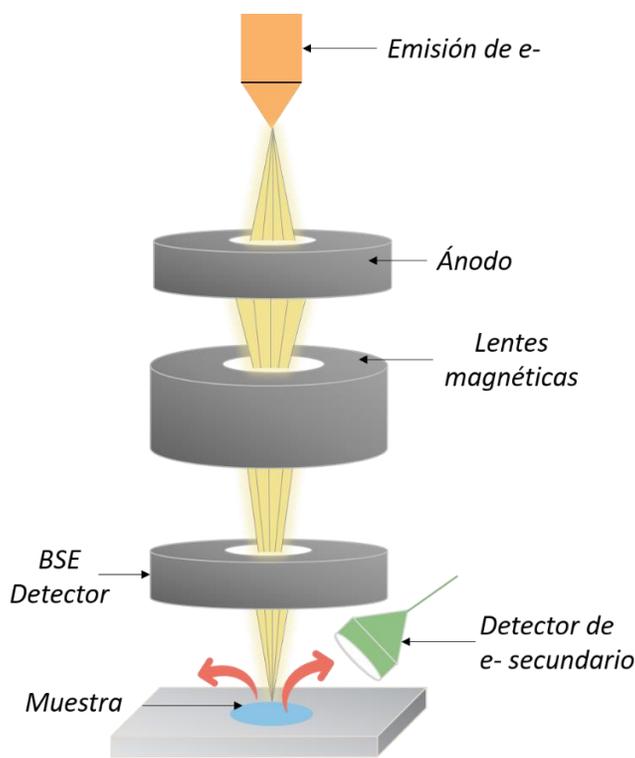


Figura 2. 28. Diagrama de funcionamiento de microscopio electrónico de barrido.

VI. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una graduación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes (Figura 2.29)

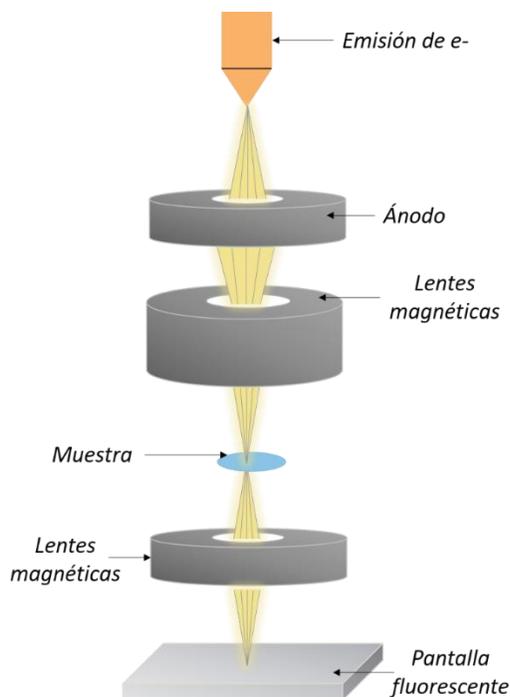


Figura 2. 29. Diagrama de funcionamiento de microscopio electrónico de transmitancia.

VII. *Análisis termogravimétrico (ATG)*

El análisis termogravimétrico mide la masa de una muestra mientras esta última se calienta o se enfría en una atmósfera definida y en función de la temperatura, en una atmósfera controlada. El cambio en la masa se puede cuantificar y los datos se pueden enviar al software de la computadora. Esto permite el cálculo de un análisis gráfico de la disminución de la masa de la muestra en función del aumento de la temperatura donde la masa de la muestra se representa gráficamente frente a la temperatura. La presentación gráfica puede representar que no existen cambios en la masa de la muestra, una disminución constante de la masa seguida de una meseta, lo que indica una pérdida en el contenido de humedad, descomposición de masa en una o varias etapas o un aumento de la masa, lo que representa que se generó una reacción oxidativa.

3. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental ha aumentado de manera crítica, debido al crecimiento poblacional, la producción masiva de insumos y el aumento de residuos y su mala gestión en el mundo; por ejemplo, los residuos sólidos como el plástico y los metales pesados presentes en el agua.

Actualmente, el plástico está presente en casi todos los aspectos de la vida cotidiana de la población, a través de sus múltiples presentaciones, como botellas, cucharas, contenedores, ropa, etc. Además, es una importante fuente de economía a nivel mundial. Durante el año 2020, la producción de plástico alcanzó los 367 millones de toneladas en todo el mundo [221]. Sin embargo, en los últimos años, el uso y la distribución de dicho producto ha aumentado excesivamente y ha generado fuertes impactos socioambientales. Esta situación ha sido resultado de una mala gestión política y comercial, y a las propias características moleculares del plástico, las cuales ocasionan gran resistencia a la degradación ambiental y a la biodegradación, es decir, que no se descomponen fácilmente en el ambiente y son resistentes al ataque microbiano [222].

El impacto ambiental de los residuos plásticos es especialmente grave para los mares y los océanos, debido a que la baja densidad de los plásticos facilita su dispersión, lo que les permite que puedan transportarse miles de kilómetros desde sus fuentes originales [223]. Además, la contaminación plástica puede alterar el ciclo del agua en los suelos [224]. La presencia de los plásticos en las geósferas ambientales afecta principalmente a la fauna que las habitan, ya que estos residuos pueden ingresar a su tracto digestivo, acumularse y modificar su calidad de vida. Hoy en día, se están implementando métodos de gestión destinados a reducir los efectos adversos del plástico sobre el ambiente, debido a que los métodos comúnmente utilizados involucran el apilamiento y la quema de plástico transfieren el problema, pero no lo resuelven eficientemente.

Otra problemática ambiental es la actividad minera, esta es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, suministrando insumos a una serie de industrias (construcción, metalúrgica, siderúrgica, química y electrónica). De acuerdo con información de la Dirección General de Minas, la industria minera nacional es mayoritariamente metálica, y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo [97]. Sin embargo, la descarga de efluentes que la misma genera ha sido de suma importancia, puesto que es una de las actividades antropogénicas con mayores contaminantes metálicos que ingresan al ambiente.

Los metales pesados, son elementos que generan diversos problemas ambientales de gran impacto en México por su contaminación en el agua, aire y suelo, los cuales van aumentando, año tras año, por las actividades antrópicas y naturales. Esta situación caótica es reflejada en el acceso a la seguridad alimentaria y a la salud pública de la población. Al no ser biodegradables, tienden a bioacumularse, por lo que, si están presentes en una concentración excesiva en el suelo, el agua subterránea y algunas corrientes de residuos acuosos pueden volverse extremadamente tóxicos para los micro y macro ambientes vivos receptores.

En la actualidad la industria y la investigación utilizan diversos métodos para la detección de estos contaminantes que, aunque se obtienen resultados precisos, estos llegan a ser costosos y se necesitan de laboratorios especiales para el manejo de las muestras, además, no son portables, tales como la de Absorción Atómica (AAS), Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS), Espectrofotometría de Absorción de Rayos X, Cromatografía Iónica, Espectrometría de Minúsculaluorescencia de Rayos X (XRF), Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis). La fluorescencia es una técnica atractiva para la detección y determinación de metales pesados, debido a las diversas ventajas que esta ofrece en cuanto a la selectividad, sensibilidad, bajo costo y la oportunidad de poder realizar mediciones in situ.

La fluorescencia es un proceso de emisión de fotones, el cual ocurre durante la relajación molecular a partir de estados electrónicos excitados. Estos procesos fotónicos implican transiciones entre estados electrónicos y vibratorios de moléculas fluorescentes poliatómicas (fluoróforos). El diagrama de Jablonski (Figura 3.1) ofrece una representación conveniente de la estructura del estado excitado y las correspondientes transiciones. Cada estado electrónico se divide en múltiples subniveles que representan la vibración molecular y con ello la energía para cada nivel. Es decir, la fluorescencia se genera cuando una sustancia absorbe energía luminosa en una longitud de onda corta (mayor energía) y luego emite energía luminosa en una longitud de onda más larga (menor energía). Además, esta técnica puede aplicarse a materiales nanométricos, que ofrezcan las características para poder observar dichos cambios físicos cuando se provoque a una interacción entre un metal pesado (contaminante) y un adsorbente (nanomaterial).

Tal es el caso de los puntos de carbono como quimiosensores. Los sensores químicos se han aplicado ampliamente para la detección in situ de múltiples metales pesados. En particular, los sensores basados en nanomateriales de fuentes de carbono, especialmente los que son obtenidos a partir de residuos orgánicos, lo cual es altamente favorable ambientalmente y donde las

metodologías experimentales para su obtención también permiten una gestión adecuada para la realización de dichos materiales.

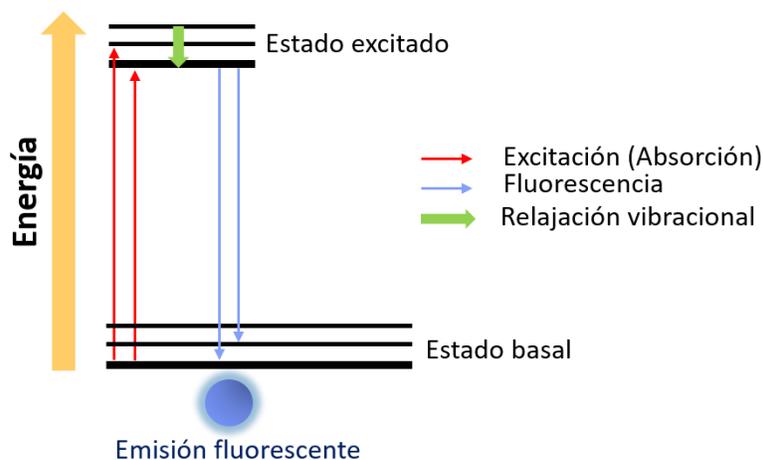


Figura 3. 1. Diagrama de Jablonski.

Con referencia a lo anterior, la presente investigación busca desarrollar un método de aplicación innovador y funcional en el aprovechamiento y la valorización de los residuos plásticos, los cuales serán sometidos a un tratamiento químico para poder obtener nanomateriales denominados “puntos de carbono funcionalizados”. Estos materiales servirán como precursores para la elaboración de un nanofiltro, el cual será capaz de detectar por medio de la técnica de fluorescencia y retener metales tóxicos provenientes del agua sintéticamente contaminada. De esta forma, la elaboración de este nanofiltro permitirá generar nuevos métodos de alto desempeño y funcionalidad, capaces de obtener resultados sostenibles y rápidos para la detección y la remoción de metales pesados (Figura 3.2).

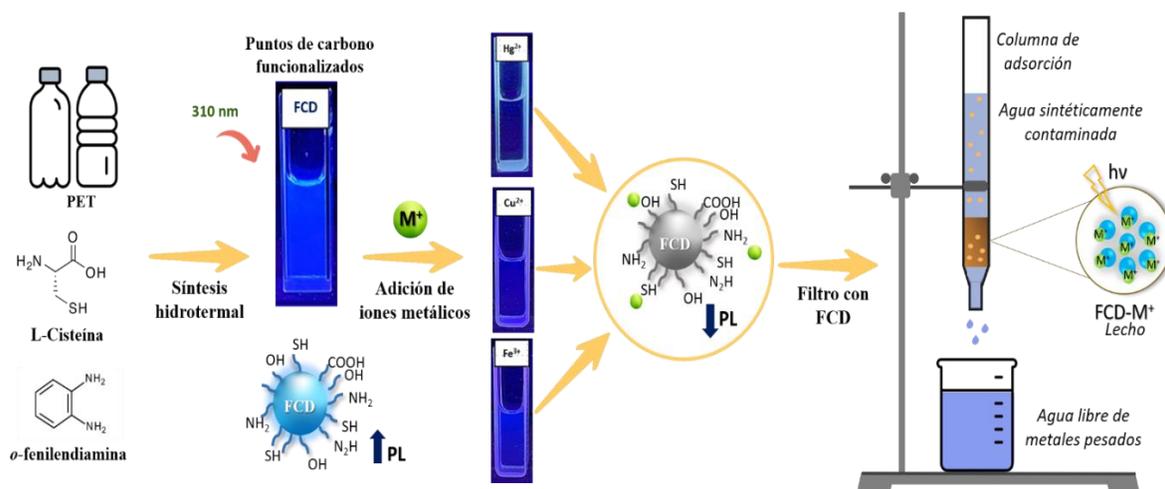


Figura 3. 2. Metodología para la eliminación de metales pesados en agua sintéticamente contaminada. PL: Fluorescencia; FCD: Puntos de carbono funcionalizados; M⁺: Iones metálicos; PET: Polietilen tereftalato.

3.1. Objetivo General

- Detectar y eliminar metales tóxicos en agua sintéticamente contaminada por medio de un nanofiltro desarrollado con puntos de carbono funcionalizados provenientes de residuos plásticos.

3.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar puntos de carbono funcionalizados a partir de residuos plásticos, L-cisteína y *o*-fenilendiamina, mediante un método hidrotermal para el desarrollo de un nanofiltro que remueva los metales tóxicos en agua sintéticamente contaminada.
2. Caracterizar y analizar los puntos de carbono funcionalizados por medio de técnicas ópticas, como la Difracción de Rayos X (XRD), la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), el Análisis Termogravimétrico (TGA), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
3. Probar los puntos de carbono funcionalizados como quimiosensores para la detección de metales tóxicos en agua, a través de la espectroscopía de UV-Visible y la fluorescencia.
4. Desarrollar un nanofiltro mediante los puntos de carbono funcionalizados para la remoción de metales tóxicos, localizados en agua sintéticamente contaminada.
5. Determinar las condiciones óptimas de remoción de los metales tóxicos en el nanofiltro, a través de un diseño experimental 2^k factorial que parte de los parámetros de la concentración del contaminante, la masa del material adsorbente y la recirculación.

3.3 Hipótesis

Es posible realizar la síntesis de residuos plásticos, mediante un método hidrotermal para obtener puntos de carbono funcionalizados con L-cisteína y *o*-fenilendiamina, comprobando sus propiedades ópticas y estructurales mediante la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), intensidad de fluorescencia, absorbancia UV-Vis, Difracción de Rayos X (XRD), espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), y poder utilizarlos como quimiosensores para la detección de metales pesados, además del diseño y elaboración de un nanofiltro que pueda adsorber metales pesados que se encuentren presentes en agua sintéticamente contaminada.

3.4 Alcances

- Se desarrollará una metodología para el reciclaje químico de los residuos plásticos y con ello la detección de metales pesados en agua sintéticamente contaminada.
- Se sintetizarán puntos de carbono funcionalizados a partir de residuos plásticos, L-cisteína y *o*-fenilendiamina mediante una síntesis hidrotermal.
- Se empleará un diseño experimental para encontrar las condiciones óptimas de operación del nanofiltro para remover metales tóxicos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

Los productos químicos y disolventes fueron adquiridos en Sigma Aldrich, los cuales se utilizaron sin una purificación adicional. Las botellas de plástico PET se recolectaron de los residuos sólidos del edificio F de la Facultad de Química, UNAM y se reciclaron para transformarlos en CDs. A continuación, se enlistan los materiales utilizados:

- I. Agua desionizada
- II. Agua destilada
- III. Reactivo químico de *L-Cisteína* ($C_3H_7NO_2S$), *o-fenilendiamina* ($C_6H_4(NH_2)_2$)
- IV. Reactivos de sales de nitratos de diferentes iones metálicos: *nitrato de cobalto (II) hexahidratado* ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), *nitrato de níquel (II) hexahidratado* ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), *nitrato de hierro (III) nonahidratado* ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), *nitrato de aluminio nonahidratado* ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), *nitrato de zinc hexahidratado* ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), *nitrato de bario* ($Ba(NO_3)_2$), *nitrato de cadmio* ($Cd(NO_3)_2$), *nitrato de sodio* ($NaNO_3$), *nitrato de magnesio hexahidratado* ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), *nitrato de calcio tetrahidratado* ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), *nitrato de mercurio* ($Hg(NO_3)_2$), *nitrato de cobre* ($Cu(NO_3)_2$), *nitrato de potasio* (KNO_3).
- V. Botella de PET 1L marca “Bonafont”
- VI. Solución buffer HEPES (pH 7.0)

4.2 Síntesis de los puntos de carbono (CD)

La obtención de puntos de carbono funcionalizados se diseñó con el objetivo de lograr una conversión ecológica de residuos plásticos de un solo uso en carbones funcionales fluorescentes mediante un enfoque sintético de un solo paso. Los residuos plásticos recolectados se dividieron en piezas pequeñas (~1.0 x 1.0 cm). Posteriormente se lavaron con agua destilada para remover suciedad y finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 h.

Los residuos de PET previamente cortados y lavados se colocaron en un crisol de cerámica, llevándose a un calentamiento de 450 ± 2 °C (una tasa de calentamiento de 10 °C/min) durante 2 h en aire, con la finalidad de someterlos a un proceso de calcinación. El producto formado de color marrón oscuro se trituró hasta obtener un polvo fino color negro (figura 4.2). Para la obtención de los puntos de carbono se siguieron dos rutas como metodología (ruta 1 y ruta 2).

A. Ruta 1.

Se pesaron 0.25 g del producto calcinado y se transfirieron a una autoclave de acero inoxidable recubierto con teflón que contenía 30 ml de agua desionizada. Posteriormente se llevó a cabo un tratamiento hidrotermal a una temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h, para obtener una dispersión como producto final del PET carbonizado (PCD), la cual se purificó y secó para finalmente realizar su caracterización. En la figura 4.1 se ilustra la metodología experimental para la síntesis de los carbonos funcionales a partir de los residuos plásticos.

B. Ruta 2.

El producto obtenido de la calcinación se mezcló con L-cisteína y o-fenilendiamina (1:2:1) y se disolvió en agua desionizada (30 mL). La mezcla resultante se transfirió a una autoclave que contenía teflón y se calentó a $200^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h, con el fin de que se llevara a cabo una síntesis hidrotermal. Se centrifugó (9000 RPM, durante 20 min) y se eliminó el residuo marrón-negro obtenido, se filtró para eliminar los residuos restantes y el filtrado se secó a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h para finalmente obtener los FCD (polvo fino color marrón oscuro).

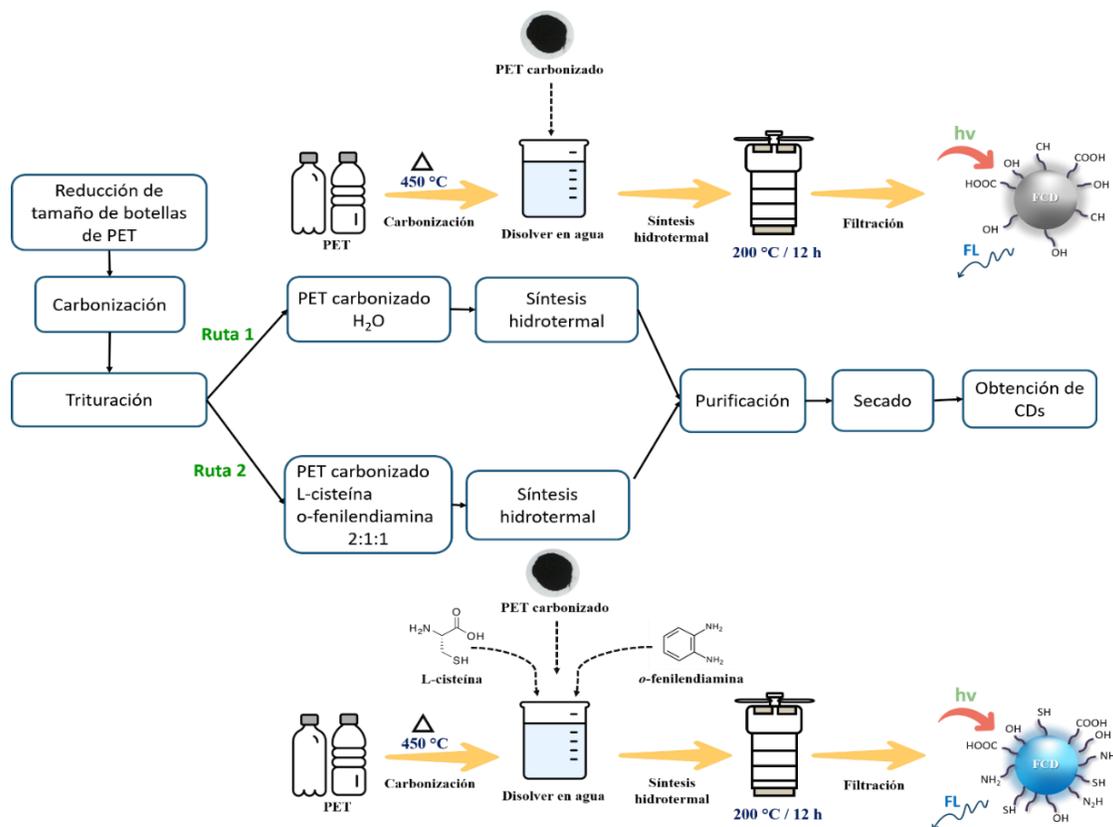


Figura 4. 1. Metodología experimental para la síntesis de los puntos de carbono funcionalizados mediante la ruta 1 y ruta 2.



Figura 4. 2. PET Carbonizado a 450 °C durante 2 h.

4.3 Caracterización de los puntos de carbono funcionalizados y pruebas de comportamiento

Se realizó la caracterización de los puntos de carbono obtenidos a través de diferentes técnicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopía de absorción UV-Visible y la espectroscopía de fluorescencia. Para las muestras de CDs, la XRD se realizó en un Bruker D8 Advance Davinvi, utilizando un filtro de Ni para la radiación de Cu K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), y el ángulo de difracción en 2θ estuvo en el rango de 20° a 80° operando a un voltaje de 40 kV, 30 mA. El tamaño de cristalito de los CD se calculó utilizando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

Donde;

D: diámetro [nm]

FWHM: ancho de línea a media altura (por sus siglas en ingles)

K: $2 \left[\frac{\ln(2)}{\pi} \right] \times \frac{1}{2} \cong 0.93$ es una constante relacionada con la forma del grano/cristalito,

Λ : longitud de onda del haz de RX

Θ : el ángulo de Bragg en grados.

La ecuación de E. Scherrer es el caso límite en el que solo consideramos el tamaño de grano de los cristalitos como responsable del ensanchamiento de los picos de difracción, y solo predice valores cercanos a los obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido cuando el cristalito y el grano son similares, tal como en el caso de un material nanoestructurado.

La morfología y el tamaño de los CD se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-5900-LV), equipado con detector EDX, completamente automatizado en los 5 ejes, la microscopía electrónica de transmitancia (TEM, JEOL JEM-2010). Los espectros infrarrojos (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) se registraron en un Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR/FIR para CD para determinar los grupos funcionales como -C=O , -OH , -NH_2 , SH . La estabilidad térmica de los CD se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA METTLER TOLEDO DSC1) en cubetas de alúmina; flujo de aire: 50 mL/min para cada muestra ($10 \pm 1\text{ mg}$) con una precisión de $\pm 0,02^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$; rango de calentamiento: 50 a 900°C . Para las propiedades de fluorescencia de los CD y las pruebas de foto-actividad de los puntos de carbono para la detección de los iones metálicos, se estudiaron en un Fluorímetro F-96 Pro y los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 25, tomando $5\text{ }\mu\text{L}$ de FCD y PCD respectivamente para su medición.

4.4 Pruebas de foto-actividad de los CD en fluorescencia para la detección de metales pesados

4.4.1 Pruebas de reconocimiento de enlaces metálicos

Las soluciones de FCD y PCD se tomaron cada uno en una celda de fluorescencia (3.0 mL) y se registraron los espectros de emisión a 387 nm después de excitar a 310 nm . Los estudios de reconocimiento de enlaces metálicos se realizaron para los siguientes cationes ($5.0\text{ }\mu\text{L}$, 10 mM): Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ y Zn^{2+} , al ser agregados cada uno a los FCD y PCD ($5.0\text{ }\mu\text{L}$, $25\text{ mg}/3\text{ mL}$) disueltos en buffer HEPES a un pH de 7.0 para medir su intensidad de fluorescencia a una longitud de onda de emisión en 310 nm (Figura 4.1).

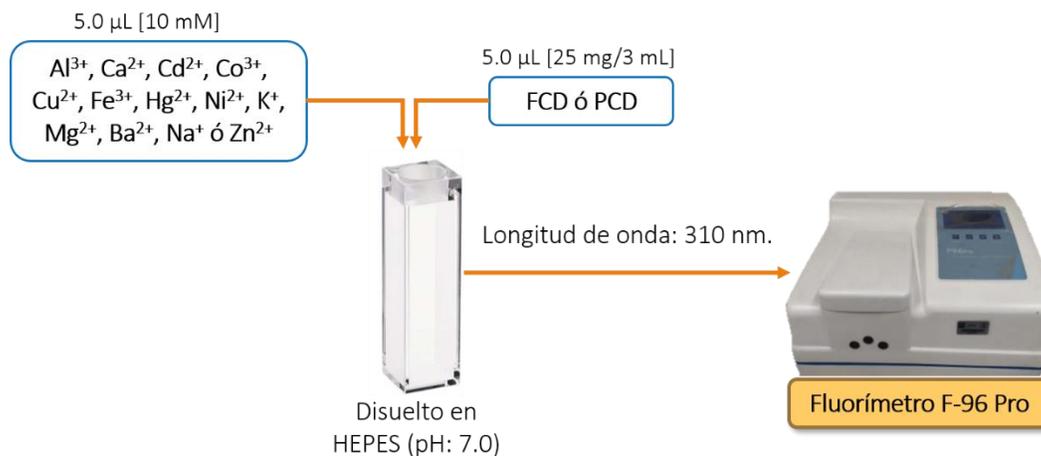


Figura 4. 2. Metodología para prueba de reconocimiento de enlaces metálicos.

4.4.2 Estudios de titulación: FCD frente a iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}

La selectividad de enlace del ligante con los iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} fue realizada mediante titulación espectrofotométrica; en donde se determinó la intensidad de fluorescencia la cual se graficó contra la concentración. Para cada adición sucesiva de iones metálicos: Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} (0 mM a 0.62 mM) a la solución de FCD (5.0 μL , de 25 mg/3 mL en 2.5 mL), se analizó la disminución de la intensidad. El límite de detección de CD para Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} también se determinó a partir de un gráfico (intensidad de fluorescencia frente a la concentración de iones metálicos (Figura 4.2).

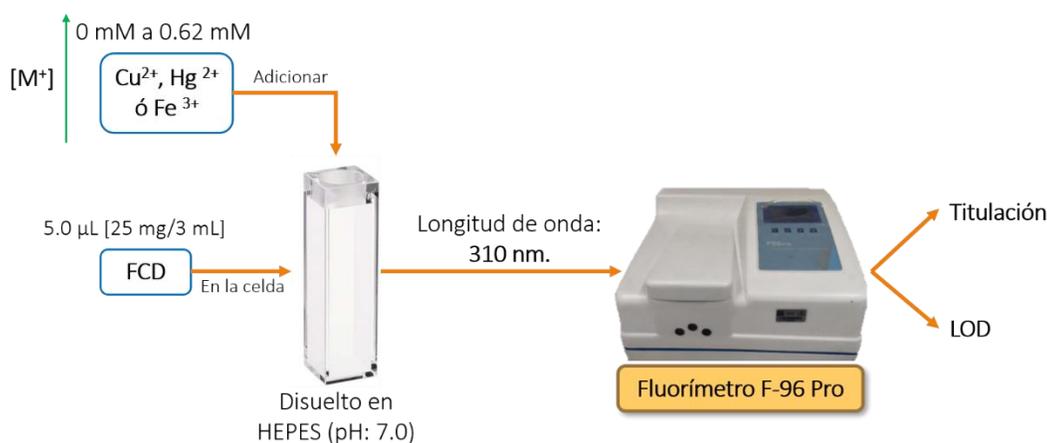


Figura 4. 3. Metodología para la titulación (CD frente a iones metálicos).

4.4.3. Cálculo de límite de detección (LOD)

El Límite de Detección (LOD) es la concentración mínima del analito en una muestra, que puede ser detectada, bajo condiciones de operación establecida. La metodología se siguió con base en una curva de calibración a diferentes concentraciones de FCD y la desviación estándar de los experimentos. Para la curva de calibración se midió el valor de la pendiente (m_{cc}), el coeficiente de determinación (r^2) y la desviación estándar (σ) correspondiente a los experimentos por triplicado.

Con el uso del método 3σ , el LOD para los FCD se determinó de la siguiente manera:

$$\text{Limit of Detection (LOD)} = \frac{3\sigma}{m_{cc}}$$

Donde;

σ : Desviación estándar de los experimentos por triplicado

m_{cc} : Pendiente de la curva de calibración

Se consideró como criterio de aceptación para el $r^2 \geq 0.98$.

4.4.4. Método de variación continua mediante gráfica de Job: FCD frente a iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}

La relación peso-volumen en la que se combinan los CD y los iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} se analizaron mediante la medición de la emisión de la intensidad fluorescente para cada relación estequiométrica. Para cada ion se obtuvo un gráfico de Job, el cual se realiza preparando una solución de cada ion (10mM) y otra de los CD (25 mg/3 mL). Para mantener la relación estequiométrica se mantiene fijo el volumen en la celda (2.5 mL). En cada celda se agrega primero la cantidad determinada de CD comenzando desde las 100 ppm a 0 ppm y posteriormente con las concentraciones de los iones metálicos (0 ppm a 100 ppm), teniendo diferentes proporciones de concentraciones (FCD: M^+) como 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 y 9:1. Las soluciones fueron agitadas durante 5 minutos antes de medir la intensidad de fluorescencia a 310 nm (Figura 4.3).

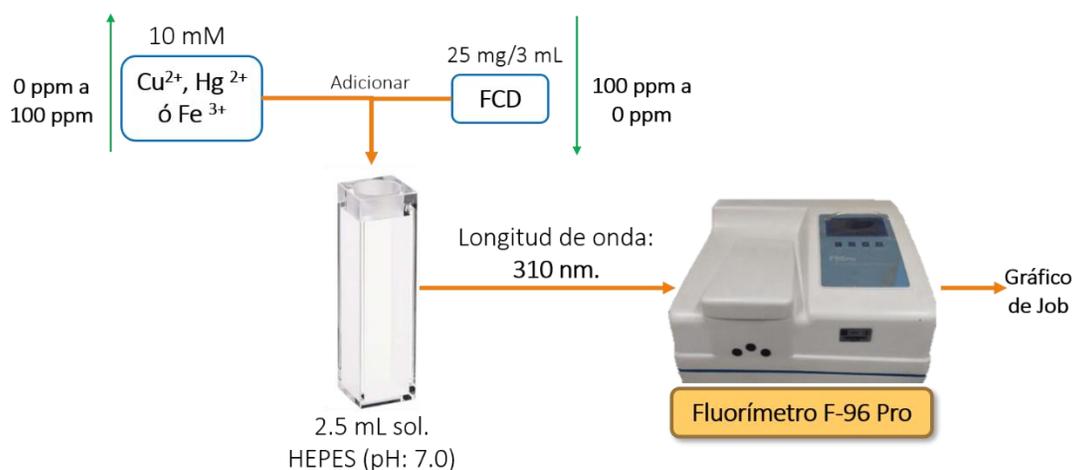


Figura 4. 4. Metodología para el método de variación continua mediante gráfica de Job.

4.4.5. Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de la muestra de referencia (Φ_{fr}) se midió usando sulfato de quinina en solución de ácido sulfúrico (0.05 M) como referencia (rendimiento cuántico de literatura 0.54 a 310 nm $n_r = 1.33$) como estándar para puntos de carbono. Para minimizar los efectos de reabsorción, las cubetas de fluorescencia se mantuvieron por debajo de 0.05 en la longitud de onda de excitación [225].

El rendimiento cuántico de fluorescencia también se calculó utilizando la ecuación [226]:

$$\Phi_{fs} = \Phi_{fr} \left(\frac{L_s}{L_r} \right) \left(\frac{A_s}{A_r} \right) \left(\frac{n_s}{n_r} \right)^2$$

Donde;

Φ_s : rendimientos cuánticos de la muestra

Φ_r : rendimientos cuánticos de la muestra de referencia

A_s : absorbancia de la muestra y A_r = absorbancia de la referencia

L_s y L_r : longitudes de las celdas de absorción

n_s y n_r : índices de refracción de las soluciones de muestra y de referencia, respectivamente

4.4.6. Banda Prohibida (Band Gap)

La Banda Prohibida ó Band Gap determina la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción de un nanomaterial semiconductor. Para la determinación de este valor se realizaron estudios de fotoactividad en los nanomateriales empleando espectrometría UV-Vis en estado sólido. Por medio de los espectros de absorbancia se puede calcular la banda prohibida E_g mediante la ecuación de Einstein-Planck;

$$E = h\nu \therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

En donde;

h : constante de Plank 6.626×10^{-34} J*s

ν : frecuencia del fotón, donde $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c : velocidad de la luz (2.997×10^8 m/s) y λ : longitud de onda (nm)).

Con la finalidad de determinar la energía de los fotones correspondiente a la longitud de onda se realiza una extrapolación de los datos del gráfico de Tauc en donde se puede obtener el valor de la banda prohibida con la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_g)$$

Donde;

α : coeficiente de absorción

$h\nu$: energía correspondiente al fotón incidente

n : es la naturaleza de transición que puede estar representado con un valor 2, cuando transición es directa o 0.5 si es indirecta (para este estudio se utilizó la transición directa).

k : constante de energía independiente

E_g : la energía de banda prohibida en electronVolts [eV]

4.5 Desarrollo del nanofiltro basado en puntos de carbono funcionalizados

Una vez caracterizados los puntos de carbono se elaboró el filtro para la detección y eliminación de los tres iones de metales pesados que fueron selectivos en la prueba de “reconocimiento de enlaces metálicos”, dicho proceso se realizó para una muestra de agua sintéticamente contaminada a tres diferentes concentraciones considerando los límites permisibles de las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021 (tabla 4.1).

Tabla 4. 1. *Concentraciones de los metales pesados en agua sintéticamente contaminada.*

Metal pesado	Parámetro mínimo (mg L⁻¹)	Parámetro máximo (mg L⁻¹)
Cobre	2.0	4.0
Hierro	0.1	0.3
Mercurio	0.005	0.02

Se empacó una columna de vidrio de 10 cm con los puntos de carbono funcionalizados y papel filtro de 5 µm en la base para evitar el desplazamiento del lecho. Para mantener una velocidad de filtración constante se utilizó una bomba de aire con una capacidad de hasta 20 L y 120 V, donde la alimentación de la disolución se encuentra en la parte superior de la columna y luego abandonándola en la parte inferior donde fueron recolectadas las muestras a lo largo del tiempo. Para ello se requirió una calibración previa para determinar el caudal real que proporciona. Esto se realizó con ayuda de un cronómetro y agua destilada. Lo que se hizo fue determinar el tiempo que se demoraba en recorrer cierto volumen de agua destilada a través de la columna empacada con los FCD.

El filtro se colocó en un soporte universal y con ayuda de pinzas, colocadas en los extremos de la columna, para asegurar que se mantuviera estático, se colocó en posición vertical (Figura 4.4). La geometría del filtro es importante para obtener un adecuado contacto entre el agua y los puntos de carbono funcionalizados que serán el lecho de la columna, siendo conveniente que la altura del adsorbente sea al menos dos veces el diámetro de la misma. La altura del lecho se determinó de acuerdo con la masa y densidad del material adsorbente, la cual se fue variando de acuerdo al diseño experimental. En la tabla 4.2 se enlistan las dimensiones del filtro.

Tabla 4. 2. Dimensiones de la columna de vidrio y lecho de adsorción.

Parámetro	Unidad	Dimensiones
Filtro		
Diámetro _{int}		0.8
Diámetro _{ext}		1.0
Altura	cm	10.0
Radio _{ext}		0.5
Radio _{int}		0.4
Área	cm ²	57.11
Volumen	cm ³	571.14
Lecho		
Altura 1		1.5
Altura 2	cm	2.25
Altura 3		3.0
Área 1		9.05
Área 2	cm ²	13.29
Área 3		17.53
Volumen 1		13.57
Volumen 2	cm ³	29.90
Volumen 3		52.59

Para determinar la velocidad de filtración con la que opera el sistema y el caudal del filtrado se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$vf = \frac{V_f}{A_f \times T_f}$$

Donde:

V_f: Velocidad de filtración (m/s)

V_f: Volumen de filtrado (m³)

A_f: Área del lecho filtrante (m²)

T_f: Tiempo de filtrado (s)

Caudal filtrado:

$$Q_f = \frac{V_f}{T_f}$$

Donde;

Q_f: Caudal filtrado (m³/min)

V_f: Volumen de agua filtrada recolectada (m³)

T_f: Tiempo que tomó recolectar el agua filtrada en (min)

Para la cuantificación de la remoción de los metales pesados en agua, se midió la intensidad de fluorescencia inicial del agua contaminada sintéticamente y la fluorescencia al final de la filtración a través del filtro para cada una de las corridas a una emisión de 310 nm. La toma de muestras inicia desde el instante en que sale el primer efluente del filtro y esa muestra fue considerada como la de

tiempo cero, la siguiente muestra se tomó al termino de todo el volumen de influente que haya pasado por la columna.

La elaboración del sistema de filtración a escala laboratorio tiene como objetivo que este pueda ser la base para que posteriormente pueda ser diseñado a una escala industrial, donde los flujos de influente sean mayores, por lo tanto, los porcentajes de eliminación de los metales sean más altos. Tanto las corrientes de salida como de entrada estuvieron controladas mediante un arreglo de instrumentación como válvulas de paso y bombas para el transporte del flujo.

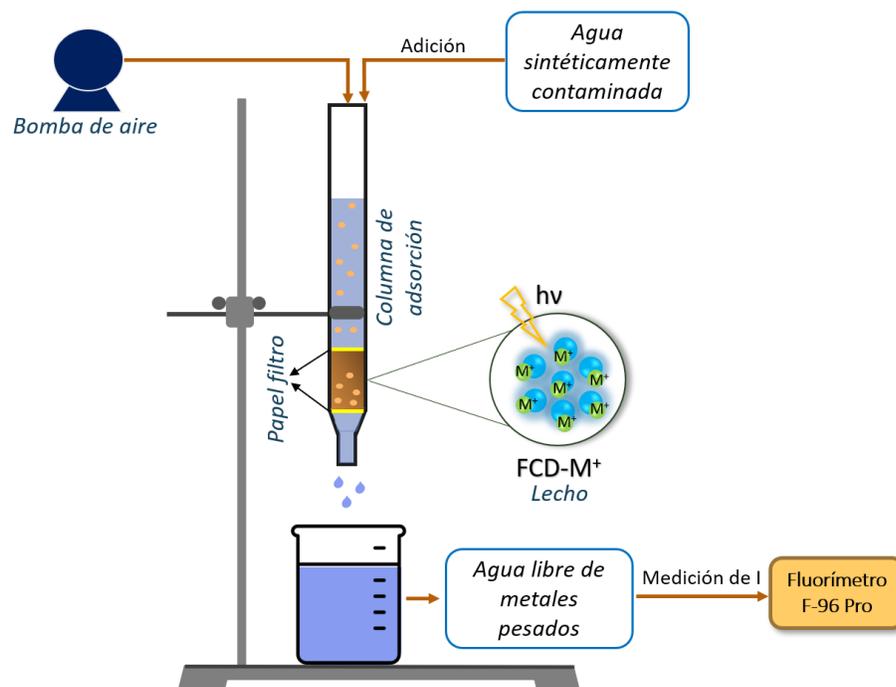


Figura 4. 5. Procedimiento experimental de detección de metales tóxicos en agua residual mediante nanofiltro elaborado con puntos de carbono derivados de residuos plásticos.

El diseño propuesto para un futuro escalamiento se representa en la figura 4.5; como la cantidad de quimiosensor será mayor dentro del cartucho de filtrado, se espera que la adsorción/remoción del metal aumente considerablemente, por lo que es importante regenerar el quimiosensor para poder darle un segundo uso, así como poder recuperar el metal removido con la finalidad de poder corroborar la concentración final del efluente después de pasar por el cartucho de filtrado; por esta razón, se propone a su vez un sistema de retro lavado mediante el paso en dirección contraria de una solución ácida dentro del sistema de filtración con la finalidad de poder regenerar los carbonos funcionales y remover también los metales adsorbidos en el filtro. Además, con el aumento del caudal

en el sistema es importante considerar otras variables como la presión, tiempos de residencia, temperatura y energía para el sistema de bombeo que será el que se encargue de transportar el fluido desde el tanque con el agua contaminada hasta el cartucho y finalmente el agua libre de metales pesados se descargará a un tanque donde finalmente esta se dispondrá de acuerdo al uso que se le vaya a dar.

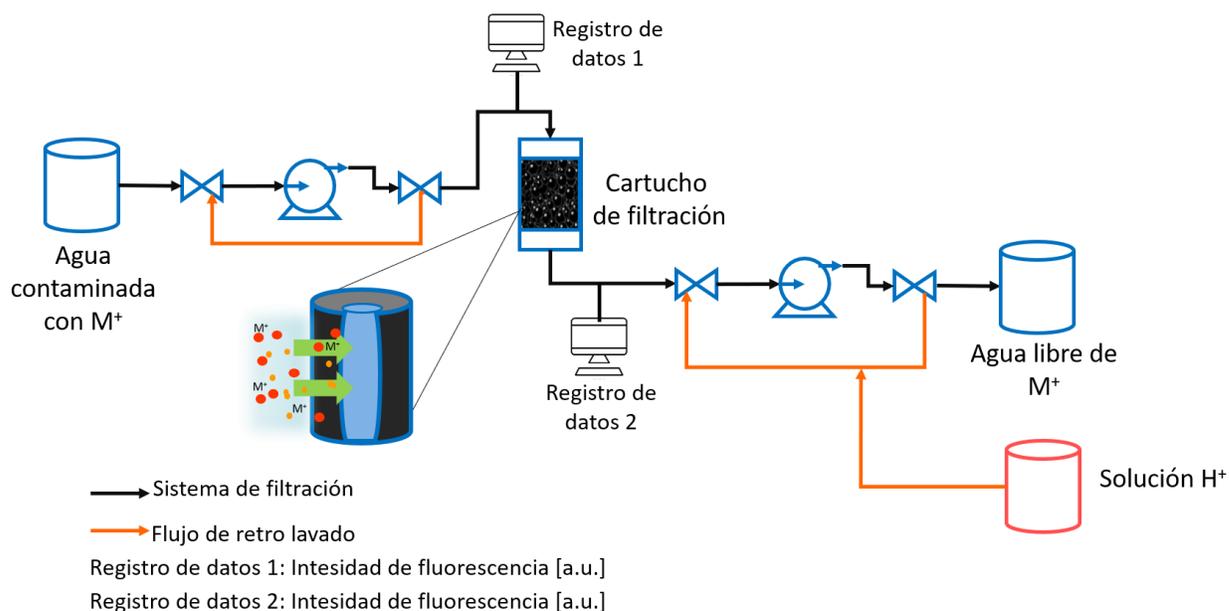


Figura 4. 6. Esquema de filtración y retro lavado propuesto a mayor escala, por medio de un cartucho de filtración.

4.5.1 Diseño de experimentos para un nanofiltro basado en FCD

Para el desarrollo de nanofiltro el cual estará empaquetado con los puntos de carbono funcionalizados siguiendo la síntesis hidrotérmica de la ruta 2 (L-Cisteína, o-fenilendiamina, PET carbonizado). Se propuso la realización de un diseño experimental 2^K factorial: media fracción 2^{3-1} , con el fin de poder optimizar la remoción de los metales pesados (Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+}). Para el análisis de datos se utilizó el software *Statgraphics Centurion XVI*.

Las variables respuestas son aquellas también llamadas variables dependientes, las cuales son el resultado medido dentro de un experimento que puede ser influenciado por otros factores. La variable respuesta que fue considerada en cada una de las experimentaciones realizadas dentro del diseño es el porcentaje de remoción de los metales pesados en la descarga del filtro después del tiempo de retención.

Posteriormente se definieron tres factores experimentales que fueron variando en cada una de las corridas, la concentración de los iones metálicos (A), la masa de los FCD como adsorbentes (B), así como el número de recirculaciones de filtrante que fue alimentado de nuevo a la columna (C). En la tabla 4.3. se enlistan los valores bajo, central y alto para cada una de las variables a considerar. Las experimentaciones fueron de tipo continuo y considerando un valor bajo (-1), un valor central (0) y un valor alto (1).

Tabla 4. 3. Factores experimentales del diseño experimental.

Factor	Unidades	Tipo	Bajo	Central	Alto
A: Masa del lecho adsorbente	mg	Continuo	300	450	600
B: Recirculación	-	Continuo	1	3	5
	Fe ³⁺		2	4	6
C: Concentración M+	Cu ²⁺	Continuo	0.005	0.0125	0.02
	Hg ²⁺		0.1	0.2	0.3

Para plantear la ecuación del diseño experimental se consideró como valor bajo (-1), valor central (0) y valor alto (1) para cada una de las variables experimentales, en este caso se realizaron 6 experimentos (debido al diseño experimental media fracción saturada). En la tabla 4.4 se enlistan los valores bajo, central y alto de A, B y C.

Tabla 4. 4. Niveles de cada parámetro experimental.

A: Masa (mg)	B: Recirculación	C: Concentración M ⁺ (ppm)
1	1	1
0	0	0
-1	1	-1
1	-1	-1
-1	-1	1
0	0	0

Al realizar la representación geoméricamente del diseño experimental 2^{3-1} y considerando los factores A, B y C se puede denotar entonces las interacciones entre los niveles bajo y alto de cada uno de los bloques además de la relación (1) que corresponde a todos los niveles bajos de las variables. Donde las combinaciones a los tratamientos de acuerdo a las interacciones se muestran en la tabla 4.5.

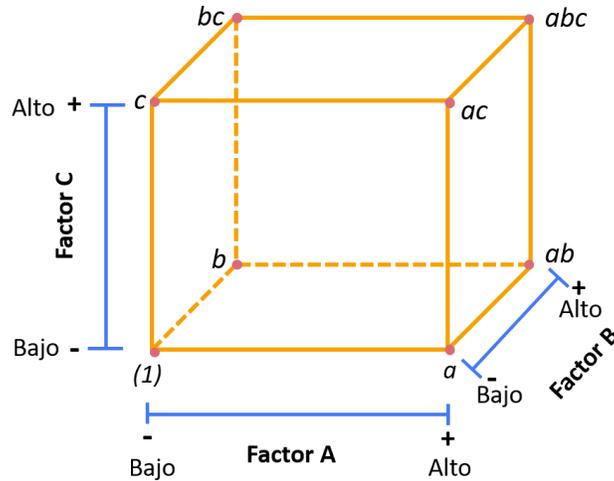


Figura 3. 1. Interacciones de los factores A, B, C para el diseño experimental 2^3 .

Tabla 4. 5. Combinaciones a los tratamientos de diseño experimental 2^3 .

Combinación de tratamientos	A	B	C
-1	-	-	-
a	+	-	-
b	-	+	-
ab	+	+	-
c	-	-	+
ac	+	-	+
bc	-	+	+
abc	+	+	+

El modelo estadístico para este diseño experimental considera la interacción entre los factores involucrados en el análisis, la ecuación para este modelo se muestra a continuación:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \alpha\beta_{ij} + \alpha\gamma_{ik} + \beta\gamma_{jk} + \alpha\beta\gamma_{ijk} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde;

- μ : media general del experimento.
- α_i : efecto debido al i-ésimo nivel del factor A.
- β_j : efecto del j-ésimo nivel del factor B.
- γ_k : efecto del k-ésimo nivel del factor C.
- $\alpha\beta_{ij}$: efecto de interacción de la combinación ij.
- $\alpha\gamma_{ik}$: efecto de interacción de la combinación ik.
- $\beta\gamma_{jk}$: efecto de interacción de la combinación jk.
- $\alpha\beta\gamma_{ijk}$: efecto de interacción de la combinación ijk
- ε_{ijk} : el error aleatorio que, se supone, sigue una distribución normal

Los experimentos se realizaron en orden aleatorio para minimizar los efectos de otros factores no considerados sobre los resultados y proporcionar seguridad en la precisión de los datos. Además, se adicionaron dos centros (con la finalidad de disminuir la cantidad total de experimentos, reducir tiempos, y ahorro en reactivos) por lo que el total de experimentaciones a realizar variando los factores experimentales fueron 18 (tabla 4.6).

Tabla 4. 6. *Diseño experimental factorial: media fracción 2^{3-1} para el filtro de adsorción de metales pesados.*

Bloque	Recirculación	Concentración [mg/L]	Masa lecho [mg]
Mercurio			
1	5	0.02	600
1	3	0.0125	450
1	3	0.0125	450
1	5	0.005	300
1	1	0.02	300
1	1	0.005	600
Cobre			
1	5	6.0	600
1	3	4.0	450
1	3	4.0	450
1	5	2.0	300
1	1	6.0	300
1	1	2.0	600
Hierro			
1	5	0.3	600
1	3	0.2	450
1	3	0.2	450
1	5	0.1	300
1	1	0.3	300
1	1	0.1	600

Para determinar la concentración y porcentaje de remoción del agua a la salida del filtro se realizó una curva de calibración midiendo la intensidad de fluorescencia para cada uno de los iones metálicos a diferentes concentraciones. En general, la metodología experimental que se siguió en toda la investigación se resume en la Figura 4.6.

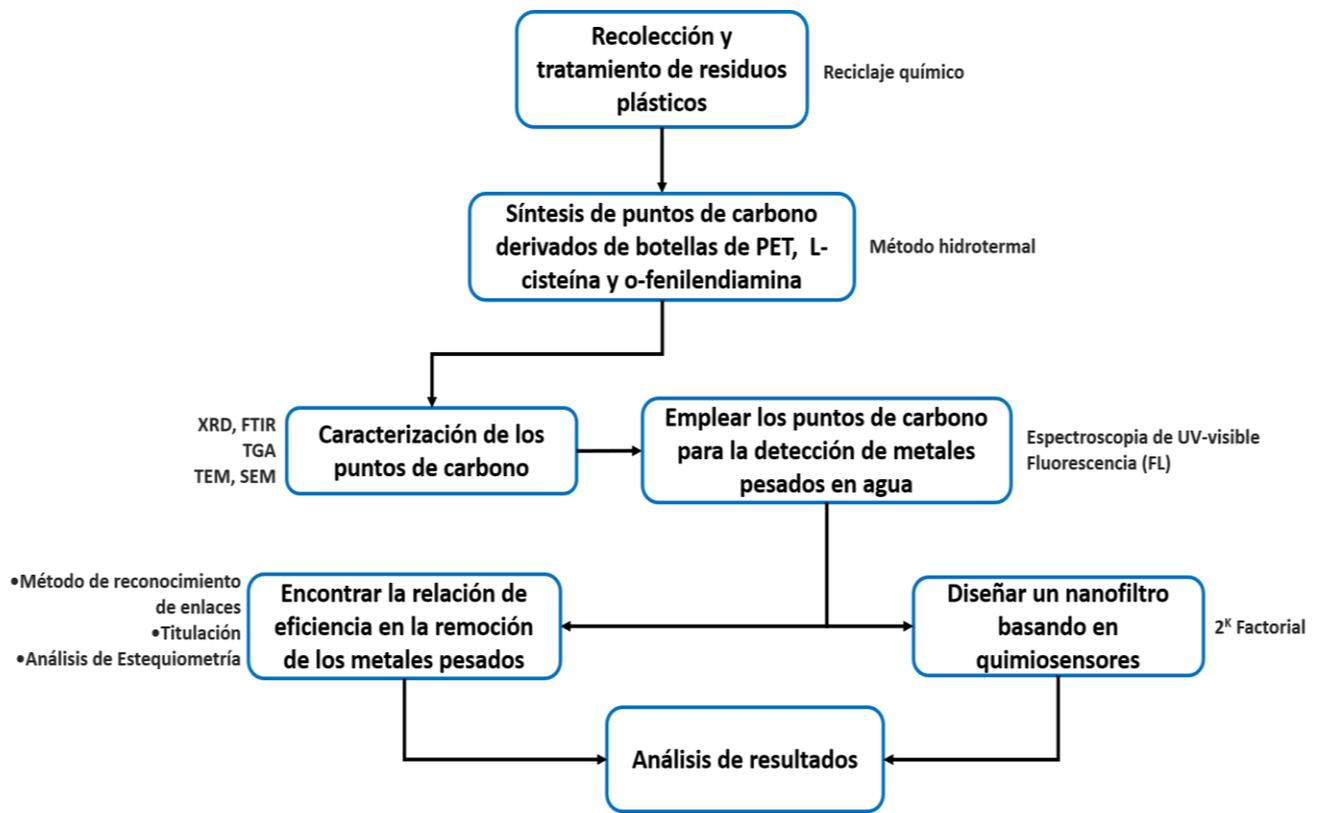


Figura 4. 7. Metodología experimental para el diseño de un nanofiltro con FCD.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de reducir el costo de producción, disminución de la cantidad de residuos plásticos que llegan a los sitios de disposición final donde no sean aprovechados adecuadamente, además de reforzar el cuidado del ambiente convirtiendo los residuos plásticos de un solo uso (botellas de PET) en puntos de carbono útiles y altamente luminiscentes. Por lo tanto, el trabajo actual presenta un medio útil y económicamente viable para reciclar fuentes de plástico no biodegradables de bajo precio que contienen un alto valor de contenido de carbono a FCD, mediante el tratamiento hidrotermal descrito anteriormente.

Resultado de la síntesis los puntos de carbono funcionalizados con L-cisteína, *o*-fenilendiamina y las botellas PET carbonizado fueron analizados por medio de las diferentes técnicas ópticas (FTIR, XRD, SEM, TEM, TGA, UV-Vis, fluorescencia) para conocer sus propiedades morfológicas. Posteriormente, se realizaron pruebas de reconocimiento de enlace de diferentes iones metálicos en relación con los FCD para conocer su selectividad, así como su sensibilidad de acuerdo con la concentración mínima en la que estos dos sistemas interactúan y su proporcionalidad. Esto con la finalidad de poder utilizar los FCD como un material quimiosensor y como lecho de empaque en la elaboración de un filtro adsorbente que pueda retener los iones metálicos selectivos del agua sintéticamente contaminada. Para ello se consideró un diseño experimental 2^K factorial de media fracción: 2^{3-1} para reducir tiempos de operación del sistema filtrante y con ello encontrar la relación remoción del contaminante de estudio.

5.1 Caracterización de los CDs

5.1.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó una técnica FTIR para identificar los grupos funcionales orgánicos en la superficie de los puntos de carbono de ambas rutas. Tal como se muestra en la figura 5.1a que corresponde a la ruta 1 (PCD) el espectro FTIR muestran la existencia de grupos OH (3187.04 cm^{-1}). Los picos en 1598 cm^{-1} se atribuye a C = C, mientras que los picos en 699.16 cm^{-1} y 827.73 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión de C = CH. Las vibraciones de estiramiento de C = N (1692 cm^{-1}) y C – N (1232.01 cm^{-1}). Este análisis comprueba la existencia de grupos funcionales con alto porcentaje de carbono en el material PCD.

Para el caso del espectro FTIR (Figura 5.1b) obtenida de la síntesis hidrotermal de la ruta 2 (FCD), se exhiben bandas de absorción características de vibraciones de estiramiento O – H y N – H de grupos amina a 3349.24 cm^{-1} , para los enlaces de C – H a 2890.56 cm^{-1} , vibraciones de C – O a

1623.63 cm^{-1} , vibraciones de estiramiento C = C a 1575.29 cm^{-1} , grupos funcionales con presencia de nitrógeno y carbono (C – N) a 1416.68 cm^{-1} y vibraciones de estiramiento C – O a 1214.63 cm^{-1} . Para el caso del estiramiento entre S-H le corresponde a 2633.54 cm^{-1} y para el grupo funcional correspondiente al C = S en 1311.22 cm^{-1} . En general, los resultados de FTIR muestran que la superficie de los FCD es rica en grupos hidroxilo, carbonilo, amino y tiol. Estos grupos hidrófilos, que se unen a nano dominios del carbono, mejoran en gran medida la dispersabilidad acuosa y la estabilidad de los FCD en sistemas acuosos sin modificaciones químicas y facilitan las aplicaciones en bioquímica y diagnóstico. Además, dichos grupos funcionales permiten que se puedan mejorar las interacciones con otras especies tales como los metales pesados, siendo entonces que los FCD mejoran sus características como quimiosensores, esto también permite que se modifique su sensibilidad y por lo tanto sus propiedades luminiscentes.

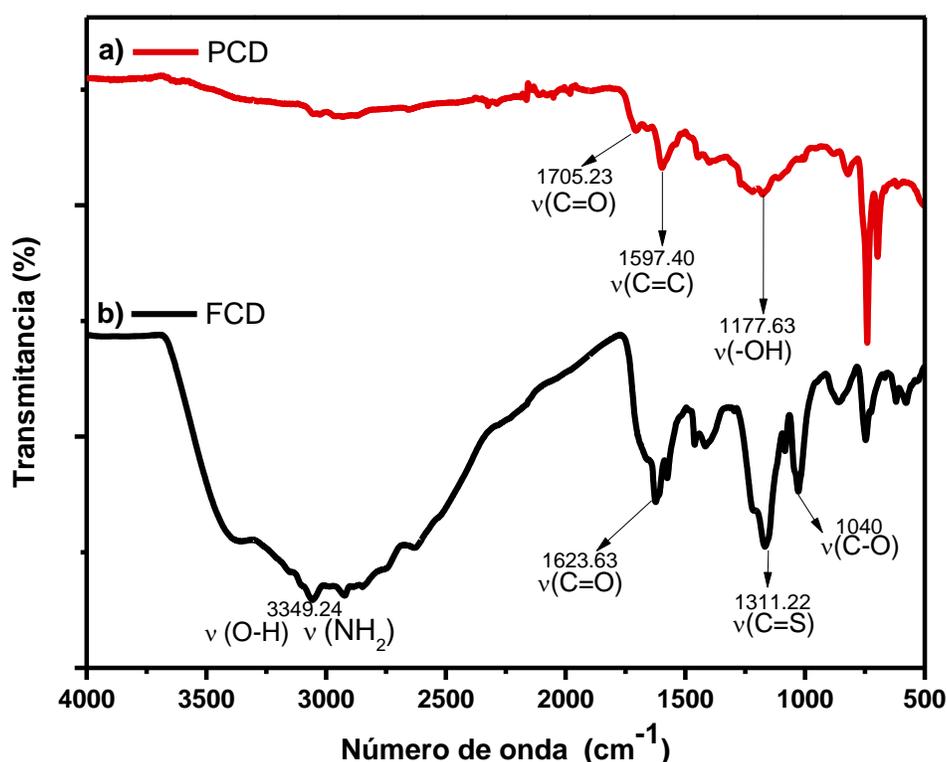


Figura 5. 1. Espectros de la técnica de FTIR realizada para: (a) PCD; (b) FCD.

5.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) de los PCD (Figura 5.2 a) muestran dos picos de difracción centrados en alrededor de 19.9 ° y 41.78 °, respectivamente. De acuerdo con el cálculo de E. Scherrer, el espaciado entre capas cálculo de los picos fue de 0.47 nm respectivamente, lo cual es consistente con

el espaciado de (002) y (100) del carbón grafitico respectivamente (archivo JCPDS No. 75– 1621); [227] la estructura cristalina es de tipo monoclinica.

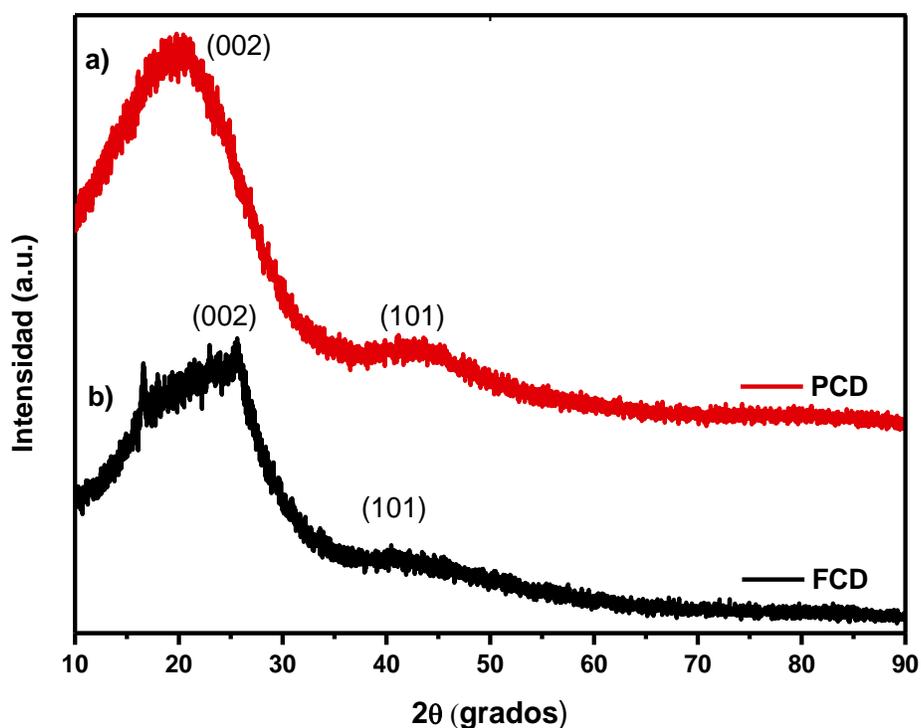


Figura 5.2. Perfiles obtenidos a partir de la técnica de XRD para: (a) PCD; (b) FCD.

En el caso del FCD (Figura 5.2 b) el patrón de XRD revelan un pico de difracción amplio a 25.68° para el plano (002), el cual es el valor correspondiente al pico más prominente del grafico en 2θ y un segundo pico con una menor amplitud en el espacio de 40° en un plano de (100), este espaciado de red entre ambos planos corresponde a los abundantes defectos sp^3 de los materiales a base de carbono. La distancia interplanar calculada con respecto a los picos más altos (002) de 0.39 nm, que en comparación con el plano de cristal de grafito 002 (0.34 nm), demuestra una similitud importante con respecto a su cristalinidad (JCPDS 41-1487), la diferencia entre ambos es de $\Delta 2\theta = 0.05$. Los FCD tienen un espacio interplanar más amplio, que puede deberse al dopaje de heteroátomos como N y S, lo que aumenta la fuerza de repulsión entre las moléculas. La electronegatividad del elemento N es mayor que C, el radio atómico es menor que C. La estructura cristalina es de tipo triclinica. En general, la forma de pico amplia general del patrón XRD demostró la baja cristalinidad y el alto grado de desorden de los FCD sintetizados. La tabla 5.1 condensa los resultados obtenidos con respecto a los listados de tablas internacionales de Difracción de Polvo (PDF): JCPDS No. 75– 1621 y JCPDS: 41-1487.

Tabla 5. 1. Picos de difracción para los materiales PCD y FCD.

Material	<i>hkl</i>	D (Å)	2 θ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)
PCD	(002)	3.31	19.91	6.09
	(100)	6.33	41.78	0.43
FCD	(002)	3.93	25.68	0.32
	(101)	4.65	41.72	0.49

Nota. Valores obtenidos con respecto a los listados de tablas internacionales de Difracción de Polvo (PDF): JCPDS No. 75– 1621 y JCPDS: 41-1487.

5.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Las propiedades térmicas de las muestras se analizaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA). Para la muestra de los PCD (Figura 5.3 a) la pérdida de peso por debajo de 200 °C se puede atribuir a la evaporación del agua adsorbida llegando a un 90 % de su peso total. A los 400 °C se dio una pérdida de peso consecutiva, esto, principalmente a la quema de las estructuras de carbono tanto de la superficie como del núcleo [228] y finalmente al llegar a los 900 °C el porcentaje en peso es menor del 10 %, el cual corresponde a la presencia de los residuos (material carbonoso).

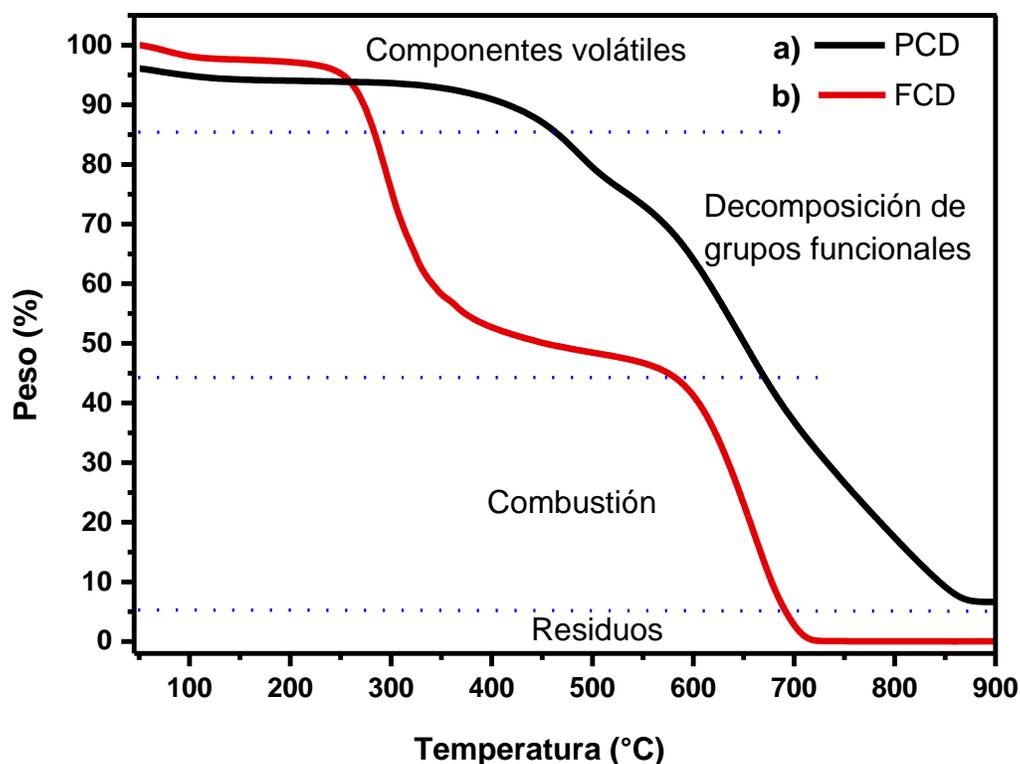


Figura 5.3. Espectro de la técnica de TGA realizada para: (a) PCD; (b) FCD.

Para los FCD funcionalizados (Figura 5.3 b) son significativamente estables hasta los 100 °C (por encima de 90 % en peso), también, se observaron dos pérdidas importantes entre 250 °C y 575 °C durante la descomposición térmica de la muestra. La primera pérdida se asocia principalmente a la pérdida de humedad absorbida sobre la superficie de los FCD, lo que significa el rompimiento de las moléculas de agua, llegando a un 60 % de su peso total. La segunda pérdida de peso se asoció con la pirolisis de los grupos funcionales que contiene oxígeno [229]. Lo que demuestra que estos materiales poseen una importante estabilidad térmica. Finalmente, después de los 700 °C se observa la eliminación total del material.

5.1.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM determinó la morfología de las partículas para ambos materiales mediante electrones secundarios, con el fin de asegurar la apreciación de los elementos presentes en las nanopartículas. Los FCD (Figura 5.5 a) presentan una morfología regular en formas esféricas y porosas, además de una uniformidad y en su mayoría aglomeradas en forma de racimos, lo que demuestra que los FCD son mucho más pequeños que los de las botellas de PET carbonizada (~ 7.18 μm , forma porosa e irregular, poco uniformes sin la presencia de aglomeraciones, figura 5.4). La dimensión de los CD es una de las propiedades de mayor importancia, debido a que esta permite una mayor área de contacto con los contaminantes y por lo tanto su interacción, debido a que el PCD no presentó un tamaño nanométrico impidió que se pudiera utilizar como un quimiosensor, además de su baja afinidad con otros elementos y partículas.

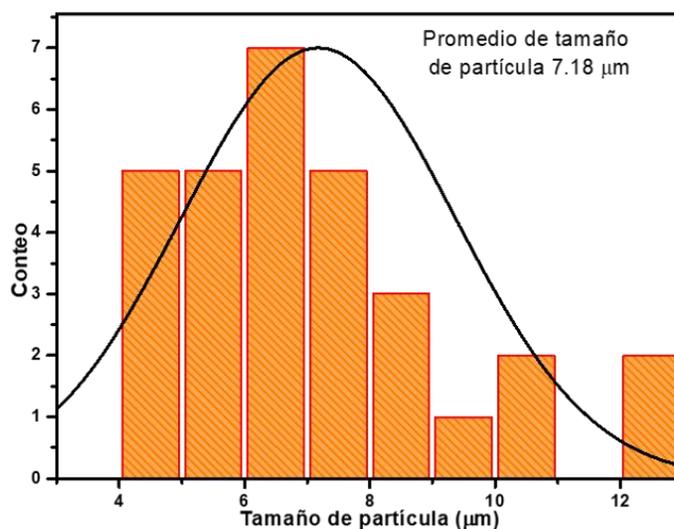


Figura 5.4. Histograma de tamaño de partícula para el PCD (7.18 μm).

Se utilizó la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) para estimar la composición elemental de muestras de FCD y PCD (Ver figura ap. 1 a y b de anexos), así como su abundancia relativa, lo que comprueba la presencia del N y S derivados de la adición de la L-cisteína y o-fenilendiamina a la síntesis para mejorar sus características (Tabla 5.2). Para ambos casos el carbono es el elemento con mayor porcentaje másico presente en los nanomateriales.

Tabla 5. 2. *Composición elemental de FCD y PCD por EDS.*

Elemento	FCD (%)	PCD (%)
C	74.5	78.1
O	14.0	20.5
N	6.0	-
S	5.5	1.4

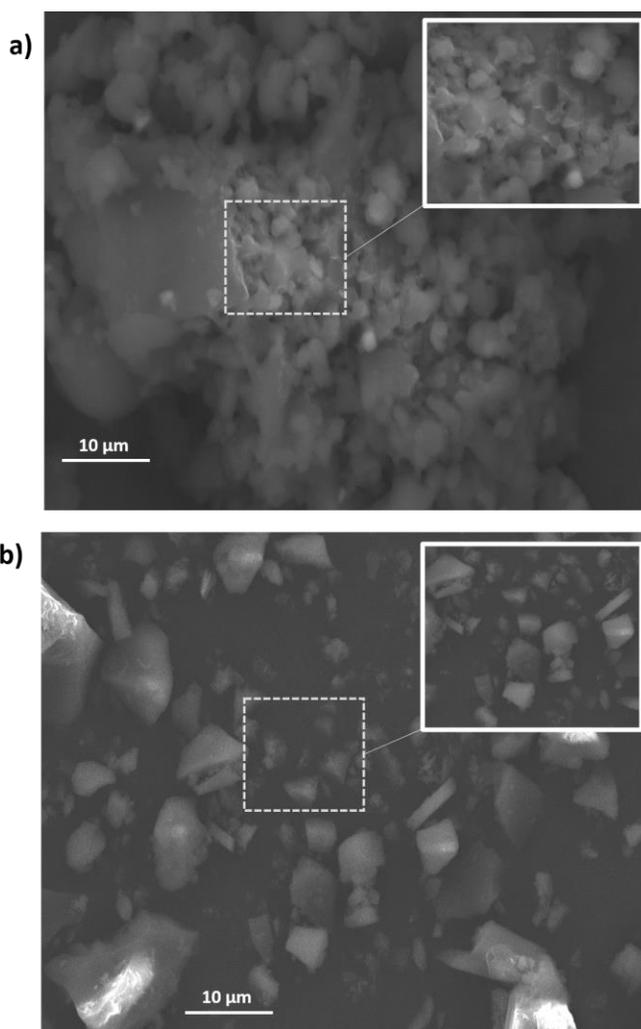


Figura 5.5. SEM: (a) FCD; (b) PCD.

5.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La imagen de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura, las fases y orientaciones de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Se utilizó TEM para caracterizar las microestructuras del FCD. El material mostró una dispersión uniforme y partículas esféricas con diámetros promedio aproximados 4.91 nm, tal como se observa en la figura 5.6b con el histograma de la distribución del tamaño de partículas. Las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) mostraron que los FCD tenían un espaciado reticular promedio de aproximadamente 0.213 nm, lo que representa un buen espaciado interplanar; cuando las moléculas se encuentran ubicadas en planos paralelos adyacentes y cada uno de estos planos tienen designados un índice de Miller, dichos índices están conformados por tres números los cuales indican las coordenadas de un vector en tres dimensiones (x, y, z), correspondientes a los planos (0 0 2) de grafito, los cuales pueden ser comparados con los picos obtenidos a partir de los espectros de la difracción de rayos X (XRD), en alrededor de 26 °, comprobando que los FCD tenían una estructura gráfica, lo que indica la buena cristalinidad de los FCD (Figura 5.6a).

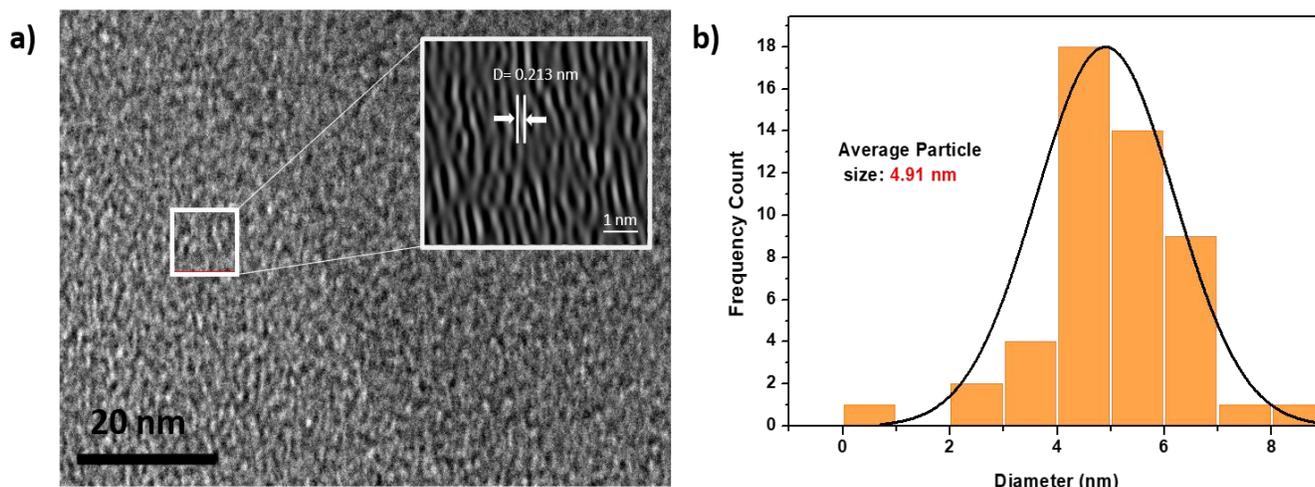


Figura 5. 6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

5.2. Estudios de fotoluminiscencia

5.2.1. Emisión de fluorescencia (PL) y absorción UV-Vis

Se realizaron espectros de emisión de fluorescencia, PL por sus siglas en inglés y absorción UV-Vis para los FCD en solución acuosa que presentaban un color amarillo pálido bajo luz visible y un color azul brillante bajo iluminación de fluorescencia (310 nm). Los resultados muestran el mayor pico de

absorción a 287 nm (Figura 5.7, a) correspondiente a las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ de C=C y C=O. [230] El mecanismo de transición de electrones dentro del polímero que representa a los carbonos funcionales es la transferencia de electrones en un estado orbital completamente cargado por el orbital molecular de alta ocupación. El proceso de transición de electrones requiere una energía mínima de energía de banda prohibida. La estimación de la energía de la banda prohibida se puede obtener a partir del análisis del espectro de absorbancia [231, 232]. Este fenómeno indica la presencia de carbonos funcionales. El tratamiento térmico altera las propiedades ópticas de absorción y el ancho del espectro de los residuos plásticos de PET.

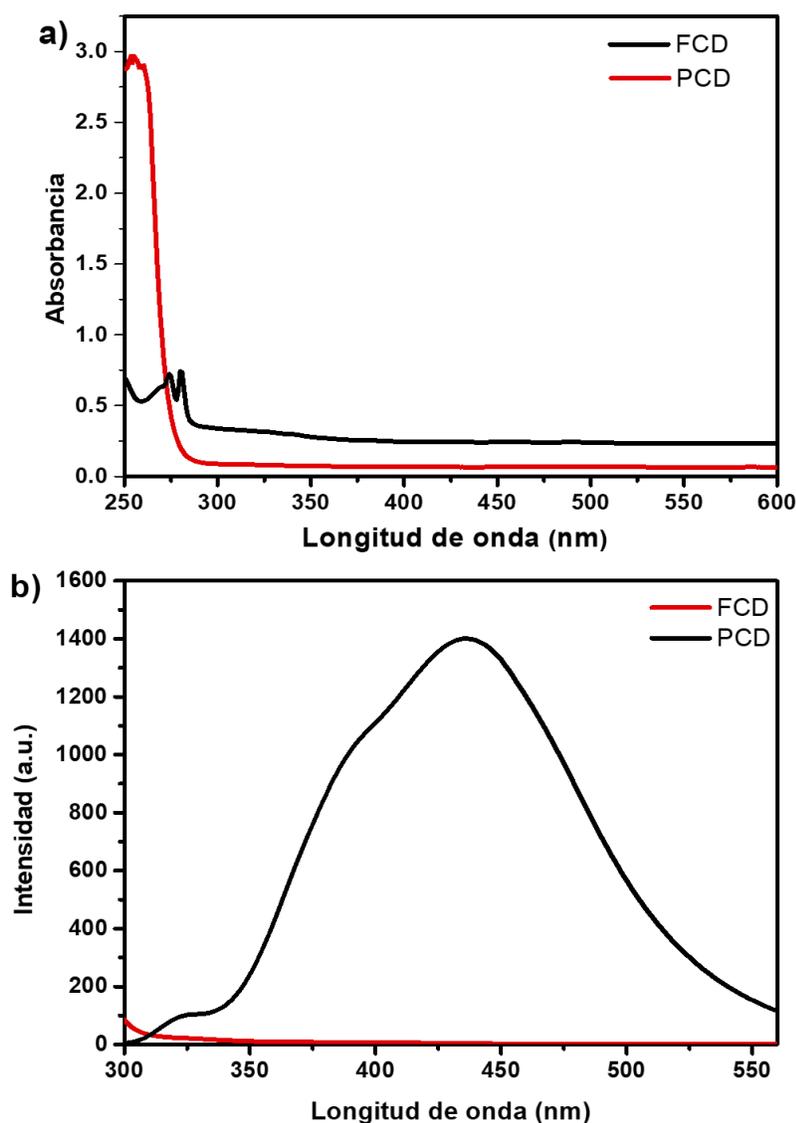


Figura 5. 7. Ensayo de fotoactividad en: (a) UV-Vis (absorción); (b) Fluorescencia (emisión) a FCD y PCD.

La emisión de fluorescencia se observó después de la excitación a 310 nm con alta intensidad a 440 nm (figura 5.7b), lo que demuestra que los electrones π conjugados están entrecruzados con diferentes grupos funcionales a través de los cuales se ha mejorado la emisión de fluorescencia. La técnica de espectrometría UV-Vis para los PCD que al ser excitados a la misma longitud de onda que los FCD, no presentaron ningún cambio lo que significa que presentan propiedades luminiscentes características de los CD. Esto se debe a que el material no presentó los cuatro fenómenos que representan el aumento de la intensidad luminiscente, es decir, efecto de confinamiento cuántico, presencia de dominios de electrones π conjugados en el núcleo de carbono, presencia de diferentes tipos de grupos funcionales y efecto de emisión mejorado por reticulación [230].

5.2.2. Rendimiento cuántico (Φ_{fs})

El rendimiento cuántico se define como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Se mide en una escala de 0 a 1.0, pero a menudo se representa como un porcentaje y se obtiene por comparación con un estándar de rendimiento cuántico conocido (en este caso sulfato de quinina). La tabla enumera diferentes CD obtenidos de diversas fuentes de carbono y sus propiedades de fotoluminiscencia y tipo de ion de detección. El rendimiento cuántico de los FCD fue de 31.81 %, utilizando sulfato de quinina como estándar teórico [233] el valor obtenido es excelente en comparación con los puntos de carbono preparados a partir de otros polímeros en estudios previos (Tabla 5.3). Los rendimientos cuánticos relativamente altos de nuestros FCD se debieron al alto dopaje con heteroátomos como lo son el nitrógeno y azufre en los CD, lo que condujo a la formación de estados emisivos favorables.

Tabla 5. 3. *Rendimiento cuántico de muestras utilizando sulfato de quinina como referencia.*

Precursor	(Φ_{fs})	Referencia
Sulfato de quinina	0.54 (conocida)	[233]
Vasos de plástico	0.59	[234]
Botellas de PET	0.057	[201]
Residuos de bolsas de plástico	0.0386	[235]
Residuos de poliestireno expandido	0.20	[22]
Poliuretano	0.33	[236]

5.3. Banda Prohibida (Band Gap)

La energía de banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa de la energía de banda prohibida es crucial para predecir las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores. Esta energía depende de cada tipo de material, donde una baja energía de banda prohibida, implica una mayor conducción intrínseca, y una energía de banda prohibida alta se refiere a una mayor energía de posibles fotones y está asociada con una transición a través de la banda en los diodos emisores de luz. La brecha de banda óptica de los FCD se calculó a partir de un gráfico tau ($\text{eV vs } [\alpha h\nu^2/\text{cm}^2 \text{ eV}^2]$) (Figura 5.8)), donde α , h y ν son el coeficiente de absorción, la constante del tablón y la frecuencia de la luz, respectivamente. Las energías de banda prohibida de los FCD se calcularon adicionalmente utilizando la ecuación $E = 1240/\lambda_{\text{borde}}$, donde λ_{borde} es el valor de inicio de las primeras bandas de absorción excitónica en la dirección de longitudes de onda más largas. El valor obtenido para dicho material fue 3.33 eV.

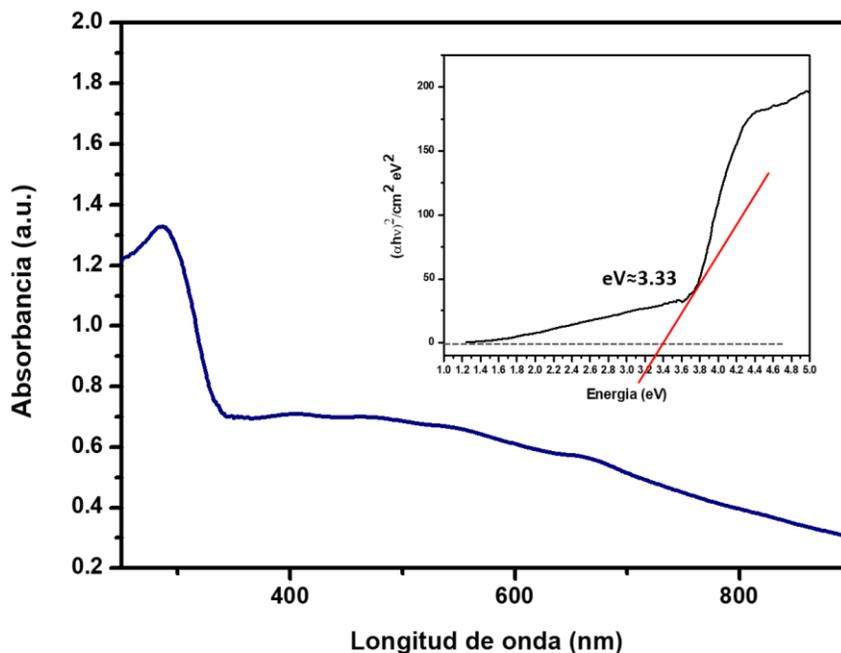


Figura 5. 8. Gráfico de Tau para obtener la energía de banda prohibida de los FCD.

En la literatura, algunos cálculos y experimentos teóricos han confirmado que la energía de la brecha de banda depende del tamaño de los puntos de carbono [237]. A medida que aumenta el tamaño de los CD, la brecha disminuye gradualmente y los resultados de TEM muestran FCD de tamaño de 5

nm, lo que concuerda bien con la emisión de luz visible de los CD. Por lo tanto, la actividad foto catalítica observada se atribuye al tamaño de los FCD (efecto de tamaño cuántico). El valor de la energía de banda prohibida para los FCD (3.33 eV) demuestra que se requiere una mayor energía de los fotones para la emisión de la fluorescencia; asimismo, también demuestra tener una excelente capacidad de almacenamiento de carga, puede actuar como un amortiguador de electrones para promover la extracción de electrones de la banda de conducción y, posteriormente, disminuir la tasa de recombinación de huecos de electrones. Los FCD pueden mejorar el transporte de electrones debido a sus propiedades de transferencia de electrones fotoinducidas [238]. De acuerdo a diversas investigaciones realizadas la energía de banda prohibida de los puntos de carbono va desde valores de 2.5 hasta 3.38 eV, esto también se atribuye al material con los que se obtuvieron, así como a su proceso de síntesis, en la tabla 5.4 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 5. 4. *Energía de banda prohibida para CDs obtenidos a partir de diferentes materiales.*

Material	Energía (eV)	Referencia
Ácido ascórbico y kollicoat	2.78	[237]
Nitruro de carbono (IV) y etilendiamina	3.375	[239]
Ácido cítrico y el diaminonaftaleno	3.02	[240]
Residuos plásticos de bolsas de polipropileno (PP)	3.45	[241]
Residuos plásticos de botellas de polietilen tereftalato (PET)	5.08	[242]
Vasos de polipropileno (PP)	5.01	[242]
Biomasa de residuos de Plátano	3.29	[243]
<i>Puntos de carbono funcionalizados (FCD)</i>	3.33	<i>Presente investigación</i>

5.4. Prueba de reconocimiento de iones metálicos.

Las propiedades de emisión bien definidas de los CD han generado que se sigan realizando investigaciones para sus diferentes aplicaciones como son el caso de la medicina en quimioterapia para la identificación de iones de metales pesados y de transición en medios acuosos [244, 245]. Estos iones metálicos se consideran constituyentes principales en diversas actividades fisiológicas de los seres vivos y, por lo tanto, su reconocimiento selectivo y sensible es una de las áreas de investigación prometedoras. Además, la contaminación causada por el uso excesivo de estos iones metálicos ha aumentado la inquietud por desarrollar métodos fáciles y asequibles para la identificación de iones metálicos a partir de medios acuosos [246, 247]. De esta manera, la identificación basada en fluorescencia de iones metálicos utilizando CD ha presentado una nueva posibilidad para la detección

selectiva y sensible de iones metálicos. Además, la presencia de un sistema de electrones π conjugados aumenta la probabilidad de que los CD formen complejos con una amplia gama de iones metálicos [230].

Para conocer las propiedades de los puntos de carbono como quimiosensores de metales, se realiza una prueba de reconocimiento de iones metálicos (Metal Binding Test o MBT, por sus siglas en inglés). Esta técnica compara el comportamiento fluorescente de los puntos de carbono en presencia de diversos metales bajo las mismas condiciones, el cual permite identificar el metal o los metales que resulten selectivos con las nanopartículas, identificándolos con los cambios de la emisión de fluorescencia, tanto en su aumento como en su disminución. La ruta 2 fue la seleccionada para realizar la identificación de iones que tengan mayor afinidad con las nanopartículas, esto debido a las mejores propiedades ópticas y los altos rendimientos.

El análisis de unión de metales de los FCD se exploró utilizando varios cationes como: Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ y Zn^{2+} , (5.0 μL , 10 mM) en forma de nitratos. En la celda, se tomaron los FCD (25 mg/3 ml) y se registraron los espectros fluorescentes, mientras el pH de la solución de FCD se mantuvo en 7.0 usando como buffer HEPES. La intensidad de emisión se detectó a 387 nm después de excitar la solución a λ_{ex} 310 nm. Después de analizar los resultados, se observó una disminución significativa en la intensidad de fluorescencia para Cu^{2+} (90.3 %), Hg^{2+} (87 %) y Fe^{3+} (87.7 %), atribuyéndose a la transferencia de electrones fotoinducida (PET) por la interacción de los iones Cu^{2+} , Hg^{2+} o Fe^{3+} con los FCD, ya que la extinción de la intensidad de fluorescencia está asociada con la transferencia de electrones desde el núcleo de los FCD a los iones metálicos (Tabla 5.5).

Tabla 5. 5. Porcentaje de intensidad de fluorescencia de los [FCD] y [FCD + ion metálico].

Especie	λ (nm)	%
FCD	599.39	100.0
Hg (II)	78.03	13.0
Ni (II)	175.5	29.3
Ag (I)	187.89	31.3
Cu (II)	58.2	9.7
Al (III)	202.89	33.8
Ba (II)	385.36	64.3
Cd (II)	183.09	30.5
Zn (II)	236.62	39.5
Co (III)	336.76	56.2
Fe (III)	73.86	12.3
Mg (II)	435.42	72.6
Ca (II)	365.05	60.9
K (I)	306.63	51.2
Na (I)	337.15	56.2

En particular, la adición de iones metálicos paramagnéticos duros como Ni^{2+} resultó en una disminución modesta en la intensidad de la emisión, pero aun así fue significativamente más baja que la observada para Fe^{3+} ($I_0/I_F = 8.12$), así como para Cu^{2+} ($I_0/I_F = 10.30$). Por otro lado, con la adición de un ion metálico diamagnético suave, como el Cd^{2+} , se produjo una pequeña extinción en la intensidad, sin embargo, fue considerablemente más baja que la detectada para Hg^{2+} ($I_0/I_F = 7.68$), (Figura. 5.9 a y b).

La presencia de grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{SH}$ en los FCD aumenta su afinidad hacia los iones blandos como Cu y Hg en comparación con los iones de metales duros. Significa que la existencia de centros paramagnéticos favorece la extinción de los FCD frente a los iones metálicos diamagnéticos.

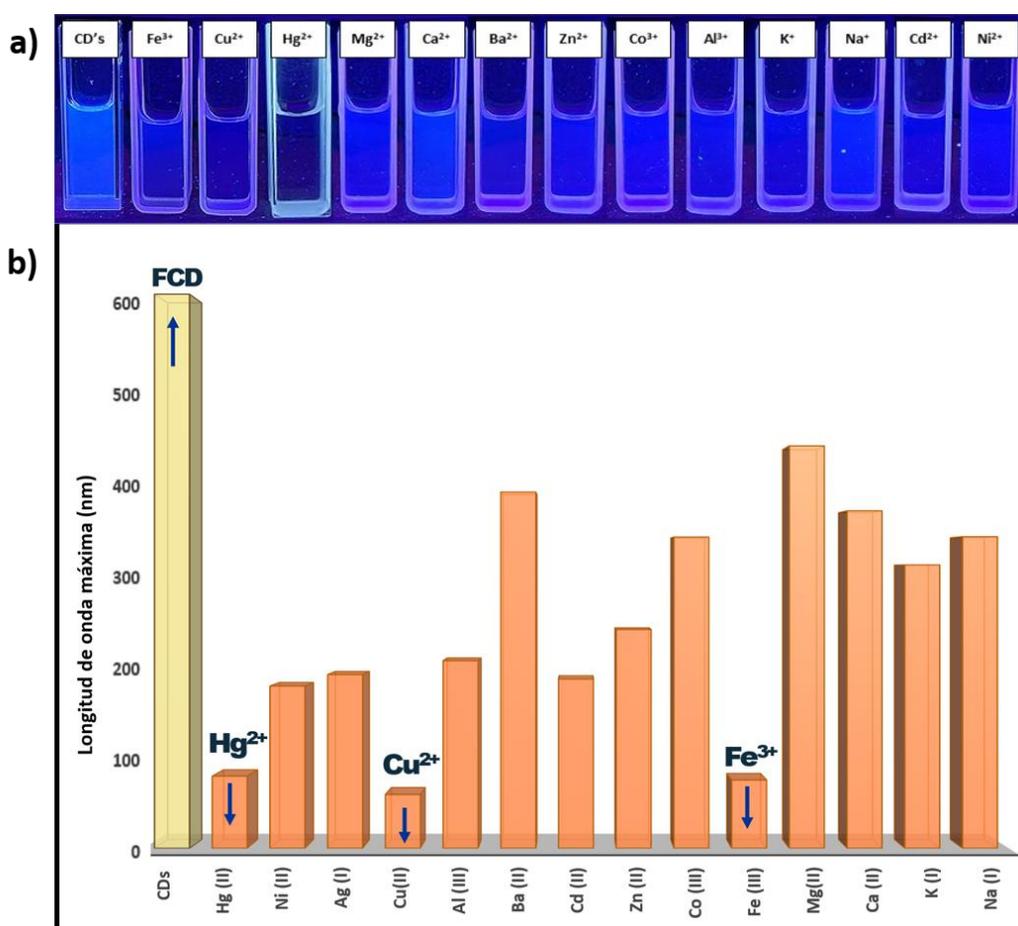


Figura 5. 9. Espectros de Prueba de unión de metales (MBT) para FCDs (25 mg/ 3 ml); b) Intensidad Fluorescencia máxima para cada ion metálico.

Por otro lado, al realizar las pruebas de reconocimiento del PCD (25 mg/ 3 mL) para el Cu^{2+} , Fe^{3+} y Hg^{2+} se pudo observar que no hay un aumento o disminución en la intensidad de fluorescencia, lo que significa que el material no es afín a estos iones, debido a su morfología, grupos funcionales superficiales y los enlaces químicos que impiden que los PCD puedan tener una selectividad ante el

reconocimiento de los metales pesados, este fenómeno se puede observar en la figura 5.9b. Por esta razón se descartó dicho material para las consecuentes pruebas.

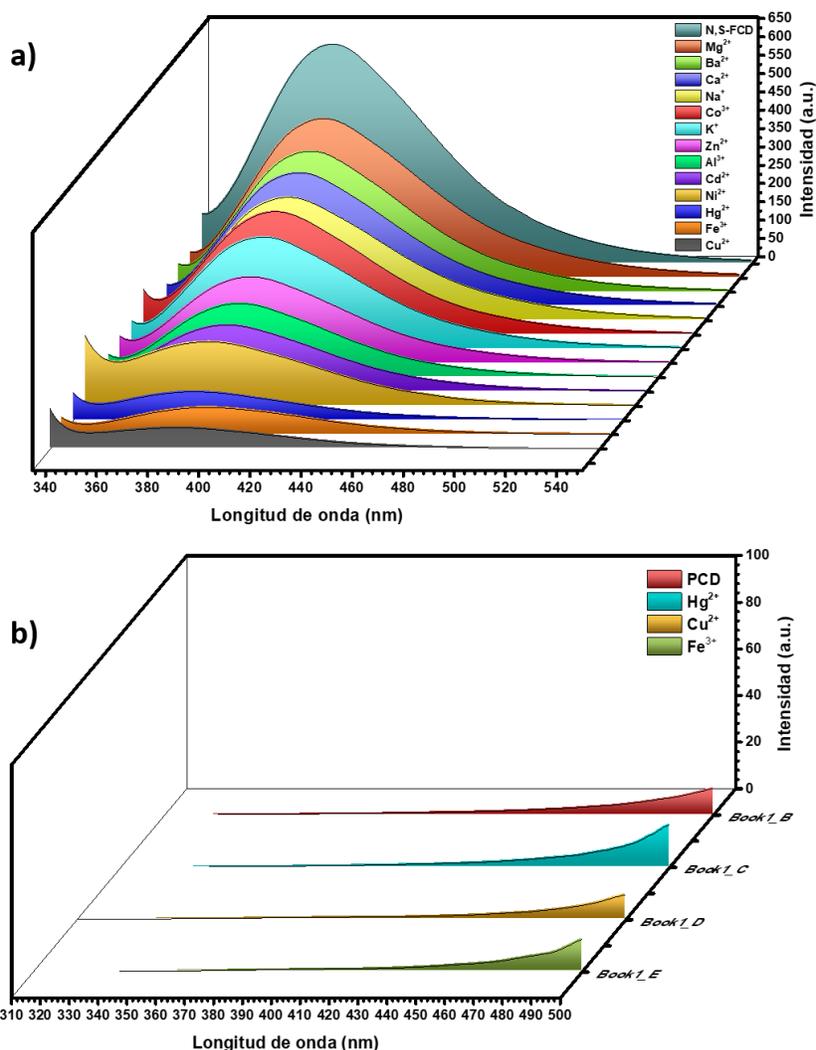


Figura 5. 10. Prueba de unión de metales (MBT) a 387 nm para: (a) FCDs (25 mg/3 ml) y iones metálicos (10 mM); b) PCDs (25 mg/3 ml) y Cu²⁺, Hg²⁺ y Fe³⁺ (10 mM).

5.5. Estudios de titulación FCD frente a iones Cu²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺

La titulación es un método de análisis químico cuántico que se utiliza para determinar la concentración máxima de un reactivo (metal), el cual puede ser cuantificado a partir de un reactivo cuya concentración es conocida (puntos de carbono). Debido a que las medidas de volumen desempeñan un papel fundamental en los análisis volumétricos.

En consecuencia, se realizó la titulación espectral de Cu²⁺, Hg²⁺ y Fe³⁺, FCD (25 mg/3 ml) mediante la adición de los iones (0-0.62 mM) en solución acuosa a pH 7.0 (HEPES 20 mM). La

intensidad de la emisión fluorescente se midió para cada adición sucesiva de los iones (10 mM a 310 nm). La extinción de la emisión se observó gradualmente con el aumento de la concentración de Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} (Fig. 5.11) hasta llegar al punto de saturación. Este fenómeno en el que a medida que se aumenta la concentración de los tres iones metálicos la intensidad de fluorescencia va disminuyendo linealmente se debe a la transferencia de fotoelectrones de las especies excitadas (en este caso los puntos de carbono funcionalizados) a los orbitales de iones metálicos. El fenómeno es conocido como Incremento de la Fluorescencia por Quelación (CHEF siglas en inglés). El CHEF es un proceso de transferencia electrónica que ocurre a distancia entre el fluoróforo en el estado excitado y alguna otra especie que puede actuar como dador o aceptor. Los FCD en interacción con los cationes tienen las características de quelantes, los cuales son sustancias que forman complejos con iones de metales pesados; a estos complejos se los conoce como quelatos. La estabilidad de los quelatos varía con el metal y con los átomos ligantes, los metales pesados, particularmente los que pertenecen a la serie de los metales de transición, pueden reaccionar con ligandos que contienen O, S y N, en este caso por las características de los FCD tiene una mayor afinidad metales como el mercurio, cobre y hierro. Una de las aplicaciones de los quelantes es evitar la toxicidad de los metales pesados para los seres vivos.

Las ecuaciones de la regresión lineal de la relación I_o/I_f para cada uno de los iones se muestran en la tabla 5.6, así como sus coeficientes de correlación (R^2). Estos valores obtenidos reflejan la excelente linealidad de los resultados

Tabla 5. 6. Ecuación lineal (I_o/I_f), LOD para Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} .

Ion metálico	Ecuación lineal (I_o/I_f), [μM]	coeficientes de correlación (R^2)	LOD (μM)
Cu^{2+}	$1.2952+19.749[\text{Cu}^{2+}]$	0.9899	0.355
Hg^{2+}	$1.6617+2.1723[\text{Hg}^{2+}]$	0.9867	0.077
Fe^{3+}	$0.9607+9.8325[\text{Fe}^{3+}]$	0.9875	0.510

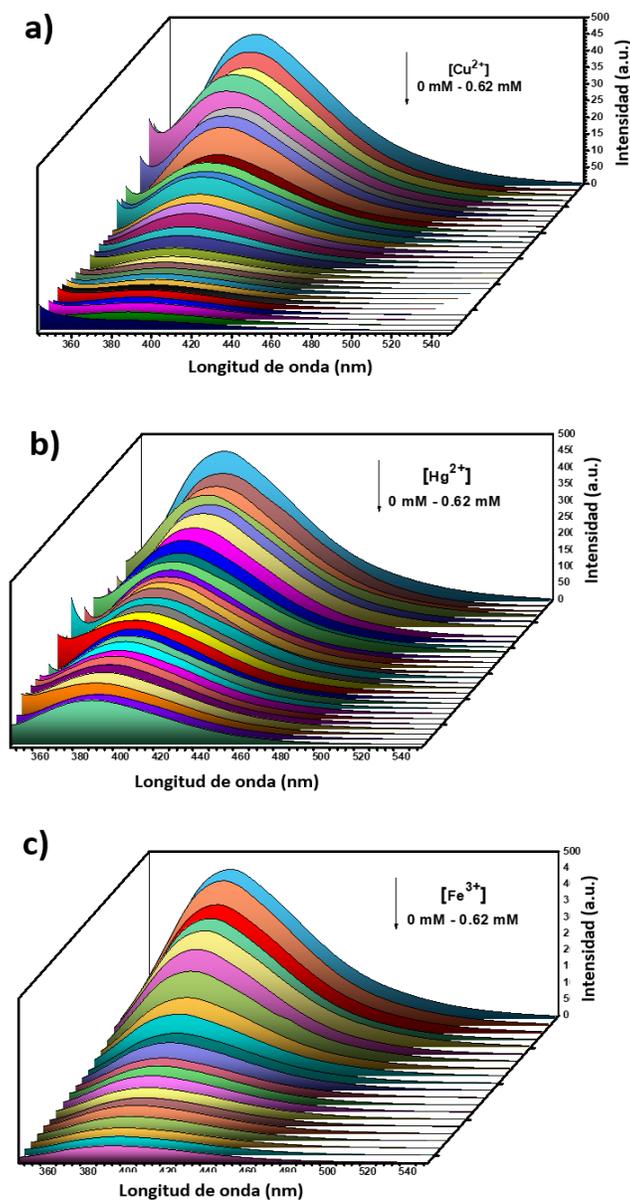


Figura 5. 11. Espectro de titulación de fluorescencia para FCD (25 mg/3.0 mL) con: (a) Cu^{2+} ; (b) Hg^{2+} ; (c) Fe^{3+} .

Con el fin de conocer la característica del desempeño analítico que debe determinarse mediante el análisis de muestras con concentraciones conocidas del analito y estableciendo el nivel mínimo en el que el mismo puede ser detectado de manera confiable. Se calculó el límite de detección (LOD) para cada ion: $0.355 \mu\text{M}$ ($R^2=0.997$) para Cu^{2+} ; $0.077 \mu\text{M}$ ($R^2=0.989$) para Hg^{2+} y $0.510 \mu\text{M}$ ($R^2=0.993$) para Fe^{3+} . Tal y como se observa en la tabla 5.6 los valores obtenidos del LOD se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles de las normas regulatorias de la calidad del agua; NOM-

001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021 (93.98 μM para Cu^{2+} , 0.097 μM para Hg^{2+} , 5.37 μM para Fe^{3+}). Estos valores determinan entonces que se pueden detectar concentraciones mínimas en una solución de agua contaminada, y al ser valores menores a los que se encuentran dichas normas garantiza que se puedan hacer mediciones más exactas y con una mayor sensibilidad. El Hg^{2+} es el metal con una concentración menor para su detección, esto quiere decir que si en alguna muestra se encuentra presente una concentración mínima de 0.077 μM de dicho ion, será posible detectarlo (Figura 5.12)

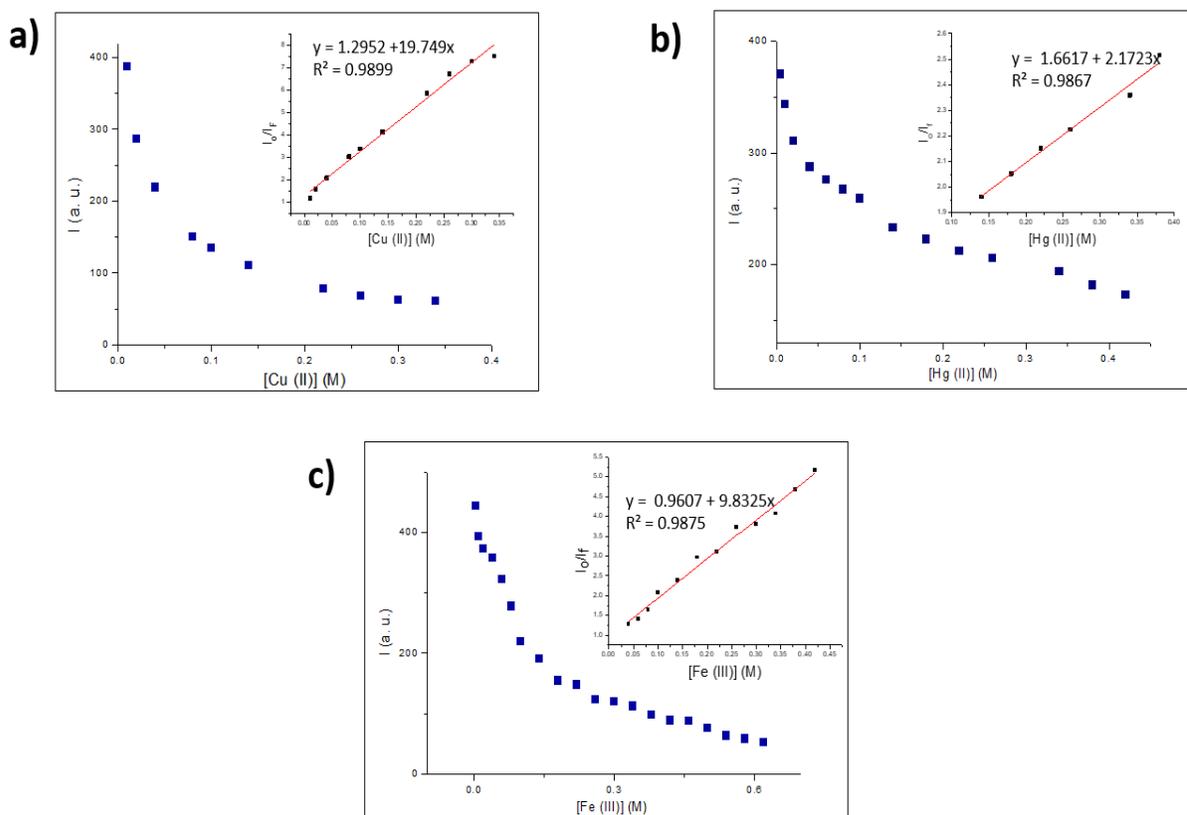


Figura 5. 12. Intensidad máxima de fluorescencia vs concentración de iones metálicos (0 mM - 0.62 mM), la relación lineal entre la intensidad y la concentración dentro del rango de 0-14 μM con: (a) Cu^{2+} ; (b) Hg^{2+} ; (c) Fe^{3+} .

En la tabla 5.7 se enlistan concentraciones obtenidas a partir del cálculo del Límite de Detección para los tres iones seleccionados, los límites máximos permisibles de las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021, y el porcentaje de diferencia entre ambos valores, con la finalidad de realizar la comparativa de los valores obtenidos. Lo que significa que para el Cu^{2+} desde un 0.372 % podrá ser detectado de una concentración mínima de agua, para el Hg^{2+} un mínimo de un 79.381 % y para el Fe^{3+} un porcentaje mínimo del 9.499 %.

Tabla 5. 7. Porcentaje de detección con respecto a las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021.

Ion metálico	LOD (μM)	Parámetro mínimo Permisible de las NOM (μM)	%
Cu^{2+}	0.355	93.981	0.372
Hg^{2+}	0.077	0.097	79.381
Fe^{3+}	0.510	5.378	9.499

5.6. Método de variación continua mediante gráfica de Job: FCD frente a iones Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}

Este método se realiza para determinar la relación mediante la cual se aprecia la interacción entre el ligante y el metal, se realiza generalmente por medio de medidas discontinuas, mezclando alícuotas de dos disolventes equimolares (misma concentración) de metal y ligante hasta un volumen determinado. Por lo tanto, la concentración total se mantiene constante, variando las fracciones en este caso en peso. El gráfico de Job es una representación de la variación de una propiedad química en función de las diversas fracciones molares del metal y el ligante (en este caso, intensidad de fluorescencia). Esta gráfica presenta un máximo o un mínimo, el cual indica la relación estequiométrica de la interacción entre “ligante:metal”. Entonces, si el máximo se situara en una fracción relación molar o en peso de 0.5, indicaría una interacción del tipo 1:1.

La relación masa-volumen de los FCD con $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Hg^{2+} y Fe^{3+} , se analizó a través de un diagrama de Jobs (Figura 5.12) $(I-I_0) \cdot X$ vs X ($X = [\text{FCD}] / ([\text{FCD}] + [\text{M}^+])$). Se preparó una solución de iones metálicos y FCD (25 mg/ 3 mL) y se mantuvo la concentración estequiométrica (0 ppm a 100 ppm) para iones metálicos y 100 ppm a 0 ppm para FCD y el volumen de solución en la celda fue 2.5 ml (véase también en Figura ap 2 a, b, c de anexos). Se puede observar que el máximo de emisión de fluorescencia de la interacción puntos de carbono/ ion metálico se encuentra en una proporción FCD (80 ppm) con Cu^{2+} (20 ppm) fue de 0.8:0.2 (Figura 5.13 a); para FCD (76 ppm) con Hg^{2+} (24 ppm) como 0.76:0.24 (Figura 5.13 b), y FCD (60 ppm) con Fe^{3+} (40 ppm) como 0.6:0.4 (Figura 5.13 c). Para todos los casos la proporción de los FCD está presente en un mayor porcentaje con respecto a la proporción de los iones metálicos; por encima de un 50 % cuando alcanza su punto máximo de emisión. Esto es atribuible a los enlaces que se forman entre ambas especies, debido a los grupos funcionales presentes en el área superficial de los FCD, lo que es directamente proporcional a su área de contacto. Otra razón a esto radica en el modo de unión entre el quimiosensor-ligante,

donde las interacciones supramoleculares trabajan de manera aditiva, favoreciendo el proceso de asociación entre ambas especies.

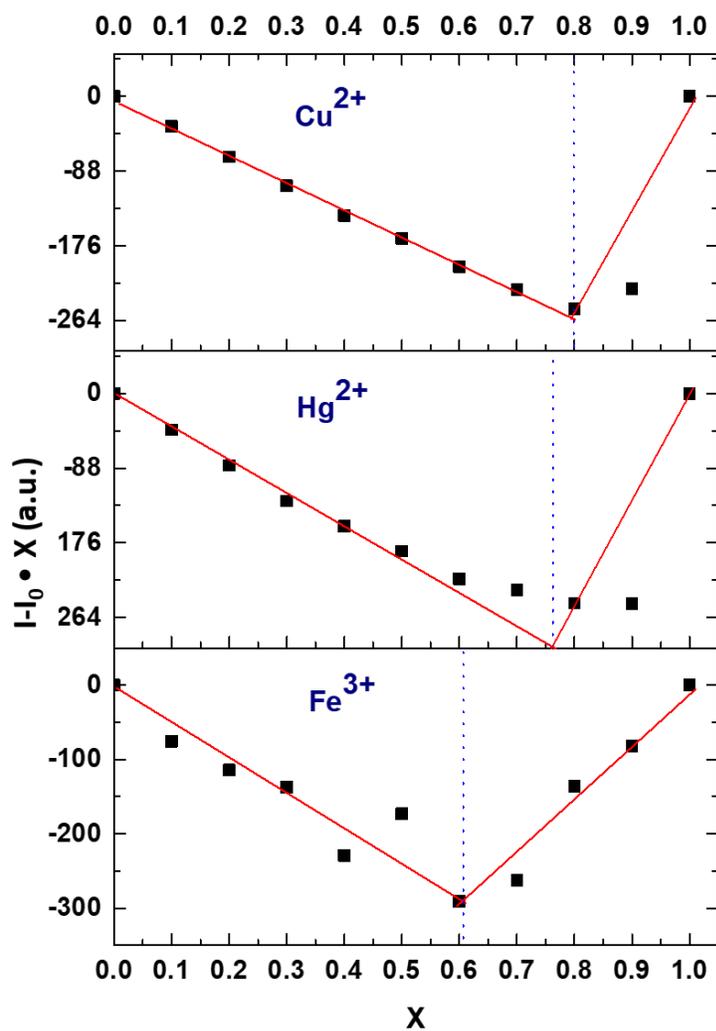


Figura 5. 13. Relación masa: (a) FCDs vs Cu²⁺ a pH. 7; (b) FCDs vs Hg²⁺; (c) FCDs vs Fe³⁺.

5.7. Desarrollo de un nanofiltro basado en puntos de carbono funcionalizados.

Con la finalidad de emplear el quimiosensor (FCD) como un material adsorbente, se realizó un sistema de filtrado a escala laboratorio donde se empacaron tres columnas de vidrio (con las especificaciones de la tabla 4.2) con dicho material para poder detectar y adsorber de manera individual cada uno de los tres metales que resultaron selectivos; Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} (sección 5.4). Se utilizaron diferentes muestras de agua sintéticamente contaminada con los metales selectivos (a tres diferentes concentraciones considerando los límites permisibles de las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021. La figura 5.14 muestra el montaje experimental realizado del nanofiltro empacado a una altura determinada de los FCD, como se observa hay un espacio en la parte superior de la columna entre el lecho fijo de FCD y el inicio de la columna, este espacio permite reducir el exceso de fluido y que se rebase la columna, evitando asimismo algún aumento en la presión del sistema. Además, el sistema es considerada como adsorción por lotes, de flujo rápido y descendiente.

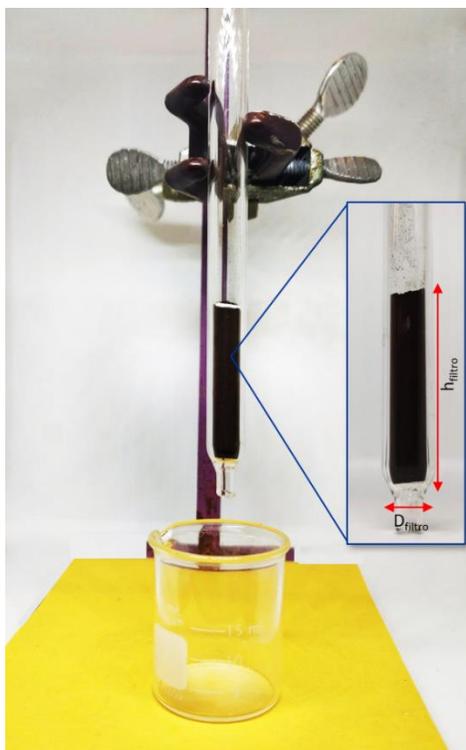


Figura 5. 14. Nanofiltro empacado con puntos de carbono derivados de residuos plásticos.

Con el propósito de realizar un adecuado diseño y obtener un alto el rendimiento de adsorción de la columna se calcularon diferentes parámetros de la hidráulica de filtración con respecto al fluido que

ingreso al sistema, el lecho, el caudal y las dimensiones del mismo. En la tabla 5.8 se enlistan dichos parámetros, así como los resultados obtenidos.

Tabla 5. 8. Parámetros de hidráulica de filtración para columna de adsorción empacada con FCD.

Parámetro a medir	Ecuación	Resultado		
		1	2	3
1. Tasa de carga hidráulica (H_L) Donde; Q : caudal, A_T : área transversal	$H_L = \frac{Q}{A_T} ; m/s$	1.64x10 ⁻⁴	1.12 x10 ⁻⁴	8.48 x10 ⁻⁵
2. Volumen de rendimiento (V_L) Donde; t_f : tiempo de funcionamiento	$V_L = Q \cdot t_f ; m^3$	1.43x10 ⁻⁶	2.00x10 ⁻⁶	3.97x10 ⁻⁶
3. Velocidades de filtro (v_f)	$v_f = \frac{Q}{A_T}$	1.64x10 ⁻⁴	1.12x10 ⁻⁴	8.48x10 ⁻⁵
4. Área transversal de un cilindro (A_T) Donde; r : radios externos e internos del cilindro	$A_T = 2(\pi r_{ext}^2 - \pi r_{int}^2); m^2$	0.0009	0.0013	0.0018
5. Número de Reynolds (Re) Donde; ρ : densidad del fluido, μ : viscosidad del fluido, D : diámetro interno del tubo [248]	$Re = \frac{D \cdot v_f \cdot \rho}{\mu}$	0.2066	0.1005	0.0384
6. Pérdida de presión (ΔP_L) Donde; L : longitud, ρ : densidad del fluido, D : diámetro interno del tubo [249]	$\Delta P_L = f \frac{L \rho v_f^2}{D} ; N$	0.110	0.125	0.113
7. Factor de fricción para flujo laminar (f) [250]	$f = \frac{64}{Re}$	433.713	637.016	840.319
8. Coeficiente de arrastre (C_D) [251]	$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0.34$	170.792	248.686	326.330
9. Pérdida de carga de la tubería (h_L) g: gravedad 9.81 m/s ²	$h_L = \frac{\Delta P_L}{\rho g} ; m$	1.12x10 ⁻⁵	1.27x10 ⁻⁵	1.16x10 ⁻⁵
10. Pérdida de carga a través del lecho (h)[251] Donde; C_D : coeficiente de arrastre, e : porosidad (volumen de vacíos/volumen del lecho), L : profundidad del lecho	$h = 1.067 C_D \frac{1}{e^4} \frac{L}{D_p} \frac{v_f^2}{g} ; m$	47.459	53.389	48.312
11. Pérdida de carga total del sistema (h_T)	$h_T = h_L + h$	47.459	53.389	48.312
12. Volumen de partícula (V_p) Donde; D_p : Diámetro de la partícula	$V_p = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 ; m^3$		6.20 x10 ⁻²⁶	

Para la obtención de los parámetros se consideraron las tres alturas de trabajo propuestas para el diseño experimental las cuales fueron altura 1: 1.5 cm, altura 2: 2.25 cm y altura 3: 3.0 cm, por lo tanto, se obtuvieron tres valores distintos para cada caso. El caudal de trabajo fue de 0.535 L/s, se tomó como valor de la densidad del agua sintéticamente contaminada a 25 °C de 1 kg/m³ y la viscosidad a la misma temperatura de 0.000891 kg/m·s.

Para determinar el régimen del flujo en el filtro empacado con FCD se calculó el número de Reynolds (Re), el cual es un factor adimensional, que relaciona las fuerzas dinámicas del fluido (ecuación 5), esta variable menciona que para valores menores a 2000 el flujo se considera laminar y para valores mayores a 4000 el flujo se estima que es turbulento. [248] Según este análisis el flujo que ingresa al filtro de FCD para la eliminación de metales pesados del agua sintéticamente contaminada tienen un régimen laminar con un valor de 0.1476, 0.1005, 0.0762 para cada respectiva altura, ya que los valores de los números de Reynolds se encuentran por debajo de 2000, que es el límite correspondiente a este régimen. Esto significa, que el movimiento del flujo es homogéneo, suave, estratificado y en forma de láminas paralelas sin entremezclarse donde cada partícula de fluido seguirá una corriente lineal. De la misma manera, para la obtención del valor del factor de fricción (f), que depende del número de Reynolds, se calculó de acuerdo a la ecuación de Hagen-Poiseuille [250] (ecuación 7), de acuerdo a régimen laminar y tuberías lisas, los valores obtenidos fueron 433.713, 637.016 y 840.319, dichos factores permitieron entonces calcular las pérdidas de fricción y presión a lo largo de todo el sistema.

De igual manera, se empleó la ecuación experimental de Rose [251], que determina analíticamente la pérdida de carga por fricción a través de lechos con materiales adsorbentes y de lecho filtrante uniforme (ecuación 10). La pérdida de carga es como su nombre lo indica una pérdida de energía dinámica del fluido que está pasando a través del sistema, esto debido a la fricción que generan las partículas del fluido entre sí, contra las paredes de la columna y a su vez con el lecho filtrante. Esta pérdida también puede darse debido a estrechamientos en las tuberías, cambios de dirección o presencia de accesorios o instrumentación en las líneas de flujo, sin embargo, en este sistema solo se consideró la pérdida de carga debido a la fricción contra las paredes de la columna (ecuación 9) y la pérdida de carga a través de lecho (ecuación 10). El resultado para las tres alturas fue de 47.459, 53.389, 48.312, respectivamente, como se puede observar dichos valores son pequeños, la h obtenida se desprecia, ya que las alturas de los lechos influyen de manera directa y significativa en la fricción que se genera al momento de pasar el fluido a través de las nanopartículas, otro factor importante para este resultado es el volumen del fluido que se ingresó a la columna, el caudal de operación y la presión. No se pueden esperar pérdidas de carga mayores, porque esto

significaría que la presión a la que se está ingresando el influente a la columna no es suficiente para que se pueda desplazar sobre el área adsorbente, por lo tanto, que existiría una alta fricción con respecto a adsorbente-fluido. Pero a medida que la altura del lecho aumenta, por consiguiente, su volumen también lo hace, la pérdida de presión y carga también lo hacen. Además, este valor permite la toma de decisiones en el diseño del filtro; si es necesario un sistema de bombeo para el fluido, la potencia del mismo, la eficiencia de remoción, entre otros.

5.8. Diseño experimentos para un nanofiltro basado en FCD.

Con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación para el filtro y a su vez lograr un mayor porcentaje en la remoción de metales pesados en las muestras de agua sintéticamente contaminadas, se propuso un diseño experimental 2^{3-1} de media fracción para la remoción de Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} respectivamente.

Tabla 5. 9. Filtración de metales pesados en agua sintéticamente contaminada, a través de FCDs como adsorbentes.

A	B	C	C_M (ppm)	Remoción (%)
Masa (mg)	Rec.	C_i (ppm)		
Cu^{2+}				
300	1	6	3.271	45.480
300	5	2	0.200	90.000
600	1	2	0.759	61.270
600	5	6	0.230	96.160
450	3	4	1.781	57.660
450	3	4	1.587	60.480
Hg^{2+}				
300	5	0.005	0.002	56.940
300	1	0.02	0.017	13.460
600	1	0.005	0.001	74.970
600	5	0.02	0.002	89.960
450	3	0.0125	0.012	37.350
450	3	0.0125	0.007	42.880
Fe^{3+}				
600	5	0.3	0.005	98.360
450	3	0.2	0.035	82.930
300	5	0.1	0.074	97.887
300	1	0.3	0.006	63.894
600	1	0.1	0.106	65.054

*Rec: recirculación del influente; C_i : concentración inicial del agua sintéticamente contaminada; C_M : concentración final del agua libre de contaminante a la salida del filtro.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.9) se analizaron mediante el software *Statgraphics Centurion XVI*, para conocer estadísticamente la relación entre las tres variables independientes A: Masa del lecho filtrante, B: Recirculación del efluente, C: Concentración inicial (recirculación 0) de los metales pesados a la entrada de filtro, sobre la variable de respuesta propuesta: porcentaje de remoción del contaminante en el filtro. Entre mayor sea el porcentaje de remoción de los iones metálicos, mayor será la eficiencia del filtro, donde los valores de remoción se calcularon con respecto a la concentración final del agua al término de cada corrida establecida de acuerdo a cada corrida obtenida aleatoriamente por el diseño experimental. El análisis estadístico de los experimentos demostró que el Fe^{3+} es el metal que tuvo una mejor adsorción en el filtro, con porcentajes por encima del 65 % y hasta un 98 %, además de tener mejores respuestas a las interacciones con las variables independientes propuestas. A pesar que el Cu^{2+} y el Hg^{2+} no tuvieron la misma respuesta y sus niveles de significancia con respecto a los rangos propuestos fueron menores se propusieron condiciones para la optimización del experimento hasta su máximo porcentaje de deseabilidad.

5.8.1. Análisis estadístico del diseño experimental para Cu^{2+}

Para cada uno de los metales pesados se realizó un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés). Este análisis es un conjunto de técnicas estadísticas que permiten la comparación entre la influencia de un grupo de variables independientes (factores definidos o variables de clasificación) hacia la variable respuesta propuesta (variable continua aleatoria), permitiendo ajustar sus efectos, la variabilidad, interacción entre todas las variables, etc.

En el caso del ion Cu^{2+} los datos presentados en la tabla 5.9 muestran variados porcentajes de remoción entre 45.480 % y 96.160 %. Para conocer la interacción que tienen las variables de clasificación sobre estos resultados se obtuvo un diagrama de Pareto estandarizado (Figura 5.15 a), el cual es una herramienta visual para poder ordenar los conteos de frecuencia desde el valor más alto al más bajo, así como para poder identificar las áreas en donde se pueda centrar la mejora de los procedimientos, para este experimento es evidente como la recirculación tiene una mayor influencia en los valores obtenidos de remoción, con un efecto de 39.705, seguido de la masa del lecho de FCD con valor de un efecto muy inferior al anterior de 10.975, mientras que la concentración inicial del Cu^{2+} es la variable independiente con menor influencia sobre el porcentaje de remoción (efecto: -4.815). A pesar de que la recirculación tiene un valor en su efecto significativo, el número obtenido del P-valor no es mejor de 0.05, lo que significa que es mayor que 5.0%, por lo tanto, no hay indicación de autocorrelación serial en los resultados del porcentaje de remoción, entonces el nivel de significancia no es mayor al 95 %. Lo descrito en lo anterior puede sustentarse con el valor del estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, es un 86.3799% de la variabilidad en

remoción, así como el estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 65.9498%.

En la gráfica de efectos principales (Figura 5.15 b) se describen las relaciones individuales entre la remoción y las tres variables independientes. Cuando hay una menor masa del lecho de FCD en el filtro, es decir, 300 mg, el porcentaje de remoción es menor, sin embargo, cuando la cantidad de FCD presente en el filtro es mayor (600 mg) la remoción aumenta más del 70 %. La recirculación actúa bajo el mismo fenómeno, cuando mayor es la recirculación, menor es el % de remoción, pero si esta variable independiente aumenta la remoción también lo hace con valores por encima del 80 %. Finalmente, la interacción con la concentración inicial del cobre es diferente, ya que la remoción será mayor del 70 % cuando la concentración inicial del cobre sea de 2 ppm y cuando sea una concentración más alta (6 ppm) la eliminación será menor, esto puede atribuirse a la saturación del lecho conforme aumenta la concentración de cobre, pues los enlaces que se encuentran en el área superficial estarían completos y no podrían interaccionar con más metales, por lo que el número de recirculaciones también se vería afectado.

La tabla 5.10 es el resumen ANOVA, donde se representa la variabilidad de la remoción en piezas separadas para cada uno de los efectos. El error estándar muestra la influencia de las medias muestrales en este diseño, el cual fue de 11.645, mientras que el error absoluto medio igual a 6.292. Esto indica que es necesario realizar modificaciones en el diseño propuesto para el cobre y de esta manera el rango de valores esté dentro de una desviación estándar en la curva normal del error y entonces así, el rango de confianza pueda estar por encima del 95 %.

Tabla 5. 10. *Análisis de varianza para la remoción de Cu²⁺.*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	P-Valor
A: Masa FCD	120.451	1	120.451	0.89	0.4454
B: Recirculación	1576.49	1	1576.49	11.63	0.0763
C: Concentración inicial de Cu ²⁺	23.1842	1	23.1842	0.17	0.7194
Error total	271.223	2	135.611		
Total (corr.)	1991.34	5			

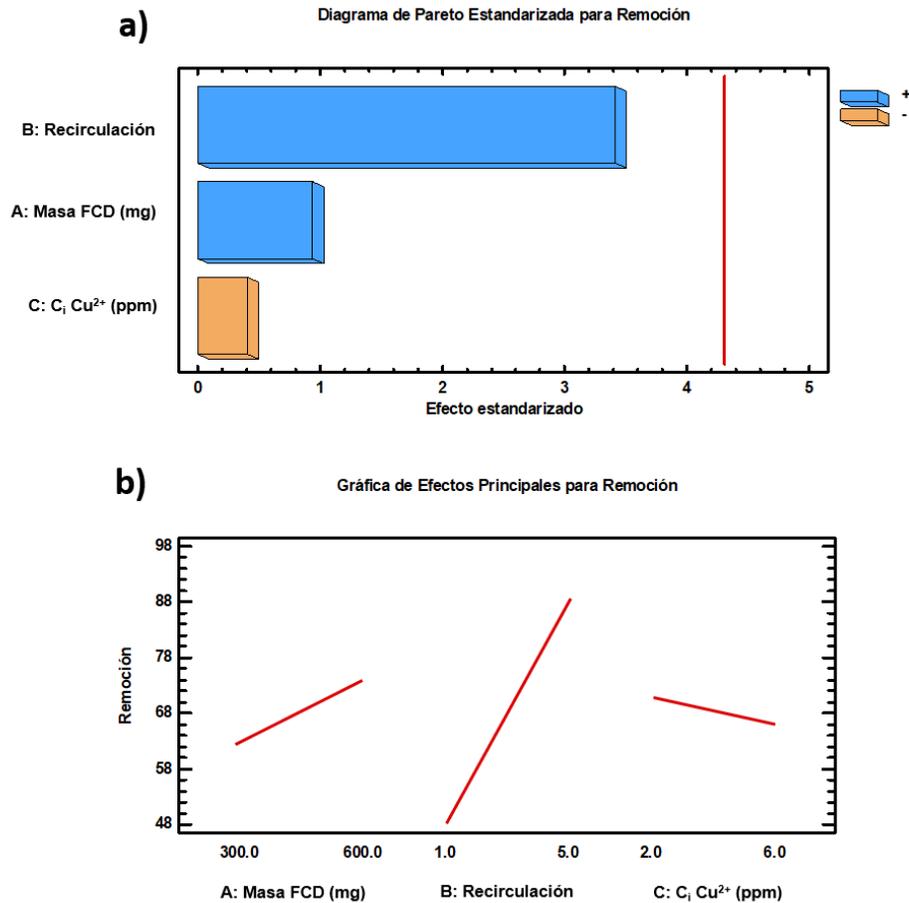


Figura 5. 15. Gráficos del análisis estadístico para el Cu^{2+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada; (b) Gráfica de efectos principales.

Debido a los resultados obtenidos de las interacciones de las variables definidas con respecto a la eliminación del cobre, la deseabilidad optimizada obtenida por medio de software es de 64.56 %. Si se quisiera replicar el experimento se deberían considerar los valores propuestos de la tabla 5.11, sin embargo, es importante recalcar que para mejorar el porcentaje de deseabilidad se tendrían que considerar otros rangos mayores o menores a los propuestos en los factores, o bien proponer diferentes variables fijas, esto podría mejorar la significancia de la influencia en la remoción del contaminante.

Tabla 5. 11. Factores establecidos para la optimización del sistema con Cu^{2+} .

Factor	Establecimiento
Masa FCD (mg)	300.0
Recirculación	5.0
Concentración inicial Cu^{2+} (ppm)	6.0

5.8.2. Análisis estadístico del diseño experimental para Hg^{2+}

Los resultados obtenidos para la remoción del Hg^{2+} exponen porcentajes entre 13.46 % y un máximo de 89.96 % (tabla 5.9), siendo evidente que la eliminación de este metal es menor comparado con los otros dos iones. Al analizar su respectivo diagrama de Pareto estandarizado (Figura 5.16 a) se denota que la masa del lecho de FCD tiene un importante efecto positivo (47.265) sobre la remoción. Asimismo, la recirculación también tuvo un efecto positivo de 29.235, sin embargo, ambas variables no son significativas para lograr una alta eficiencia en la remoción de contaminante. El caso contrario de la concentración inicial, que fue la variable tuvo un efecto negativo con respecto a la variable respuesta analizada (-14.245). El número obtenido del P-valor no es menor de 0.05, por lo tanto, no hay indicación de autocorrelación serial en los resultados del % de remoción, entonces el nivel de confianza no es mayor al 95 %. Lo descrito en lo anterior puede sustentarse con el valor del estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, es un 87.217 % de la variabilidad en Remoción, así como el estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 68.043 %.

La gráfica de efectos principales (Figura 5.16 b), demuestra que cuando hay una menor cantidad de masa de FCD en el filtro, la remoción es menor (por debajo del 30 %), por lo tanto, entre mayor sea la altura de FCD en el sistema mayor será la remoción (La altura constante de la zona de transferencia de masa se puede emplear a una escala mayor cuando la altura del lecho es más grande en relación a la zona de transferencia de masa, lo cual es aplicable en la adsorción de líquidos [248]). Lo mismo ocurre con la recirculación a medida que aumenta el número de recirculaciones la eliminación del metal es mayor, por encima del 65 %. Sin embargo, la remoción de Hg^{2+} se ve afectada cuando la concentración de este elemento es mayor a la entrada del filtro, es decir, el filtro solo podrá ser apto para remover agua con concentraciones de este contaminante por debajo de los 0.02 ppm. La razón por la cual el filtro no podría tener altos porcentajes de remoción de mercurio en muestras de agua con concentraciones mayores es debido al peso molecular de este metal, ya que, al ser un elemento pesado, ocupa un mayor espacio superficial, logrando la saturación del material adsorbente (la saturación del lecho de FCD se da cuando la zona de transferencia de masa está cubierta por los iones de Hg^{2+}).

La tabla 5.12 enlista el resumen ANOVA de la variabilidad de Remoción en piezas separadas para cada uno de los efectos. Donde el valor obtenido para el error estándar fue de 15.531, mientras que el error absoluto medio fue igual a 8.319. Se puede valer de esta información para realizar nuevas estimaciones con respecto a los rangos considerados en las variables independientes y de esta forma obtener resultados que se encuentren por encima del intervalo de confianza del 95 %.

Tabla 5. 12. Análisis de varianza para la remoción de Hg^{2+} .

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	P-Valor
A: Masa FCD	2233.98	1	2233.98	9.26	0.0931
B: Recirculación	854.685	1	854.685	3.54	0.2005
C: Concentración inicial Hg^{2+}	202.92	1	202.92	0.84	0.4559
Error total	482.417	2	241.208		
Total (corr.)	3774.0	5			

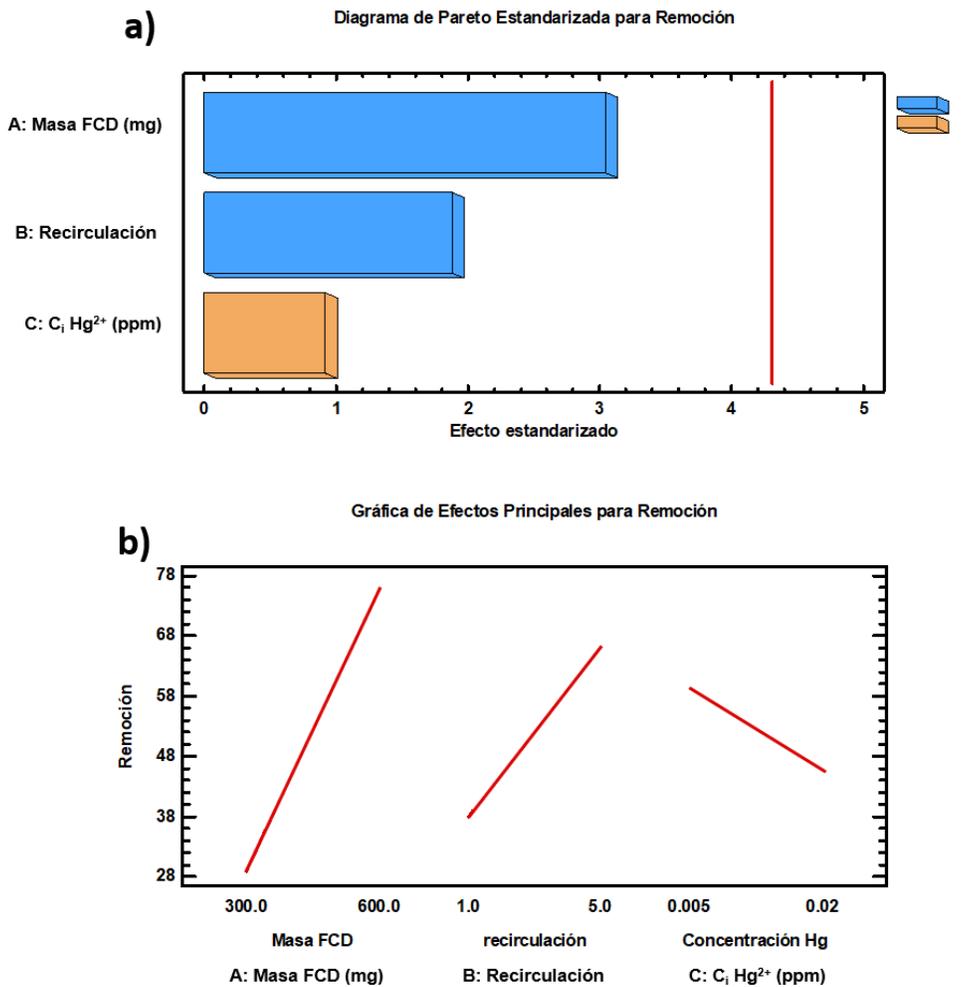


Figura 5. 16. Gráficos del análisis estadístico para el Hg^{2+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada; (b) Gráfica de efectos principales.

Si se quisiera aumentar la efectividad del proceso de filtrado para el mercurio con las condiciones establecidas en este proyecto, se obtendría un 58.54 % de deseabilidad optimizada. Por lo que para aumentar este porcentaje y obtener una máxima optimización en el sistema se tendrían que modificar

los valores de los factores independientes o bien, realizar pruebas con diferentes variables. En la tabla 5.13 se enlistan las condiciones para lograr un mayor porcentaje de remoción.

Tabla 5. 13. Factores establecidos para la optimización del sistema con Hg^{2+} .

Factor	Establecimiento
Masa FCD (mg)	600.0
Recirculación	1.90228
Concentración inicial	0.02
Hg^{2+} (ppm)	

5.8.3. Análisis estadístico del diseño experimental para Fe^{3+}

Como se mencionó anteriormente el Fe^{3+} es el metal que obtuvo mejores rangos de remoción, con porcentajes por encima de un 65 % y hasta un 98%; lo que indica que su efectividad es de suma relevancia. Esto se puede comprobar al realizar el análisis de varianza, donde el P-Valor de los experimentos fue de 0.0276 con respecto a la recirculación, este número indica que existe una correlación positiva con respecto a los altos porcentajes de remoción cuando se aumentan las veces en las que se reingresa el fluido en el sistema, por lo tanto, el nivel de confianza es mayor al 95 %. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, es de un 99.813 % de la variabilidad en remoción, así como el estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 99.249 %.

El diagrama de Pareto estandarizado (Figura 5.17 a) comprueba la significancia de los efectos de la recirculación sobre la remoción (33.649), lo que para el caso de la masa de FCD y la concentración inicial del Fe^{3+} tienen efectos mínimos en la efectividad del sistema (0.817 y -0.344, respectivamente). Este mismo comportamiento puede observarse en la gráfica de efectos principales (Figura 5.17 b), tanto la masa del lecho como la concentración inicial del Fe^{3+} no modifican en gran medida sus valores de remoción al aumentar o disminuir sus parámetros, la remoción es óptima cuando la altura del lecho es mayor, lo que implica una mejor transferencia de masa. Cuando solo se realiza una recirculación del fluido al sistema la remoción solo llega a un 65 %, sin embargo, si se alcanzan las cinco recirculaciones el porcentaje de eliminación del contaminante mejora hasta un 98 %. Es importante tener en cuenta que si se aumentan las recirculaciones entonces el material comenzará a saturarse y perderán sus propiedades adsorbentes.

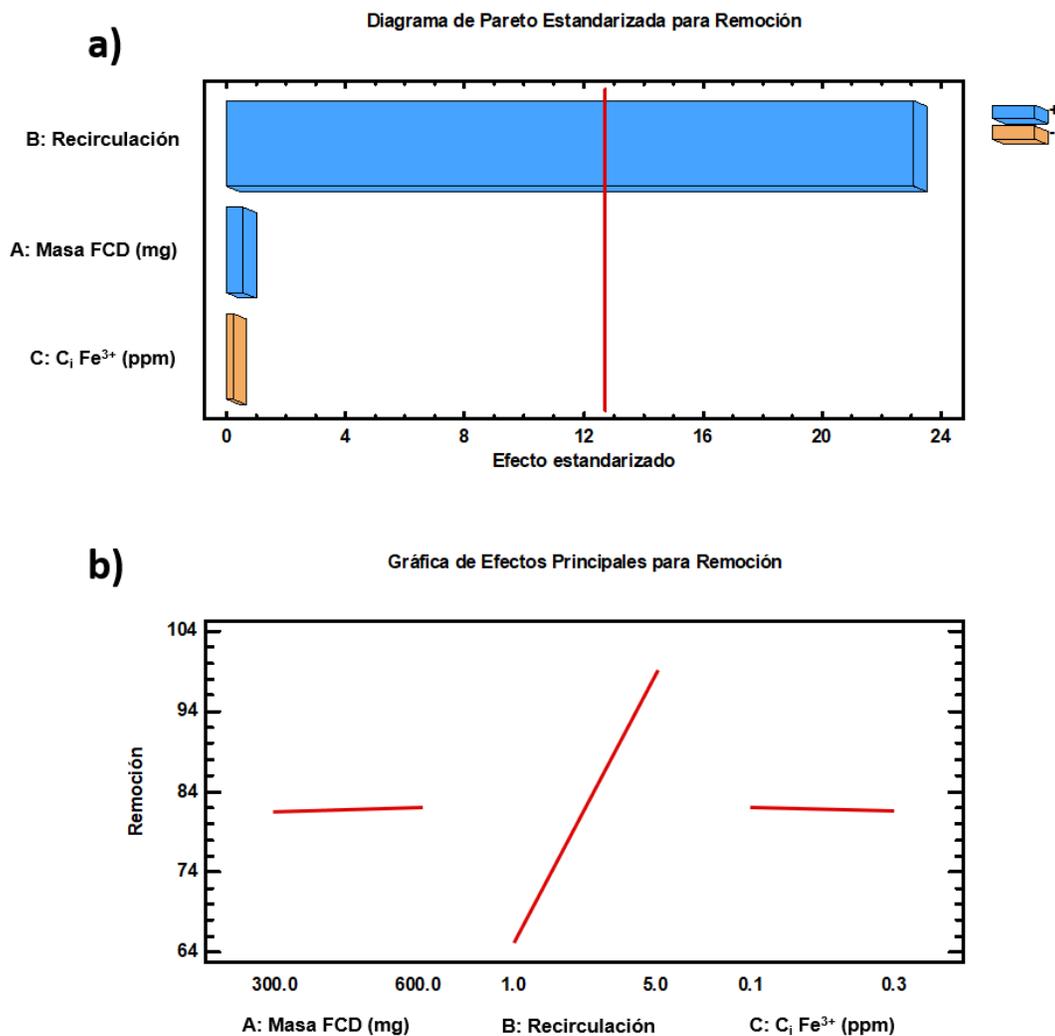


Figura 5. 17. Gráficos del análisis estadístico para el Fe^{3+} con respecto al % de remoción: (a) Diagrama de Pareto Estandarizada; (b) Gráfica de efectos principales.

La tabla 5.14 resume el estadístico ANOVA que particiona la variabilidad de Remoción en piezas separadas para cada uno de los efectos. El resultado del error estándar fue, 1.459 lo que significa que este rango de valores que caen dentro de una desviación estándar en la curva normal del error, mientras que el error absoluto medio es igual a 0.522. Es decir, que hay una probabilidad mayor al 95 % de que los valores están dentro de los rangos reportados.

Tabla 5. 14. *Análisis de varianza para la remoción de Fe³⁺.*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	P-Valor
A: Masa FCD	0.666	1	0.666	0.31	0.675
B: Recirculación	1132.29	1	1132.29	531.90	0.027
C: Concentración inicial Fe ³⁺	0.118	1	0.118	0.06	0.853
Error total	2.129	1	2.129		
Total (corr.)	1135.2	4			

Para el hierro (III) el nivel de deseabilidad optimizada es mayor que los demás iones, puesto que el resultado obtenido si se deseara mejorar el experimento sería de un 91.155 %. Esto nos indica que los rangos que se seleccionaron en el inicio de las experimentaciones son adecuados para la remoción de Fe³⁺ a concentraciones no mayores a 0.1 ppm. Es posible mejorar el grado de deseabilidad de optimización, sin embargo, es importante tomar en cuenta que al manejar concentraciones tan pequeñas entonces el grado de error pudiera aumentar y entonces la precisión en los resultados se verían afectados. Los factores establecidos para la optimización del sistema con Fe³⁺ se enlistan en la tabla 5.15.

Tabla 5. 15. *Factores establecidos para la optimización del sistema con Fe³⁺.*

Factor	Establecimiento
Masa FCD (mg)	600.0
Recirculación	5.0
Concentración inicial Fe ³⁺ (ppm)	0.1

5.8.3.1. Modelo de regresión lineal para el Fe³⁺

Con la finalidad de mostrar la relación entre el porcentaje de remoción y la recirculación (variable que tienen mayor influencia sobre el sistema de adsorción del ion Fe³⁺), predecir el comportamiento de la eliminación del contaminante sin necesidad de realizar todos los experimentos, se propuso un modelo lineal ajustado, donde la ecuación obtenida es la siguiente;

$$\text{Remoción} = 56.3879 + 8.41238 * \text{Recirculación}$$

En valor obtenido de su coeficiente de correlación $R^2 = 99.743 \%$, el error estándar 0.985469, error absoluto medio igual a 0.6235, mientras que el P-valor es igual a 0.0001, lo que demuestra el nivel de confianza para este modelo es mayor al 95 % (Tabla 5.16). La figura 5.18 demuestra la linealidad de los valores tomados para la obtención del modelo.

Tabla 5. 16. *Análisis de varianza para modelo de regresión lineal para Fe^{3+} .*

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	P-Valor
Intercepto	56.3879	0.860524	65.5274	0.0000
Pendiente	8.41238	0.246367	34.1457	0.0001

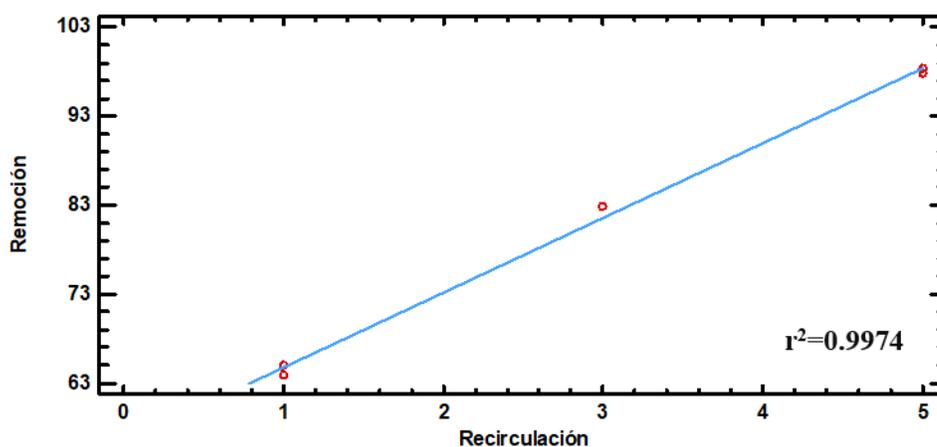


Figura 5. 18. *Gráfico de modelo ajustado para la optimización de la remoción del Fe^{3+} .*

6. CONCLUSIONES

De acuerdo con el trabajo experimental, los resultados obtenidos confirmaron la hipótesis planteada al inicio de la investigación, ya que los puntos de carbono funcionalizados (con residuos de botellas de PET carbonizadas, L-Cisteína, o-fenilendiamina) funcionan como quimiosensores y como un lecho de adsorción en un filtro para la remoción y la detección de Cu^{2+} , Hg^{2+} y Fe^{3+} en agua sintéticamente contaminada.

Los siguientes puntos mostraran conclusiones particulares asociados a los objetivos de la presente investigación, destacando el reciclaje de los residuos plásticos, la detección de los metales pesados y el diseño de un nanofiltro:

1. Reciclaje de residuos plásticos: los puntos de carbono fueron obtenidos a partir del reciclaje químico de botellas de PET, funcionalizados con L-Cisteína y o-fenilendiamina para mejorar sus propiedades ópticas y estructurales. La producción del nanomaterial se consiguió por medio de dos rutas (1: PCD y 2: FCD), donde ambos casos siguieron una síntesis hidrotermal bajo una temperatura de 200 °C, durante 12 horas.

Este proceso de síntesis ayudó a la formación de puntos de carbono y a la reducción del ruido generado por los aditivos de las botellas de PET. Aunque, cabe señalar que, la ruta 2 (FCD) tuvo mejores características nanométricas, es decir, un tamaño promedio de partícula 4.91 nm, el mayor pico de absorción a 287 nm y una longitud máxima de excitación a 440 nm, las cuales demostraron excelentes propiedades fluorescentes y selectivas. En el caso de los PCD, los resultados arrojaron que eran materiales de tamaño de partículas promedio de 7.18 μm (dimensiones mayores a las de los puntos de carbono) y no presentaban propiedades fluorescentes ni selectivas. En conclusión, los PCD y los FCD fueron caracterizados satisfactoriamente por medio de las técnicas de XRD, FTIR, ATG, SEM, EDS y TEM.

2. Detección de metales pesados: los FCD fueron utilizados como quimiosensores para la detección metales pesados, siendo el Cu^{2+} , Hg^{2+} y el Fe^{3+} , los tres iones con mejor selectividad, es decir, se observaron mayores porcentajes de apagamiento (90.7 %, 87 % y 87.7 %, respectivamente) en la intensidad de fluorescencia cuando los FCD estaban en interacción con los iones metálicos, siendo el Cu^{2+} el que presentó una mayor extinción en su emisión fluorescente. Se obtuvieron sus límites de detección 0.351 μM para Cu^{2+} , 0.077 μM para Hg^{2+} y 0.510 μM para Fe^{3+} lo que significa, que es posible detectar concentraciones menores que los límites máximos permisibles de acuerdo a las normas NOM-001-

SEMARNAT-1996 y NOM-127-SSA1-2021. Asimismo, se calcularon las relaciones masa-volumen de los iones metálicos con los FCD. Estas relaciones fueron para el Cu^{2+} 0.8:0.2, Hg^{2+} 0.76:0.24 y para el Fe^{3+} 0.6:0.4.

3. Diseño de un nanofiltro: Se pudieron utilizar los FCD como un lecho adsorbente en un sistema de filtración, a escala laboratorio, para la eliminación de los tres metales tóxicos selectivos, en agua sintéticamente contaminada. Dicho filtro se optimizó mediante un diseño experimental 2^{3-1} factorial de media fracción considerando la recirculación, la masa del FCD y la concentración inicial de los iones de Cu^{2+} , Hg^{2+} y el Fe^{3+} , como factores que impactaron en la respuesta de la remoción, siendo el Fe^{3+} el contaminante con mayores porcentajes de adsorción en el filtro (65%-98%) y con una mejor respuesta estadística a la recirculación de la muestra de agua al sistema (P-valor = 0.0276). Para este metal se propuso un modelo de regresión lineal, lo que permitió obtener las condiciones óptimas para este proceso (masa de FCD igual a 600 mg, 5 recirculaciones de efluente a la columna de filtración y una concentración inicial de Fe^{3+} de 0.1 ppm).

RECOMENDACIONES

A continuación, se enlista una serie de recomendaciones a seguir para futuras investigaciones, con la finalidad de poder aplicar el alcance de este sistema de detección y filtración;

- i. Realizar estudios de interferencias del sistema: FCD + M⁺ con respecto a otros iones metálicos y comprobar su estabilidad.
- ii. Realizar pruebas de detección de los metales pesados selectivos con muestras reales provenientes de una fuente de agua contaminada o alguna industria en particular.
- iii. Llevar a cabo las experimentaciones para cada uno de los contaminantes tomando en cuenta los parámetros propuestos para la deseabilidad óptima del sistema.
- iv. Realizar un diseño experimental para un sistema a mayor escala como se ejemplifica en la figura 4.6, para conocer sus condiciones óptimas de operación.

ANEXOS

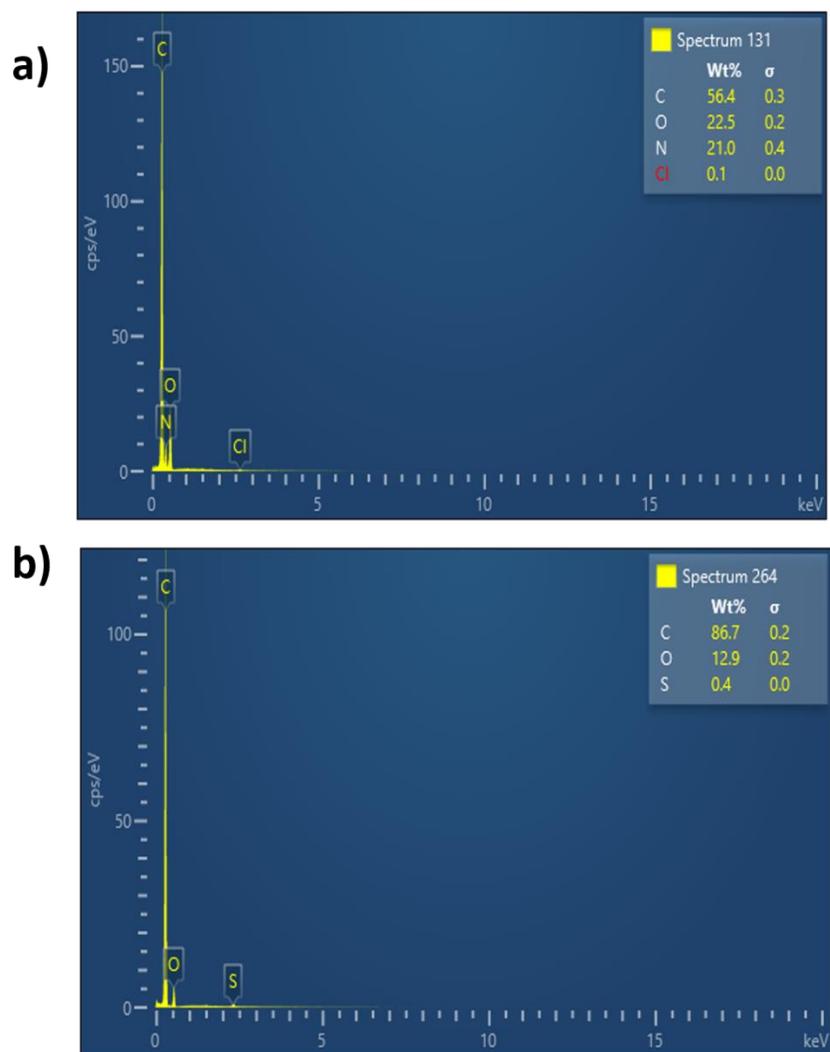


Figura Ap. 1.1. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS): (a) FCD, (b) PCD.

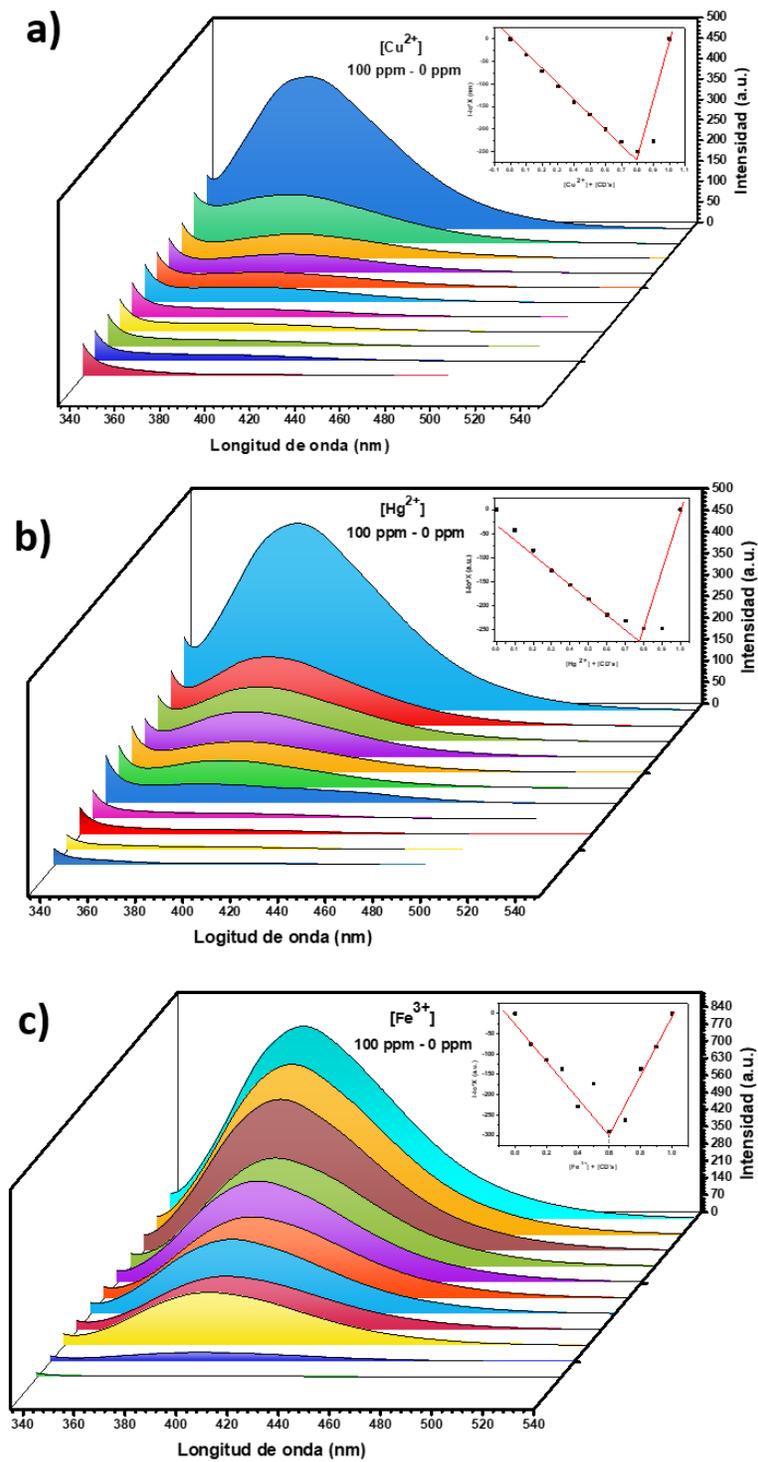


Figura Ap. 1.2. Gráficos de intensidad de fluorescencia para la Relación masa-volumen: (a) FCD- Cu^{2+} ; (b) FCD- Hg^{2+} ; (c) FCD- Fe^{3+} .

Tabla Ap. 1. *Diferentes fuentes de carbono y sus propiedades de fotoluminiscencia y tipo de ion de detección.*

Fuente de los puntos de carbono	Longitud de onda (nm)	Emisión (nm)	Ion detectado	Referencia
Residuos de bolsas plásticas	320	438	Fe ³⁺	[235]
Residuos de polietilentereftalato	340	434	Fe ³⁺	[201]
Sulfonato de perfluorooctano	320	447	Fe ³⁺	[252]
Lentejas rojas	360	448	Fe ³⁺	[253]
Huevo blanco	315	420	Fe ³⁺	[254]
Jitomate	360	450	Fe ³⁺	[255]
Cáscara de papaya	370	450	Fe ³⁺	[256]
Frutos de Pronus cerasifa	360	450	Fe ³⁺	[257]
Camote	360	442	Fe ³⁺	[258]
Arándanos	380	450	Fe ³⁺	[259]
Residuos de arroz	360	440	Fe ³⁺	[260]
Bráctea de maíz	406	408,670	Hg ²⁺	[261]
Glutación	371	442	Hg ²⁺	[262]
Zumo de naranja y etilendiamina	360	449	Hg ²⁺	[263]
Cáscara de toronja	365	444	Hg ²⁺	[264]
Ác	360	438, 352	Hg ²⁺	[265]
ido cítrico anhidro y etenildiamina				
Té verde, ácido ascórbico	365	385	Hg ²⁺	[266]
Ácido cítrico y sulfuro de sodio	345	445	Hg ²⁺	[267]
Raíz de loto	375	435	Hg ²⁺	[268]
Cabello	330	415	Hg ²⁺	[269]
Citrato de sodio y poliacrilamida	330	451	Cu ²⁺	[270]
Ethandiamina (EDA) y ácido acético glacial	365	454	Cu ²⁺	[271]
Ácido sulfúrico y ácido nítrico	360	580	Cu ²⁺	[272]
Cáscaras de cacahuets	312	413	Cu ²⁺	[273]
Puerro	360	440	Cu ²⁺	[274]
Zumo de pera	360	455	Cu ²⁺	[275]
Residuos de poliolefinas	490	540	Cu ²⁺	[276]
<i>Puntos de carbono funcionalizados (FCD)</i>	310	440	<i>Cu²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺</i>	<i>Trabajo actual</i>

REFERENCIAS

1. Parra, J., et al., *Materiales carbonosos obtenidos a partir del reciclado de PET*. Boletín-Sociedad Española de cerámica y vidrio, 2004. 43(2): p. 547-549.
2. El Essawy, N.A., et al., *Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017. 145: p. 57-68.
3. Sharuddin, S.D.A., et al., *A review on pyrolysis of plastic wastes*. Energy conversion management, 2016. 115: p. 308-326.
4. Zhuo, C. and Y.A. Levendis, *Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. 131(4).
5. Nkwachukwu, O.I., et al., *Focus on potential environmental issues on plastic world towards a sustainable plastic recycling in developing countries*. International Journal of Industrial Chemistry, 2013. 4(1): p. 1-13.
6. North, E.J. and R.U. Halden, *Plastics and environmental health: the road ahead*. Reviews on Environmental Health, 2013. 28(1): p. 1-8.
7. Dutt, K. and R. Soni, *A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste*. Polymer Science Series B, 2013. 55(7): p. 430-452.
8. Mallakpour, S. and V. Behranvand, *Manufacture and characterization of nanocomposite materials obtained from incorporation of d-glucose functionalized MWCNTs into the recycled poly (ethylene terephthalate)*. Designed Monomers and Polymers, 2016. 19(4): p. 283-289.
9. Welle, F., *Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview*. Resources, Conservation and Recycling 2011. 55(11): p. 865-875.
10. Xanthos, D. and T.R. Walker, *International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review*. Marine pollution bulletin, 2017. 118(1-2): p. 17-26.
11. Miandad, R., et al., *Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil*. International biodeterioration biodegradation, 2017. 119: p. 239-252.
12. Rodríguez, A., *Biodegradabilidad de materiales bioplásticos*. Ciencia y Tecnología de alimentos, 2017. 22(3).
13. Hernandez, L.M., et al., *Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea*. J Environmental science & technology, 2019. 53(21): p. 12300-12310.
14. Horton, A.A., et al., *Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities*. Science of the total environment, 2017. 586: p. 127-141.
15. Bergmann, J., et al., *The interplay between soil structure, roots, and microbiota as a determinant of plant–soil feedback*. J Ecology & Evolution, 2016. 6(21): p. 7633-7644.
16. de Souza Machado, A.A., et al., *Microplastics as an emerging threat to terrestrial ecosystems*. Global change biology, 2018. 24(4): p. 1405-1416.
17. Lawson, T., et al., *Characteristics of marine debris that entangle Australian fur seals (Arctocephalus pusillus doriferus) in southern Australia*. Marine pollution bulletin, 2015. 98(1-2): p. 354-357.
18. Coelho, T.M., R. Castro, and J. Gobbo Jr, *PET containers in Brazil: Opportunities and challenges of a logistics model for post-consumer waste recycling*. Resources, Conservation and Recycling, 2011. 55(3): p. 291-299.
19. Mishra, S., A. Goje, and V. Zope, *Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate)(PET) waste powder by nitric acid hydrolysis*. Polymer Reaction Engineering, 2003. 11(1): p. 79-99.

-
20. Clark, J.H., et al., *Feedstock recycling of plastic wastes*. Vol. 1. 1999: Royal society of chemistry.
 21. Saha, B. and A. Ghoshal, *Thermal degradation kinetics of poly (ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles*. Chemical Engineering Journal, 2005. 111(1): p. 39-43.
 22. Ramanan, V., et al., *Green synthesis of multifunctionalized, nitrogen-doped, highly fluorescent carbon dots from waste expanded polystyrene and its application in the fluorimetric detection of Au³⁺ ions in aqueous media*. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2018. 6(2): p. 1627-1638.
 23. Ojha, N., et al., *Evaluation of HDPE and LDPE degradation by fungus, implemented by statistical optimization*. J Scientific Reports, 2017. 7(1): p. 1-13.
 24. Lear, G., et al., *Plastics and the microbiome: impacts and solutions*. J Environmental Microbiome, 2021. 16(1): p. 1-19.
 25. Yang, Y., et al., *Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 1. Chemical and physical characterization and isotopic tests*. Environmental Science Technology, 2015. 49(20): p. 12080-12086.
 26. Jan, M.R., J. Shah, and A. Rahim, *Recovery of styrene monomer from waste polystyrene using catalytic degradation*. American Laboratory, 2008. 40(4): p. 12.
 27. Berkman, A.J., et al., *Synthesis of branched, nano channeled, ultrafine and nano carbon tubes from PET wastes using the arc discharge method*. Waste management, 2014. 34(11): p. 2139-2145.
 28. Zhou, Y., et al., *Polymers in carbon dots: a review*. Polymers, 2017. 9(2): p. 67.
 29. Tao, S., et al., *A new type of polymer carbon dots with high quantum yield: from synthesis to investigation on fluorescence mechanism*. Polymer Reaction Engineering, 2017. 116: p. 472-478.
 30. Zhu, S., et al., *The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective*. Nano research, 2015. 8(2): p. 355-381.
 31. Li, H., et al., *Tuning laccase catalytic activity with phosphate functionalized carbon dots by visible light*. ACS Applied Materials Interfaces, 2015. 7(18): p. 10004-10012.
 32. Xu, X., et al., *Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments*. Journal of the American Chemical Society, 2004. 126(40): p. 12736-12737.
 33. Hong, G., et al., *Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy*. Chemical Reviews, 2015. 115(19): p. 10816-10906.
 34. Aji, M.P., et al., *Carbon nanodots from frying oil as catalyst for photocatalytic degradation of methylene blue assisted solar light irradiation*. Am. J. Appl. Sci, 2016. 13(4): p. 432-438.
 35. Maiaugree, W., et al., *A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste*. Scientific reports, 2015. 5(1): p. 1-12.
 36. Wang, J., M. Gao, and G.W. Ho, *Bidentate-complex-derived TiO₂/carbon dot photocatalysts: in situ synthesis, versatile heterostructures, and enhanced H₂ evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2014.
 37. Zhu, J., et al., *Carbon dots with efficient solid-state photoluminescence towards white light-emitting diodes*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. 5(44): p. 11416-11420.
 38. Lauria, A. and E. Lizundia, *Luminescent carbon dots obtained from polymeric waste*. Journal of Cleaner Production, 2020. 262: p. 121288.
 39. Yarur, F., J.-R. Macairan, and R. Naccache, *Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots*. Environmental Science: Nano, 2019. 6(4): p. 1121-1130.
 40. Varadan, V.K., L. Chen, and J. Xie, *Nanomedicine: design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems*. 2008: John Wiley & Sons.
 41. Borah, S.B., et al., *Heavy metal ion sensing in water using surface plasmon resonance of metallic nanostructures*. Groundwater for sustainable development, 2015. 1(1-2): p. 1-11.

-
42. Liu, L.L., et al., *Synthesis of Carbon Dots from Pear Juice for Fluorescence Detection of Cu²⁺ Ion in Water*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018. 18(8): p. 5327-5332.
 43. Li, Z.L., et al., *A fluorescence probe based on the nitrogen-doped carbon dots prepared from orange juice for detecting Hg²⁺ in water*. Journal of Luminescence, 2017. 187: p. 274-280.
 44. Yu, J., et al., *Green preparation of carbon dots by Jinhua bergamot for sensitive and selective fluorescent detection of Hg²⁺ and Fe³⁺*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. 214: p. 29-35.
 45. Gu, D., et al., *Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from lotus root for Hg(II) ions detection and cell imaging*. Applied Surface Science, 2016. 390: p. 38-42.
 46. Guo, Y., et al., *Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron doped carbon quantum dots with yellow-green emission for sensing Cr (VI), anti-counterfeiting and cell imaging*. 2017. 7(76): p. 48386-48393.
 47. Zhong, D., et al., *Insights into the synergy effect of anisotropic {001} and {230} facets of BaTiO₃ nanocubes sensitized with CdSe quantum dots for photocatalytic water reduction*. 2018. 227: p. 1-12.
 48. Cittan, M., et al., *Epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads for on-line preconcentration and determination of chromium(III) by flow injection flame atomic absorption spectrometry*. Analytical Methods, 2014. 6(14): p. 5298-5303.
 49. Kamakura, N., et al., *Determination of Chromium(III), Chromium(VI), and Chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2014. 93: p. 28-33.
 50. Reddy, M.A., N.N. Meeravali, and S.J. Kumar, *Comparison of the Cloud Point Extraction and Matrix Volatilization Procedures for the Determination of Cr, Cu, Fe, Ni, and Pb in a Germanium Matrix by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Atomic Spectroscopy, 2009. 30(3): p. 92-97.
 51. Diao, Q.P., et al., *A novel fluorescent probe for Cr³⁺ based on rhodamine-crown ether conjugate and its application to drinking water examination and bioimaging*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. 156: p. 15-21.
 52. Meeravali, N.N. and S.J. Jiang, *A novel cloud point extraction approach using cationic surfactant for the separation and pre-concentration of chromium species in natural water prior to ICP-DRC-MS determination*. Talanta, 2009. 80(1): p. 173-178.
 53. Zhang, N., et al., *Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection*. Talanta, 2008. 75(2): p. 536-543.
 54. Kachosangi, R.T. and R.G. Compton, *Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2013. 178: p. 555-562.
 55. Rai, P.K., *Particulate matter and its size fractionation*. Biomagnetic Monitoring of Particulate Matter, 2016. 1: p. 1-13.
 56. Lu, Z.-N., et al., *The dynamic relationship between environmental pollution, economic development and public health: Evidence from China*. Journal of Cleaner Production, 2017. 166: p. 134-147.
 57. Boubel, R.W., et al., *Fundamentals of air pollution*. 2013: Elsevier.
 58. Clark, J.H.J.G.C., *Green chemistry: challenges and opportunities*. 1999. 1(1): p. 1-8.
 59. Rodríguez, J., *Contaminación del agua*. Contaminación ambiental en Colombia . Bogotá: Fundación en causa por el desarrollo humano, 2010.
 60. Jiménez, B.E., *La contaminación ambiental en México*. 2001: Editorial Limusa.
 61. CONAGUA, *Agua en el mundo*. 2018 ed. Estadísticas del Agua en México. Vol. 1. 2018, México: SEMARNAT.
 62. Toledo, A.J.G.E., *El agua en México y el mundo*. 2002(64): p. 9-18.
 63. Agua, C.N.d., *Agua en el mundo*, in *Estadísticas del Agua en México*, S.d.M.A.y.R. Naturales, Editor. 2018: México. p. 198-225.

-
64. CONAGUA, *Estadísticas del Agua en México*. . Comisión Nacional del Agua, 2019. Edición 2019: p. 60, 62.
 65. Water, U., *2018 UN World Water Development Report, Nature-based Solutions for Water*. 2018.
 66. Hasan, M.K., A. Shahriar, and K.U.J.H. Jim, *Water pollution in Bangladesh and its impact on public health*. 2019. 5(8): p. e02145.
 67. Manahan, S.E., *Introducción a la química ambiental*. 2006: Reverté.
 68. Oze, G., et al., *Metal Pollution of Fish of Qua-Iboe River Estuary: Health Implications*. 2009. 24(2): p. 1-5.
 69. Pandey, S.K., et al., *Nanocarbon-based electrochemical detection of heavy metals*. 2016. 28(10): p. 2472-2488.
 70. Pabón, S., et al., *Water contamination by heavy metals, analysis methods and removal technologies. A review*. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 2020. 14(27): p. 9-18.
 71. Al-Khashman, O.A., *Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan*. *Atmospheric environment*, 2004. 38(39): p. 6803-6812.
 72. Bengtsson, H., et al., *Cadmium, copper and zinc leaching and surface run-off losses at the Öjebyn farm in Northern Sweden—Temporal and spatial variation*. 2006. 113(1-4): p. 120-138.
 73. Das, S., et al., *Heavy metals and hydrocarbons: adverse effects and mechanism of toxicity, in Microbial biodegradation and bioremediation*. 2014, Elsevier. p. 23-54.
 74. Dang, V., et al., *Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw*. *Bioresource technology*, 2009. 100(1): p. 211-219.
 75. Chapman, P.M., et al., *Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids: current status*. 2003. 9(4): p. 641-697.
 76. Capuano, F., et al., *Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads*. 2005. 58(11): p. 1563-1569.
 77. Ouyang, T., et al., *Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China*. 2006. 49(5): p. 733-742.
 78. Sharma, Y.C., *A guide to the economic removal of metals from aqueous solutions*. 2012: John Wiley & Sons.
 79. Zhao, B., et al., *Accumulation and chemical fractionation of heavy metals in andisols after a different, 6-year fertilization management*. 2006. 13(2): p. 90-97.
 80. Sarfo, D.K., et al., *Molecular recognition and detection of Pb (II) ions in water by aminobenzo-18-crown-6 immobilised onto a nanostructured SERS substrate*. 2018. 255: p. 1945-1952.
 81. del Carmen Pérez-Pérez, L.M., et al., *Detección de Arsénico, Mercurio y Plomo en agua: un reto para la tecnología*. 2018.
 82. Yadav, A., et al., *Toxic metals in environment, threats on ecosystem and bioremediation approaches*. 2017. 813.
 83. Boulamanti, A. and J.A. Moya, *Production costs of the non-ferrous metals in the EU and other countries: Copper and zinc*. *Resources policy*, 2016. 49: p. 112-118.
 84. USGS, *Copper Statistics and Information National Minerals Information Center United States Geological Survey*, 2022. 2022: p. 2020.
 85. Sharma, S.K. and R. Sanghi, *Advances in water treatment and pollution prevention*. 2012: Springer Science & Business Media.
 86. Munagapati, V.S., et al., *Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by Acacia leucocephala bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 157(2-3): p. 357-365.

-
87. Krstić, V., T. Urošević, and B. Pešovski, *A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions*. Chemical Engineering Science, 2018. 192: p. 273-287.
 88. Raj, D. and S.K. Maiti, *Sources, toxicity, and remediation of mercury: an essence review*. Environmental monitoring assessment
2019. 191(9): p. 1-22.
 89. Organization, W.H., *Guidelines for drinking water quality. vol. 1 Recommendations, 1993*. 1998, Addendum.
 90. Pacyna, E.G., et al., *Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000*. Atmospheric environment, 2006. 40(22): p. 4048-4063.
 91. Council, N.R., *Toxicological effects of methylmercury*. 2000.
 92. Castaño, J.G. and C. Arroyave, *La funcionalidad de los óxidos de hierro*. Revista de metalurgia, 1998. 34(3): p. 274-280.
 93. HERRERA, C., *Portugal; Franco, Guadalupe., Barrientos, Humberto., y RODRÍGUEZ, Miguel, Rodríguez. La contaminación por manganeso en comunidades expuestas a fungicidas etilenbisditiocarbamatos en el Soconusco (Chiapas, México).[online]* 2015. Revista Higiene y Sanidad Ambiental. 15(2): p. 1315-1318.
 94. Toxqui, L., et al., *Deficiencia y sobrecarga de hierro: implicaciones en el estado oxidativo y la salud cardiovascular*. Nutrición Hospitalaria, 2010. 25(3): p. 350-365.
 95. García-Hernández, J., et al., *Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico*. Toxicological Environmental Chemistry Letters, 2007. 89(3): p. 507-522.
 96. Dávila, O.G., J.M. Gómez-Bernal, and E.A. Ruíz-Huerta, *Plants and soil contamination with heavy metals in agricultural areas of Guadalupe, Zacatecas, Mexico*. Environmental contamination, 2012: p. 37-50.
 97. Covarrubias, S.A. and J.J.P. Cabriales, *Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación*. Revista internacional de contaminación ambiental, 2017. 33: p. 7-21.
 98. Extractivas, U.d.C.d.A., *PRONTUARIO ESTADÍSTICO DE LA MINERÍA ENERO-MARZO*. Secretaria de Economía, 2022. 2022.
 99. Zarazúa, G., et al., *Evaluación de los metales pesados Cr, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb en sombrerillo de agua (Hydrocotyle ranunculoides) del curso alto del río Lerma, México*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 2013. 29: p. 17-24.
 100. Díaz-Caravantes, R.E., H. Duarte-Tagles, and F.M. Durazo-Gálvez, *Amenazas para la salud en el Río Sonora: análisis exploratorio de la calidad del agua reportada en la base de datos oficial de México*. Revista de la Universidad Industrial de Santander. Salud, 2016. 48(1): p. 91-96.
 101. Toscana Aparicio, A. and P.d.J. Hernández Canales, *Gestión de riesgos y desastres socioambientales. El caso de la mina Buenavista del cobre de Cananea*. Investigaciones Geográficas, 2017(93): p. 0-0.
 102. Góngora-Gómez, A.M., et al., *Concentraciones de cobre y zinc en el ostión Crassostrea gigas cultivado en dos lagunas costeras del norte de Sinaloa, México*. Avances en Investigación Agropecuaria, 2017. 21(3): p. 19-30.
 103. González-Salazar, I.G., et al., *Presencia de metales pesados en la Reserva de la Biosfera Barranca de Metztitlán, Hidalgo, México*. 2015.
 104. Yarur, F., J.-R. Macairan, and R.J.E.S.N. Naccache, *Ratiometric detection of heavy metal ions using fluorescent carbon dots*. 2019. 6(4): p. 1121-1130.
 105. del Carmen Pérez-Pérez, L.M., et al., *Detección de Arsénico, Mercurio y Plomo en agua: un reto para la tecnología*.
 106. López, E.P. and D.C.A.J.C.d.I.U. Rodríguez, *Cuantificación por absorción atómica de Cu, Fe y Zn en alcohol destilado y agua*. 2018. 10(2): p. 387-396.

-
107. Jin, M., et al., *Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment*. Analytical methods, 2020. 12(48): p. 5747-5766.
 108. Thomas, R., *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. 2013: CRC press.
 109. Dettmer-Wilde, K. and W. Engewald, *Practical gas chromatography*. 2014: Springer.
 110. Safari, M., et al., *Magnetic metal-organic frameworks for the extraction of trace amounts of heavy metal ions prior to their determination by ICP-AES*. Microchimica Acta, 2017. 184(5): p. 1555-1564.
 111. Rocha, F.S., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*. 2018. 96(12): p. 2512-2517.
 112. Millán, F.J.M., Venezuela: Coordinación de Ingeniería Química y Agronomía, *Métodos espectroscópicos uv visible para análisis molecular y elemental*. 2016.
 113. Zambrano, J. and B. Min, *Electrochemical treatment of leachate containing highly concentrated phenol and ammonia using a Pt/Ti anode at different current densities*. Environmental Technology & Innovation, 2020. 18: p. 100632.
 114. Widhiastuti, F., et al., *Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites*. Chemical Engineering Journal, 2018. 350: p. 893-901.
 115. Gautam, R.K., et al., *Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration*. Journal of environmental chemical engineering, 2014. 2(1): p. 239-259.
 116. Teh, C.Y., et al., *Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. 55(16): p. 4363-4389.
 117. Vardhan, K.H., P.S. Kumar, and R.C. Panda, *A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 290: p. 111197.
 118. Kyzas, G.Z. and K.A. Matis, *Flotation in water and wastewater treatment*. Processes, 2018. 6(8): p. 116.
 119. Lalmi, A., et al., *Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca (NO₃)₂ for elution*. Hydrometallurgy, 2018. 178: p. 287-293.
 120. Vardhan, K.H., P.S. Kumar, and R.C. Panda, *A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives*. Journal of Molecular Liquids, 2019. 290: p. 111197.
 121. Abdi, G., et al., *Removal of dye and heavy metal ion using a novel synthetic polyethersulfone nanofiltration membrane modified by magnetic graphene oxide/metformin hybrid*. Journal of membrane science, 2018. 552: p. 326-335.
 122. Choudhury, R.R., et al., *Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. 6(2): p. 313-333.
 123. Ambashta, R.D. and M. Sillanpää, *Water purification using magnetic assistance: a review*. Journal of hazardous materials, 2010. 180(1-3): p. 38-49.
 124. Sarwar, N., et al., *Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives*. Chemosphere, 2017. 171: p. 710-721.
 125. Crini, G. and E. Lichtfouse, *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2019. 17(1): p. 145-155.
 126. Adeniyi, A.G. and J.O. Ighalo, *Biosorption of pollutants by plant leaves: an empirical review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7(3): p. 103100.
 127. Chai, W.S., et al., *A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application*. Journal of Cleaner Production, 2021. 296: p. 126589.

-
128. Cheng, T.-H., et al., *Removal of protein wastes by cylinder-shaped NaY zeolite adsorbents decorated with heavy metal wastes*. International journal of biological macromolecules, 2021. 185: p. 761-772.
 129. Khan, F.S.A., et al., *A comprehensive review on magnetic carbon nanotubes and carbon nanotube-based buckypaper for removal of heavy metals and dyes*. Journal of Hazardous Materials, 2021. 413: p. 125375.
 130. Ahmadijokani, F., et al., *Ethylenediamine-functionalized Zr-based MOF for efficient removal of heavy metal ions from water*. Chemosphere, 2021. 264: p. 128466.
 131. Crini, G., et al., *Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2019. 17(1): p. 195-213.
 132. Ali, I., *Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level*. Separation & Purification Reviews, 2014. 43(3): p. 175-205.
 133. García, S., *Referencias históricas y evolución de los plásticos*. Revista Iberoamericana de polímeros, 2009. 10(1): p. 71-80.
 134. Pérez, J.G., *La industria del plástico en México y el mundo*. Comercio exterior, 2014. 64(5): p. 6-9.
 135. Goodstein, M., *Plastics and polymers science fair projects*. 2004: Enslow Publishers.
 136. Rodríguez, A.J.C.y.T.d.a., *Biodegradabilidad de materiales bioplásticos*. 2017. 22(3).
 137. Europe, P., *Plastics , the Facts 2021. An analysis of European plastics production, demand and waste data*. . Plastics Europe, 2021. 2021.
 138. Europe, P., *Plásticos. Situación en 2020. Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa*. Plastics Europe 2020.
 139. Castells, X.E. and L.J. de Gracia, *Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración: Reciclaje de residuos industriales*. 2012: Ediciones Díaz de Santos.
 140. Suasnavas Flores, D.F., *Degradación de materiales plásticos "PET"(polyethylene terephthalate), como alternativa para su gestión*. 2017, PUCE.
 141. Economía, S.d., *Fabricación de Productos de Plástico*. DATA México 2021. 2021.
 142. Alam, O., et al., *Characteristics of plastic bags and their potential environmental hazards*. 2018. 132: p. 121-129.
 143. ICEX, *Plástico en México*. ICEX. España Exportación e Inversiones, 2018. 2018.
 144. UNEP, *Our planet is drowning in plastic pollution*. UNEP. United Nations Environmental Programme, 2018. 2018.
 145. Koelmans, A.A., E. Besseling, and W.J. Shim, *Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review*. Marine anthropogenic litter, 2015: p. 325-340.
 146. Lehner, R., et al., *Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health*. Environmental science technology, 2019. 53(4): p. 1748-1765.
 147. Law, K.L. and R.C. Thompson, *Microplastics in the seas*. Science Advances, 2014. 345(6193): p. 144-145.
 148. Chaturvedi, S., et al., *Mathematical modelling and analysis of plastic waste pollution and its impact on the ocean surface*. Journal of Ocean Engineering Science Asia, 2020. 5(2): p. 136-163.
 149. Huang, W., et al., *Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment: A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health*. Journal of Hazardous Materials, 2021. 405: p. 124187.
 150. Perkins, S., *Plastic waste taints the ocean floors*. Nature News, 2014. 10.
 151. Jambeck, J.R., et al., *Plastic waste inputs from land into the ocean*. Science Asia, 2015. 347(6223): p. 768-771.
 152. Ocampo, M. and C. Santa Catarina. *Plásticos en los océanos*. 2019. Oficina de Información Científica y Tecnológica para el Congreso de la Unión.

-
153. Geyer, R., J.R. Jambeck, and K.L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science advances, 2017. 3(7): p. e1700782.
 154. Meijer, L.J., et al., *More than 1000 rivers account for 80% of global riverine plastic emissions into the ocean*. Science Advances, 2021. 7(18).
 155. SEMARNAT, I., *Diagnostico basico para la gestion integral de los residuos*. 2020: México.
 156. Barnes, D.K., et al., *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*. Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences, 2009. 364(1526): p. 1985-1998.
 157. Zhang, Y., et al., *Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives*. 2020. 203: p. 103118.
 158. Maaß, S., et al., *Transport of microplastics by two collembolan species*. 2017. 225: p. 456-459.
 159. Rillig, M., L. Ziersch, and S. Hempel, *Microplastic transport in soil by earthworms*. Sci Rep 7: 1362. 2017.
 160. Nizzetto, L., et al., *A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments*. 2016. 18(8): p. 1050-1059.
 161. Dubaish, F., G.J.W. Liebezeit, air., and s. pollution, *Suspended microplastics and black carbon particles in the Jade system, southern North Sea*. 2013. 224(2): p. 1-8.
 162. Liebezeit, G. and E. Liebezeit, *Synthetic particles as contaminants in German beers*. Food Additives Contaminants: Part A, 2014. 31(9): p. 1574-1578.
 163. Castañeta, G., et al., *Microplásticos: un contaminante que crece en todas las esferas ambientales, sus características y posibles riesgos para la salud pública por exposición*. 2020. 37(3): p. 142-157.
 164. Sutton, R., et al., *Microplastic contamination in the san francisco bay, California, USA*. Marine pollution bulletin, 2016. 109(1): p. 230-235.
 165. Thompson, R.C., *Microplastics in the marine environment: sources, consequences and solutions*, in *Marine anthropogenic litter*. 2015, Springer, Cham. p. 185-200.
 166. Rochman, C.M., et al., *Direct and indirect effects of different types of microplastics on freshwater prey (Corbicula fluminea) and their predator (Acipenser transmontanus)*. 2017. 12(11): p. e0187664.
 167. Galloway, T.S., *Micro-and nano-plastics and human health*, in *Marine anthropogenic litter*. 2015, Springer, Cham. p. 343-366.
 168. Halden, R.U., *Plastics and health risks*. Annual review of public health, 2010. 31: p. 179-194.
 169. Bergmann, M., L. Gutow, and M. Klages, *Marine anthropogenic litter*. 2015: Springer Nature.
 170. Liebezeit, G. and E. Liebezeit, *Non-pollen particulates in honey and sugar*. Food Additives Contaminants: Part A, 2013. 30(12): p. 2136-2140.
 171. Yang, D., et al., *Microplastic pollution in table salts from China*. Environmental Science Technology, 2015. 49(22): p. 13622-13627.
 172. Sykes, E.A., et al., *Nanoparticle exposure in animals can be visualized in the skin and analysed via skin biopsy*. Nature communications, 2014. 5(1): p. 1-8.
 173. Al-Salem, S., P. Lettieri, and J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. Waste management, 2009. 29(10): p. 2625-2643.
 174. Recytrans, S., *Recytrans soluciones globales para el reciclaje*. 2013, Recuperado el.
 175. Zia, K.M., H.N. Bhatti, and I.A. Bhatti, *Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review*. Reactive and functional polymers, 2007. 67(8): p. 675-692.
 176. Mastellone, M., *Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors*. Second University of Naples: Italy, 1999.

-
177. Barlow, C. and D. Morgan, *Polymer film packaging for food: An environmental assessment*. Resources, Conservation and Recycling, 2013. 78: p. 74-80.
 178. Auffan, M., et al., *Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective*. 2009. 4(10): p. 634-641.
 179. Mendoza, S.M., *Nanociencia y nanotecnología en carreras de ingeniería*. 2018.
 180. Krishna, V.D., et al., *Nanotechnology: Review of concepts and potential application of sensing platforms in food safety*. 2018. 75: p. 47-54.
 181. Mews, A., *Nanomaterials Handbook*. Edited by Yury Gogotsi. 2007, Wiley Online Library.
 182. Puoci, F., et al., *Polymer in agriculture: a review*. 2008. 3(1): p. 299-314.
 183. Hochella, M.F., M.G. Spencer, and K.L.J.E.S.N. Jones, *Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild?* 2015. 2(2): p. 114-119.
 184. Amil Usmani, M., et al., *Current trend in the application of nanoparticles for waste water treatment and purification: a review*. 2017. 14(2): p. 206-226.
 185. Liu, W., et al., *Application of stabilized nanoparticles for in situ remediation of metal-contaminated soil and groundwater: a critical review*. 2015. 1(4): p. 280-291.
 186. Patil, S.S., et al., *Nanoparticles for environmental clean-up: a review of potential risks and emerging solutions*. 2016. 5: p. 10-21.
 187. Zaytseva, O., G.J.C. Neumann, and B.T.i. Agriculture, *Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications*. 2016. 3(1): p. 17.
 188. Bayda, S., et al., *The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine*. *Molecules*, 2019. 25(1): p. 112.
 189. Rashid, S.A., R.N.I.R. Othman, and M.Z. Hussein, *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*. 2018: Elsevier.
 190. Georgakilas, V., et al., *Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures*. *Chemical reviews*, 2015. 115(11): p. 4744-4822.
 191. Sun, Y.-P., et al., *Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence*. 2006. 128(24): p. 7756-7757.
 192. Cao, L., et al., *Carbon dots for multiphoton bioimaging*. 2007. 129(37): p. 11318-11319.
 193. Pan, D., et al., *Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots*. 2010. 22(6): p. 734-738.
 194. Feng, Z., et al., *Nitrogen-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for sensitive and selective detection of nitrite*. 2017. 22(12): p. 2061.
 195. Falcao, E.H., et al., *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond*. 2007. 82(6): p. 524-531.
 196. Ju, J., W.J.B. Chen, and bioelectronics, *Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media*. 2014. 58: p. 219-225.
 197. de Oliveira, B.P. and F.O.M. da Silva Abreu, *Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges*. *Materials Letters*, 2021. 282: p. 128764.
 198. Fan, H., et al., *Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection*. 2020. 95: p. 86-96.
 199. Guo, Y., et al., *Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg 2+*. 2016. 6(1): p. 1-7.
 200. Tyagi, A., et al., *Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis*. 2016. 6(76): p. 72423-72432.
 201. Hu, Y., et al., *Environmentally benign conversion of waste polyethylene terephthalate to fluorescent carbon dots for “on-off-on” sensing of ferric and pyrophosphate ions*. *Journal of colloid and interface science*, 2019. 538: p. 481-488.
 202. Kumari, A., et al., *Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots using waste polyolefins residue for Cu²⁺ ion sensing and live cell imaging*. 2018. 254: p. 197-205.

-
203. Haryadi, H., M.R.W. Purnama, and A.J.I.J.o.C. Wibowo, *C Dots Derived from Waste of Biomass and Their Photocatalytic Activities*. 2018. 18(4): p. 594-599.
 204. D'Angelis do ES Barbosa, C., et al., *Carbon dots (C-dots) from cow manure with impressive subcellular selectivity tuned by simple chemical modification*. 2015. 21(13): p. 5055-5060.
 205. Fernando, K.S., et al., *Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion*. 2015. 7(16): p. 8363-8376.
 206. Surendran, P., et al., *Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications*. 2020. 35(2): p. 196-202.
 207. Sun, X., et al., *Synthesis of molecularly imprinted fluorescent probe based on biomass-derived carbon quantum dots for detection of mesotrione*. 2019. 411(21): p. 5519-5530.
 208. Bandi, R., et al., *Facile and green synthesis of fluorescent carbon dots from onion waste and their potential applications as sensor and multicolour imaging agents*. 2016. 6(34): p. 28633-28639.
 209. Narayanan, D.P., et al., *Functionalized carbon dot adorned coconut shell char derived green catalysts for the rapid synthesis of amidoalkyl naphthols*. 2018. 520: p. 70-80.
 210. Pooja, D., et al., *Green synthesis of glowing carbon dots from Carica papaya waste pulp and their application as a label-free chemo probe for chromium detection in water*. 2019. 283: p. 363-372.
 211. Huang, C., et al., *Synthesis of carbon quantum dot nanoparticles derived from byproducts in bio-refinery process for cell imaging and in vivo bioimaging*. 2019. 9(3): p. 387.
 212. Kumari, A., A. Kumar, and S.J.N. Kumar, *Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots*. 2014. 6: p. 3647-3655.
 213. Hu, Y., et al., *Waste polyethylene terephthalate derived carbon dots for separable production of 5-hydroxymethylfurfural at low temperature*. 2021: p. 1-9.
 214. Hu, Y., et al., *Green and size-controllable synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles from waste plastic bags*. 2014. 4(88): p. 47169-47176.
 215. Kumari, M., S.J.C. Chaudhary, and S.B. Biointerfaces, *Modulating the physicochemical and biological properties of carbon dots synthesised from plastic waste for effective sensing of E. coli*. 2020. 196: p. 111333.
 216. Wu, D., et al., *Fluorescent chemosensors: the past, present and future*. Chemical Society Reviews, 2017. 46(23): p. 7105-7123.
 217. Borah, S.B., et al., *Heavy metal ion sensing in water using surface plasmon resonance of metallic nanostructures*. 2015. 1(1-2): p. 1-11.
 218. Gómez-Pineros, B.S. and G.J.R.C.d.Q. Granados-Oliveros, *Synthesis and characterization of optic properties of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots*. 2018. 47(1): p. 57-63.
 219. Owen, T., *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*. 1996: Hewlett Packard.
 220. Pavia, D.L., et al., *Introduction to spectroscopy*. 2014: Cengage learning.
 221. Wan, Y., et al., *Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil*. 2019. 654: p. 576-582.
 222. Londoño, S.P.S.J.S.e.t., *Evaluación de la biodegradación del polietileno, poliestireno y polipropileno, mediante ensayos controlados en suspensión sólida con el hongo Aspergillus flavus*. 2019. 24(3): p. 532-540.
 223. Fernández, N.F.J.E.C.L., *Plásticos biodegradables. Una vía para disminuir la contaminación ambiental*. 2018. 4(3): p. 7.
 224. de Souza Machado, A.A., et al., *Impacts of microplastics on the soil biophysical environment*. 2018. 52(17): p. 9656-9665.
 225. Hu, C., et al., *One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide*. Journal of Materials Chemistry B, 2013. 1(1): p. 39-42.

-
226. Wang, R., X. Wang, and Y. Sun, *One-step synthesis of self-doped carbon dots with highly photoluminescence as multifunctional biosensors for detection of iron ions and pH*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017. 241: p. 73-79.
 227. Roy, P., et al., *Plant leaf-derived graphene quantum dots and applications for white LEDs*. 2014. 38(10): p. 4946-4951.
 228. Veerakumar, P., et al., *Simple preparation of porous carbon-supported ruthenium: propitious catalytic activity in the reduction of ferrocyanate (III) and a cationic dye*. 2018. 3(10): p. 12609-12621.
 229. Chaudhary, S., et al., *Upcycling of plastic waste into fluorescent carbon dots: An environmentally viable transformation to biocompatible C-dots with potential prospective in analytical applications*. 2021. 120: p. 675-686.
 230. Chaudhary, S., et al., *Potential prospects for carbon dots as a fluorescence sensing probe for metal ions*. 2016. 6(93): p. 90526-90536.
 231. Niu, J., et al., *Facile synthesis and optical properties of nitrogen-doped carbon dots*. 2014. 38(4): p. 1522-1527.
 232. Lu, S., et al., *Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence*. 2017. 29(15): p. 1603443.
 233. Kharangarh, P.R., S. Umapathy, and G. Singh, *Investigation of sulfur related defects in graphene quantum dots for tuning photoluminescence and high quantum yield*. *Applied Surface Science*, 2018. 449: p. 363-370.
 234. Kumari, M., et al., *Rapid analysis of trace sulphite ion using fluorescent carbon dots produced from single use plastic cups*. *Engineered Science*, 2021. 17: p. 101-112.
 235. Hu, Y., et al., *Green and size-controllable synthesis of photoluminescent carbon nanoparticles from waste plastic bags*. *RSC Advances* 2014. 4(88): p. 47169-47176.
 236. Cruz, M.I.S.D., et al., *Preparation of highly photoluminescent carbon dots from polyurethane: optimization using response surface methodology and selective detection of silver (I) ion*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. 568: p. 184-194.
 237. Mehta, A., et al., *Enhanced photocatalytic water splitting by gold carbon dot core shell nanocatalyst under visible/sunlight*. *New Journal of Chemistry*, 2017. 41(11): p. 4573-4581.
 238. Zhu, S., et al., *Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging*. *Angewandte Chemie*, 2013. 125(14): p. 4045-4049.
 239. Yang, Y., et al., *Fluorescent N-doped carbon dots as in vitro and in vivo nanothermometer*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(49): p. 27324-27330.
 240. Yuan, F., et al., *Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-Emitting diodes*. *Advanced materials*, 2017. 29(3): p. 1604436.
 241. Aji, M.P., et al., *Polymer carbon dots from plastics waste upcycling*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018. 9: p. 136-140.
 242. Kumari, M. and S. Chaudhary, *Modulating the physicochemical and biological properties of carbon dots synthesised from plastic waste for effective sensing of E. coli*. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces*, 2020. 196: p. 111333.
 243. Ren, X., et al., *Synthesis of N-doped micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging*. *Nanomaterials*, 2019. 9(4): p. 495.
 244. Hou, J., et al., *Rapid microwave-assisted synthesis of molecularly imprinted polymers on carbon quantum dots for fluorescent sensing of tetracycline in milk*. 2016. 146: p. 34-40.
 245. Chen, J., et al., *Cyclam-functionalized carbon dots sensor for sensitive and selective detection of copper (II) ion and sulfide anion in aqueous media and its imaging in live cells*. 2016. 224: p. 298-306.
 246. Zou, Y., et al., *High photoluminescent carbon nanodots and quercetin-Al³⁺ construct a ratiometric fluorescent sensing system*. 2014. 77: p. 1148-1156.

-
247. Qiu, H.-J., et al., *Designed synthesis of cobalt-oxide-based nanomaterials for superior electrochemical energy storage devices*. 2015. 8(2): p. 321-339.
248. Treybal, R.E. and A. García Rodríguez, *Operaciones de transferencia de masa*. 1988.
249. Cengel, Y. and J. Cimbala, *Ebook: Fluid mechanics fundamentals and applications (si units)*. 2013: McGraw Hill.
250. Anaya-Durand, A.I., et al., *Evaluación de ecuaciones de factor de fricción explícito para tuberías*. Educación química, 2014. 25(2): p. 128-134.
251. Alberto, R.R.J., *Potabilización del agua*. Editorial Alfaomega 1999. 3.
252. Hong, D., et al., *One-step hydrothermal synthesis of down/up-conversion luminescence F-doped carbon quantum dots for label-free detection of Fe³⁺*. Microchemical Journal, 2019. 151: p. 104217.
253. Khan, Z.M., et al., *Hydrothermal treatment of red lentils for the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application for sensing Fe³⁺*. Optical Materials, 2019. 91: p. 386-395.
254. Zhang, Z., W. Sun, and P. Wu, *Highly photoluminescent carbon dots derived from egg white: facile and green synthesis, photoluminescence properties, and multiple applications*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2015. 3(7): p. 1412-1418.
255. Kailasa, S.K., et al., *Tuning of carbon dots emission color for sensing of Fe³⁺ ion and bioimaging applications*. Materials Science and Engineering: C, 2019. 98: p. 834-842.
256. Wang, N., et al., *Green preparation of carbon dots with papaya as carbon source for effective fluorescent sensing of Iron (III) and Escherichia coli*. Biosensors Bioelectronics, 2016. 85: p. 68-75.
257. Ma, H., et al., *Facile synthesis of fluorescent carbon dots from Prunus cerasifera fruits for fluorescent ink, Fe³⁺ ion detection and cell imaging*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019. 213: p. 281-287.
258. Shen, J., et al., *Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe³⁺ sensing and cell imaging*. Materials Science Engineering: C, 2017. 76: p. 856-864.
259. Zulfajri, M., et al., *Cranberry beans derived carbon dots as a potential fluorescence sensor for selective detection of Fe³⁺ ions in aqueous solution*. ACS omega, 2019. 4(13): p. 15382-15392.
260. Qi, H., et al., *Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe³⁺ ions and tetracyclines*. Journal of colloid interface science, 2019. 539: p. 332-341.
261. Zhao, J., et al., *Unique approach to develop carbon dot-based nanohybrid near-infrared ratiometric fluorescent sensor for the detection of mercury ions*. Analytical chemistry, 2017. 89(15): p. 8044-8049.
262. Wang, W., et al., *Solvent-free synthesis of sulfur-and nitrogen-co-doped fluorescent carbon nanoparticles from glutathione for highly selective and sensitive detection of mercury (II) ions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 202: p. 741-747.
263. Li, Z., et al., *A fluorescence probe based on the nitrogen-doped carbon dots prepared from orange juice for detecting Hg²⁺ in water*. Journal of Luminescence, 2017. 187: p. 274-280.
264. Lu, W., et al., *Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury (II) ions*. Analytical Chemistry, 2012. 84(12): p. 5351-5357.
265. Yan, F., et al., *Highly photoluminescent carbon dots-based fluorescent chemosensors for sensitive and selective detection of mercury ions and application of imaging in living cells*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 192: p. 488-495.
266. Xu, Y., et al., *A novel enhanced fluorescence method based on multifunctional carbon dots for specific detection of Hg²⁺ in complex samples*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019. 220: p. 117109.

-
267. Wang, C., et al., *A strong blue fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of mercury (II) based on sulfur doped carbon quantum dots*. *Materials Chemistry Physics*, 2019. 232: p. 145-151.
 268. Gu, D., et al., *Green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from lotus root for Hg (II) ions detection and cell imaging*. *Applied Surface Science*, 2016. 390: p. 38-42.
 269. Guo, Y., et al., *Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg²⁺*. *Scientific reports*, 2016. 6(1): p. 1-7.
 270. Li, X., et al., *Blue Carbon Dot-Based Portable Smartphone Platform for Visualization of Copper (II)*. *ACS Applied Nano Materials*, 2022. 5(7): p. 9252-9259.
 271. Lu, W., et al., *Carbon nano-dots as a fluorescent and colorimetric dual-readout probe for the detection of arginine and Cu²⁺ and its logic gate operation*. *Nanoscale*, 2017. 9(32): p. 11545-11552.
 272. Ma, X., et al., *Carbon dots as an "on-off-on" fluorescent probe for detection of Cu (II) ion, ascorbic acid, and acid phosphatase*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2019. 411(25): p. 6645-6653.
 273. Ma, X., et al., *Highly fluorescent carbon dots from peanut shells as potential probes for copper ion: The optimization and analysis of the synthetic process*. *Materials Today Chemistry*, 2017. 5: p. 1-10.
 274. Wu, L., et al., *One-pot fabrication of dual-emission and single-emission biomass carbon dots for Cu²⁺ and tetracycline sensing and multicolor cellular imaging*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020. 412(27): p. 7481-7489.
 275. Liu, L., et al., *Synthesis of carbon dots from pear juice for fluorescence detection of Cu²⁺ ion in water*. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 2018. 18(8): p. 5327-5332.
 276. Kumari, A., et al., *Synthesis of green fluorescent carbon quantum dots using waste polyolefins residue for Cu²⁺ ion sensing and live cell imaging*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018. 254: p. 197-205.