

Modificación superficial de PET reciclado con plasma para el tratamiento de fenoles en aguas residuales: revisión de conceptos.

Surface modification of recycled PET with plasma for the treatment phenols in wastewater: review of concepts

Reyna Rosaura Guadalupe Orsua Gaona ¹, Rosa Idalia Narro Céspedes², Nancy Verónica Pérez Aguilar ³, Miriam Paulina Luévanos Escareño ⁴, Luis Fernando Ricardo Mora Cortés ⁵.

^{1,2,3} Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Ing. J. Cárdenas Valdez S/N, República, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

⁴ Universidad Autónoma de Coahuila Campus Torreón, Facultad de Ciencias Biológicas, Carretera Torreón Matamoros Km. 7.5, Ejido el Águila, 27275, Torreón, Coahuila, México.

⁵ Enrique Reyna H. No. 140, San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

Correspondencia para autor: Rosa Idalia Narro Céspedes

Universidad Autónoma de Coahuila

Correo electrónico: rinarro@uadec.edu.mx

(044) 844 880 97 97

RESUMEN

El alto consumo en México de bebidas embotelladas ha generado una gran cantidad de residuos plásticos que son desechados deliberadamente en espacios libres y comunes en la ciudad y en el campo. Estas botellas son fabricadas con el material polimérico polietiléntereftalato (PET) y tardan más tiempo en degradarse en el medio ambiente, contribuyendo con la contaminación. Por tal razón se han buscado diferentes alternativas de reciclaje para disminuir el impacto ecológico que tienen estos residuos. Una alternativa propuesta para este cometido se puede analizar desde el punto de vista conceptual, y se trata de la modificación superficial de las botellas de PET reciclado, a través de una tecnología limpia, como lo es el plasma. Después de ser modificado a esta escala, el PET puede usarse como sustrato con un método biológico que consiste en la inmovilización de enzimas, entre las que se encuentran las enzimas lacasas, las cuales poseen la capacidad de degradar compuestos orgánicos. Algunos de estos son los fenoles, los aromáticos y los colorantes que están presentes en aguas residuales y actúan como contaminantes perjudiciales para la salud del hombre. Esta revisión presenta los conceptos básicos que ayudan a explicar el fundamento del plasma como alternativa propuesta para reciclar las botellas de PET y el uso de esta tecnología para contrarrestar la presencia del contaminante fenol, en aguas residuales ya que esta molécula es conocida por su alto grado de toxicidad.

Palabras clave: fenol, polietiléntereftalato, plasma, enzima lacasa.

ABSTRACT

The high consumption in Mexico of bottled beverages has generated a large amount of plastic waste that is deliberately discarded in free and common spaces in the city and in the countryside. These bottles are made with the

polymeric material polyethylene terephthalate (PET) and take longer to degrade in the environment, contributing to pollution. For this reason, different recycling alternatives have been sought to reduce the ecological impact of these residues. An alternative proposed for this purpose can be analyzed from a conceptual point of view, and it is the surface modification of recycled PET bottles, through a clean technology, such as plasma. After being modified on this scale, PET can be used as a substrate in a biological method that involves the immobilization of enzymes, including laccase enzymes, which have the ability to degrade organic compounds. Some of these organic compounds are present in wastewater and act as contaminants that are harmful to human health. The phenol molecule, known for its high degree of toxicity, is one of these dangerous pollutants. This review presents the basic concepts that help explain the basis of this proposed alternative to recycle PET bottles, and in turn, counteract the presence of the toxic contaminant phenol in wastewater.

Keywords: phenol, polyethylene terephthalate, plasma, laccase enzyme.

INTRODUCCIÓN

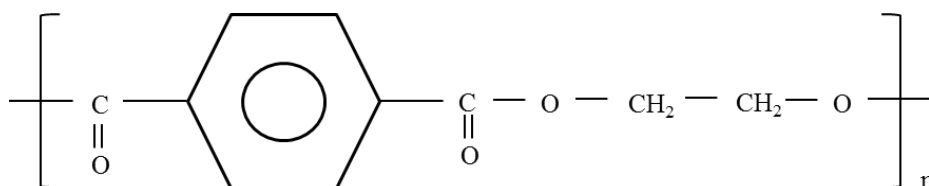
La Comisión de Medio Ambiente y Recursos Naturales estimó que en México se desechan 90 millones de botellas de refrescos y agua de manera insalubre, contaminando vías públicas y ecosistemas naturales. Las botellas utilizadas en la industria embotelladora son generalmente fabricadas con polietiléntereftalato (PET). Según datos proporcionados por el Sitio Oficial Honorable de la Cámara de Diputados, nuestro país se ubica como el segundo consumidor de refresco a nivel mundial y como el primero de agua, con 722 mil toneladas al año de PET (Cámara de Diputados Boletín No. 3469, 2017). Como resultado del alto consumo de estas botellas y la falta de conciencia por el cuidado ambiental por parte de los consumidores, las botellas de PET se han convertido en una alarma ecológica

importante, y al no ser desechados de manera adecuada, no es posible reciclarlos en su totalidad. Es por lo anterior que ha nacido un gran interés por intentar disminuir la cantidad de residuos plásticos que se generan diariamente no solo en la ciudad de México, sino en todo el país. Algunas asociaciones como la de Ecología y Compromiso Empresarial (ECOCE ®) han surgido para aportar alternativas que mejoran la sustentabilidad ambiental, a través de la difusión de programas de acopio y reciclaje, campañas de comunicación, campañas de limpieza y eventos informativos para concientizar a la sociedad sobre la importancia de desarrollar una educación que permita mejorar los hábitos de consumo y post-consumo, y de esta manera evitar que se continúen disponiendo los residuos plásticos de manera insalubre. Dicha asociación trabaja bajo el esquema de la Ley General de Prevención y Gestión Integral de los residuos (LGP y GIR), es subsidiada por la industria de productos de consumo y se une en esfuerzos a la iniciativa privada y al gobierno. Inicialmente esta organización comenzó con el reciclaje de PET, porque como se mencionó anteriormente, es uno de los plásticos más desechados en México, pero se ha extendido hacia otros materiales como el polietileno de alta y baja densidad (PEAD-PEBD), el polipropileno (PP), vidrio y cartón multi laminado, entre otros (ECOCE ®, 2020). La finalidad de reciclar este material es disminuir la contaminación ambiental que genera, puesto que las botellas de PET tardan más de 500 años en degradarse y el reciclaje podría ser el inicio del camino de la transformación de estos residuos plásticos en aplicaciones que ayuden a resolver otros problemas ambientales de gran importancia, como es el caso de la contaminación de aguas residuales con compuestos químicos tóxicos, dentro de los cuales se pueden encontrar los compuestos fenol, pero, ¿cómo una botella de PET reciclada podría usarse para degradar estos compuestos? Bien, en este trabajo se presentan los conceptos necesarios para comprender dicha transformación de estas botellas.

CONTENIDO

Polietiléntereftalato (PET)

El polietiléntereftalato es un material polimérico que pertenece a la clasificación de los poliésteres. La unidad repetitiva que forma su estructura química se ilustra en la [Figura 1](#).



[Figura 1](#). Estructura del polietiléntereftalato (PET).

Fuente: Elaboración propia.

Este polímero es obtenido a través de un proceso de polimerización por adición llamado policondensación, donde se hace reaccionar el ácido tereftálico y el etilenglicol a través de una esterificación, el resultado es un sub-producto llamado BETH (bis 2-hidroxietileno), que actúa como monómero y al repetirse sucesivamente forma el PET. Esta síntesis (Villalobos, 2018) se ilustra de manera general en la [Figura 2](#). Una vez que se sintetiza el PET, su producción es llevada a nivel industrial, donde las botellas son fabricadas a través de un proceso que se conoce como inyección por soplado (Río, 2016), y se ilustra en la [Figura 3](#).

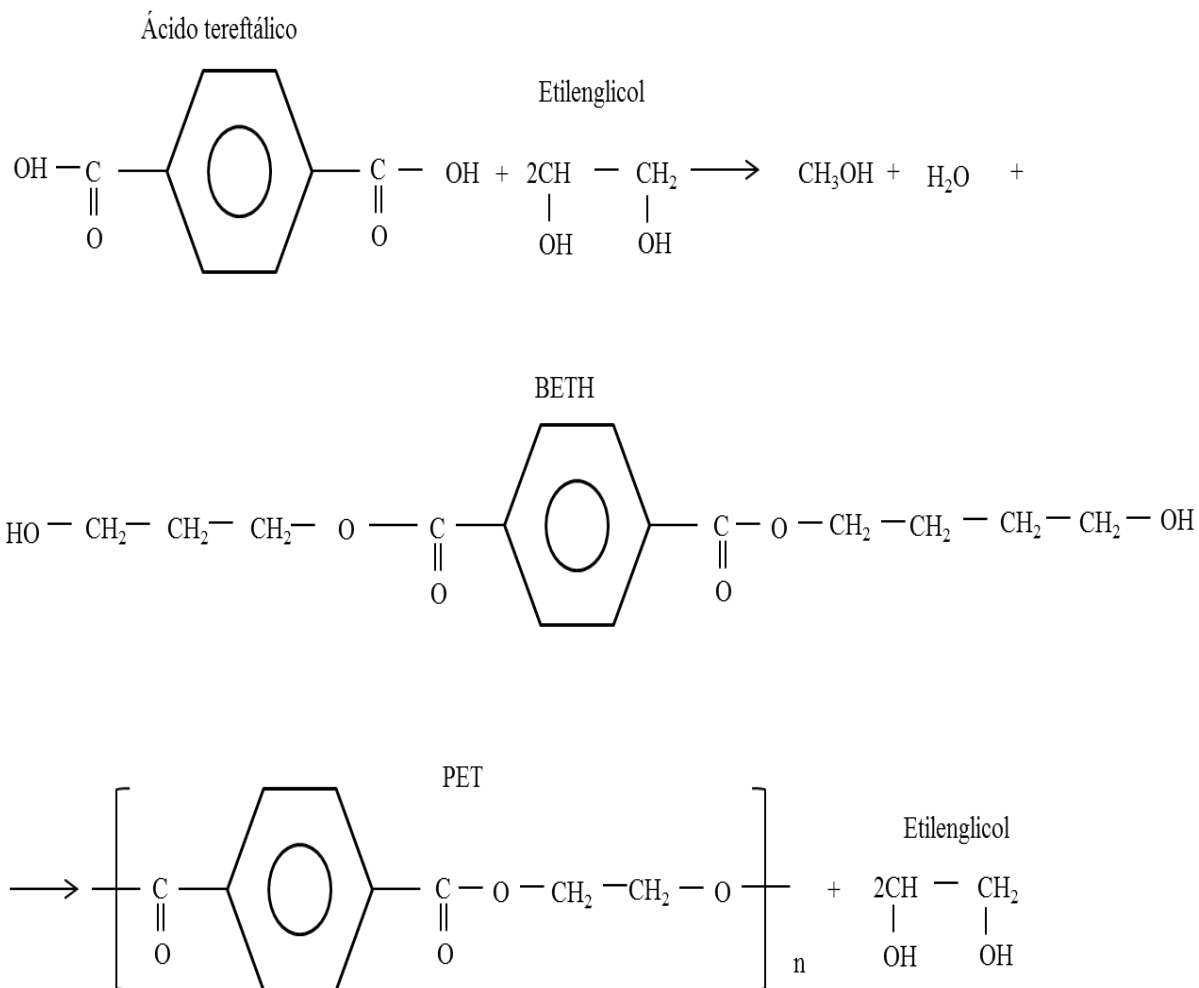


Figura 2. Síntesis de PET.

Fuente: Elaboración propia. Adaptación de proceso de referencia (Villalobos, 2018).

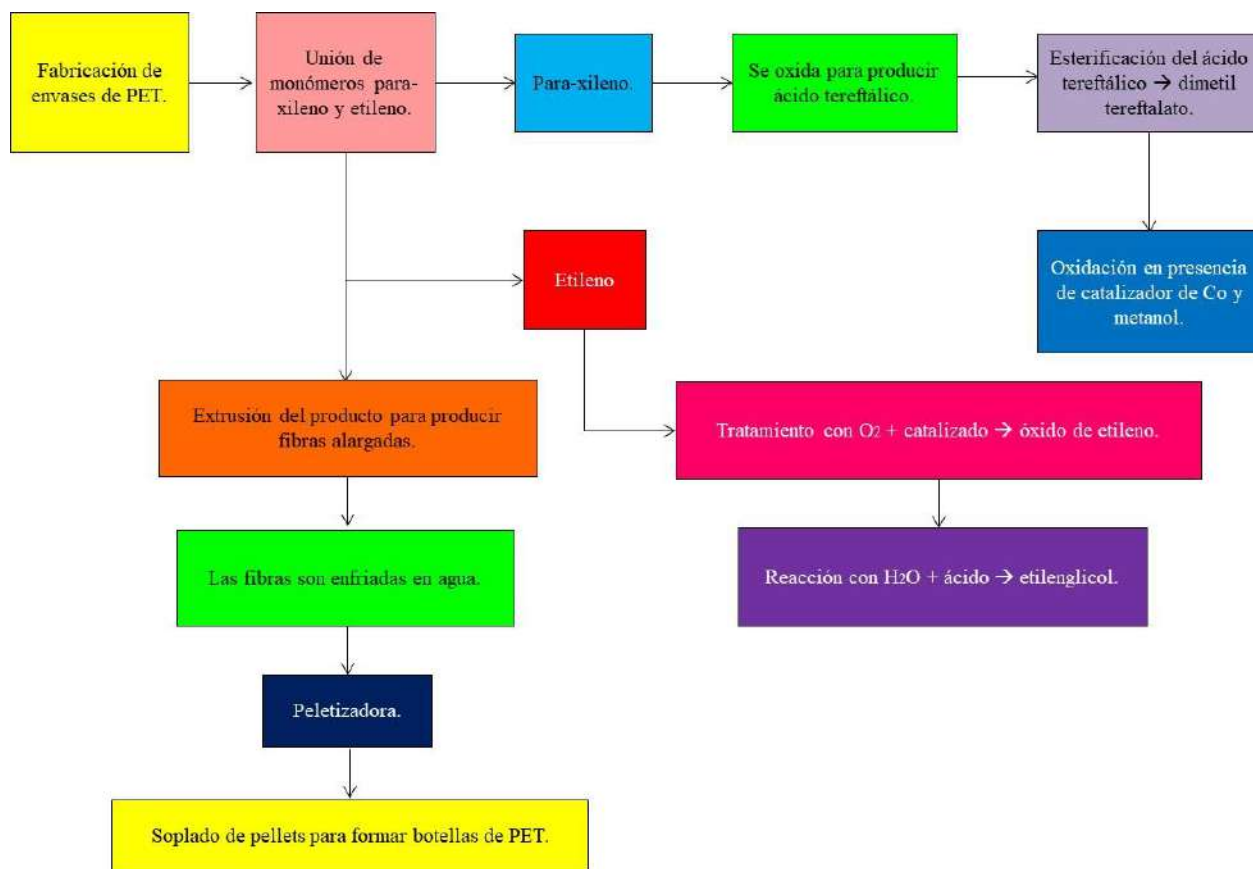


Figura 3. Proceso de obtención de botellas de PET.

Fuente: Elaboración propia. Adaptación de proceso de referencia (Río, 2016).

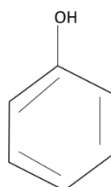
Las propiedades mecánicas del PET se ven influenciadas por diversos factores como son: grado de cristalinidad, procesamiento, orientación estructural y modelado del producto. De acuerdo con el grado de cristalinidad, el PET puede ser amorfo (sin cristalinidad) y semi-cristalino (con poca cristalinidad). Las propiedades mecánicas de ambos tipos de PET se muestran en la Tabla 1 (Nisticó, 2020). Estas propiedades le dan al PET la versatilidad para ser empleado en aplicaciones más específicas, aún después de ser desechado. Por lo tanto, es posible atacar la problemática ocasionada por la contaminación con botellas de PET, al reciclarlas para su posterior transformación.

Tabla 1. Propiedades mecánicas del PET (Nisticó, 2020).

Propiedad mecánica	Tipo de PET	Valor	Unidades
Módulo de Young	Amorfo	2.8 – 3.0	GPa
	Semi-cristalino	2.8 – 3.1	GPa
Resistencia a la tracción	Amorfo	55 – 60	MPa
	Semi-cristalino	70 - 75	MPa
Alargamiento a la rotura	Amorfo	280 –	%
	Semi-cristalino	320	%
		65-75	

Fenoles

El fenol es la molécula básica de los compuestos fenólicos. Está formada por un anillo aromático (fenil) unido a un grupo hidroxilo (OH), como se muestra en la [Figura 4](#). La molécula fenol constituye la base para una amplia clasificación de fenoles existentes (Peñarrieta y col., 2014), tanto naturales como sintéticos, con múltiples aplicaciones y características.



[Figura 4](#). Estructura química del fenol.

Fuente: Elaboración propia.

Estos compuestos son altamente tóxicos y por lo tanto perjudiciales, ya que se adhieren al organismo, alterando su funcionamiento. La toxicidad de este grupo contaminante está relacionada con la formación de radicales libres y la hidrofobicidad de los fenoles, lo que impacta negativamente su solubilidad y la interacción del compuesto con las células.

Los fenoles son encontrados en residuos de diversas industrias: refinerías, procesadoras de polímeros, farmacéuticas, textiles, petrolera, coquerías, pesticidas, plaguicidas, de cuero, de papel y colorantes (Pardo y col., 2017).

El uso del agua en estas industrias ha provocado un problema ambiental por los desechos químicos que se generan, ya que el fenol es uno de los compuestos más perjudiciales para la salud del hombre, así como para la flora y fauna de mares y océanos. Se estima, que este residuo contaminante es expulsado en un 73% al agua, 0.4% en el suelo y 26% al aire (Mohan y col., 2004). Cuando se lleva a cabo el proceso de cloración en aguas, el resultado es la producción de los clorofenoles, que son aún más carcinogénicos. Debido a lo anterior, es importante la investigación y desarrollo de metodologías eficaces y económicas que eliminen su presencia en aguas residuales, y con esto, los efectos tóxicos que ocasiona.

En la eliminación de fenoles es de vital importancia evaluar de manera cuantitativa la presencia de estos compuestos, por lo que en la norma mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001 proporcionada por la Secretaría de Economía (2001), se describe el método para la determinación de fenoles totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de fenoles en tratamientos de agua, dentro de los cuales se encuentran la súper cloración, el tratamiento con óxido de cloro o cloramina, la ozonización, la adsorción, la incineración, tratamientos biológicos, electrocoagulación, oxidaciones químicas y degradación microbiana (Hernández, 2015). Así como la coagulación,

intercambio iónico, electrólisis, ósmosis inversa, extracción con solvente, y biodegradación (Gayatri y Ahmaruzzaman, 2014):

Metodologías para el tratamiento de fenoles en aguas

La *coagulación* es un proceso fisicoquímico en el cual se elimina el color y turbidez de partículas coloidales (1-200 μm). Se usan coagulantes orgánicos e inorgánicos y se requiere de pocos minutos para una obtener una mezcla, de la cual se sigue una aglomeración de partículas sedimentadas en flóculos más grandes que asientan eliminando los contaminantes en el lodo formado. En estos procesos se utilizan productos químicos como el sulfato ferroso, el cloruro férrico, sulfato férrico, alumbre, cal, polímeros y combinaciones de los mismos. Un aspecto importante que debe monitorearse es el pH.

El *intercambio iónico* es otro de los métodos conocidos para eliminar fenoles en aguas residuales. En este método se aprovecha la naturaleza ácido débil de los fenoles, y por esta razón este proceso ofrece altos grados de recuperación a bajas concentraciones. Es reversible y las resinas de zeolitas que se usan para llevarlo a cabo pueden regenerarse después de la recuperación de fenoles. Sin embargo, el proceso tiene limitaciones de capacidad y selectividad, y algunas desventajas asociadas a este método incluyen contaminación por cloro y ensuciamiento con bacterias.

En la *oxidación química* los fenoles se pueden degradar en formas más oxigenadas a través de reacciones con agentes oxidantes. Es un proceso altamente eficiente en la degradación de fenoles, en el cual se utiliza ozono, cloro peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y permanganato de potasio. En algunos casos se forman productos secundarios ácidos, lo que genera problemas de corrosión. También pueden involucrarse sub-procesos dentro de la oxidación

química, como es la ozonización directa, aire húmedo, oxidación de peróxido de hidrógeno y fotólisis UV. Algunos productos finales idóneos de este proceso son productos simples como el agua y dióxido de carbono, lo que no muestra problemas de contaminación.

La *ozonización* se emplea para la desinfección del agua y se producen radicales hidroxilos (OH) tras la descomposición del ozono (O_3) con OH. Este proceso es útil para aguas residuales con concentraciones muy bajas de entre 1-5 mg/L de fenol. En el método *electrolítico*, la materia orgánica se clasifica en oxidación directa (se da en la superficie del ánodo) y oxidación indirecta (lejos de la superficie del ánodo). Otro método de degradación fenólica es la *ósmosis inversa*, es una tecnología que emplea una membrana que recupera a gran escala de aguas residuales, por lo que requiere un mayor gasto energético. Una desventaja de este proceso es la contaminación de la membrana con bacterias y la sensibilidad a productos químicos, por lo que es necesario un pretratamiento de las aguas residuales.

La *extracción con solvente* es otro método en el cual se da una separación de fase orgánica utilizando solventes inmiscibles con agua. El fenol se extrae después de tratar la capa orgánica o se destila el solvente en caso de que exista gran diferencia entre las temperaturas de ebullición del fenol y del agente de extracción. Se usan disolventes orgánicos como n-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, etilbenceno, cúmeno, ésteres de acetato y metilisobutilcetona. La inevitable formación de una tercera fase provoca que la extracción con solventes genere una contaminación secundaria, lo cual representa su principal inconveniente, acompañado de un alto costo de operación y consumo de energía, además de que no es tan eficiente en la eliminación de niveles traza de contaminantes.

La *adsorción* es útil cuando se trata de bajas concentraciones de fenoles, requiere menor espacio en comparación con los tratamientos biológicos, tiene flexibilidad en su diseño y operación, ofrece menor sensibilidad a la variación del proceso, es de mayor eficiencia, es insensible a contaminantes tóxicos, no forma sustancias nocivas, tiene alta capacidad de adsorción, alta reactividad superficial y es de mayor aplicabilidad puesto que elimina diferentes contaminantes. Este proceso puede ser físico o químico, en el primero se involucran fuerzas débiles reversibles a bajas temperaturas, en el segundo, se necesitan altas temperaturas, mayor energía de activación y proporciona enlaces fuertes irreversibles. El carbón activado es uno de los adsorbentes más usados en aguas residuales y/o de naturaleza biológica, sin embargo, se continúan buscando nuevos adsorbentes alternativos, principalmente constituidos de biomasa.

Por último, en el método de *biodegradación* de compuestos orgánicos se utilizan entidades microbianas para la degradación de fenoles. Las cepas microbianas *pseudomonas putida-fluorescens*, *acinetobacter*, *trichosporon cutaneum* y *candida tropicalis* son capaces de degradar fenol en bajas concentraciones, sin embargo, a altas concentraciones el fenol se torna tóxico e inhibe la tasa de crecimiento de estos microorganismos. Este método es funcional a niveles de concentración de 5-500 mg/L (Gayatri y Ahmaruzzaman, 2014).

Como se han mencionado anteriormente existen diversas técnicas para la remoción de fenoles, que van desde métodos físicos y químicos hasta los biológicos, siendo estos últimos los más eficientes y amigables con el medio ambiente. En el caso de los compuestos simples derivados del benceno, es posible llevar a cabo con estos métodos biológicos una degradación rápida con estos tratamientos. Además, la efectividad de estos tratamientos biológicos nace de la interacción de los componentes enzimáticos presentes en organismos degradadores con el grupo fenol, ya que las enzimas pueden modificar su

estructura y propiedades, actuando como biocatalizadores (Alarcón, 2017). Tomando esta información como antecedente, es importante revisar los conceptos relacionados con el tema de enzimas para la bio degradación del fenol y cómo pueden actuar las botellas de PET para el tratamiento de estas moléculas contaminantes en las aguas residuales.

Enzima Lacasa

La enzima lacasa es reportada por Gianfreda et al. (1999) como una glicoproteína extracelular que contiene cobre y un alto peso molecular y normalmente presentan mayor estabilidad en ambientes con pH alcalinos debido a la inhibición del grupo hidroxilo en el proceso de auto-oxidación (Ramírez y col., 2003). La lacasa reduce el oxígeno molecular a agua y simultáneamente realiza la oxidación de sustratos orgánicos e inorgánicos (Bustamante, 2012).

Este tipo de enzima perteneciente a la familia peroxidasa, se ha empleado para la eliminación del fenol de aguas residuales (Yao y col., 2006). La enzima cataliza la separación de un electrón del grupo hidroxilo presente en el fenol y de esta manera se forman compuestos poliméricos de mayor peso molecular, a través de radicales libres resultantes de la catálisis (Oliva, 2017).

En la [Figura 5](#) se muestra el mecanismo de reacción de la enzima lacasa y los grupos fenólicos, por medio de las siguientes interacciones:

1. Oxidación catalizada de fenoles, controlada por la cinética de la enzima (A).
2. Formación de radicales fenoles (A).
3. Los radicales fenoles se convierten en dímeros (B).
4. Transferencia de electrones, en la cual, se forman radicales oligoméricos (C).
5. Recombinación de oligómeros, aumentando su peso molecular (D).

Al ocurrir una reacción de transferencia de radicales, se regenera un monómero fenólico que la enzima oxida nuevamente y con esto pueden producirse nuevas reacciones de transferencia de radicales (Ghoul y Chebil, 2012).

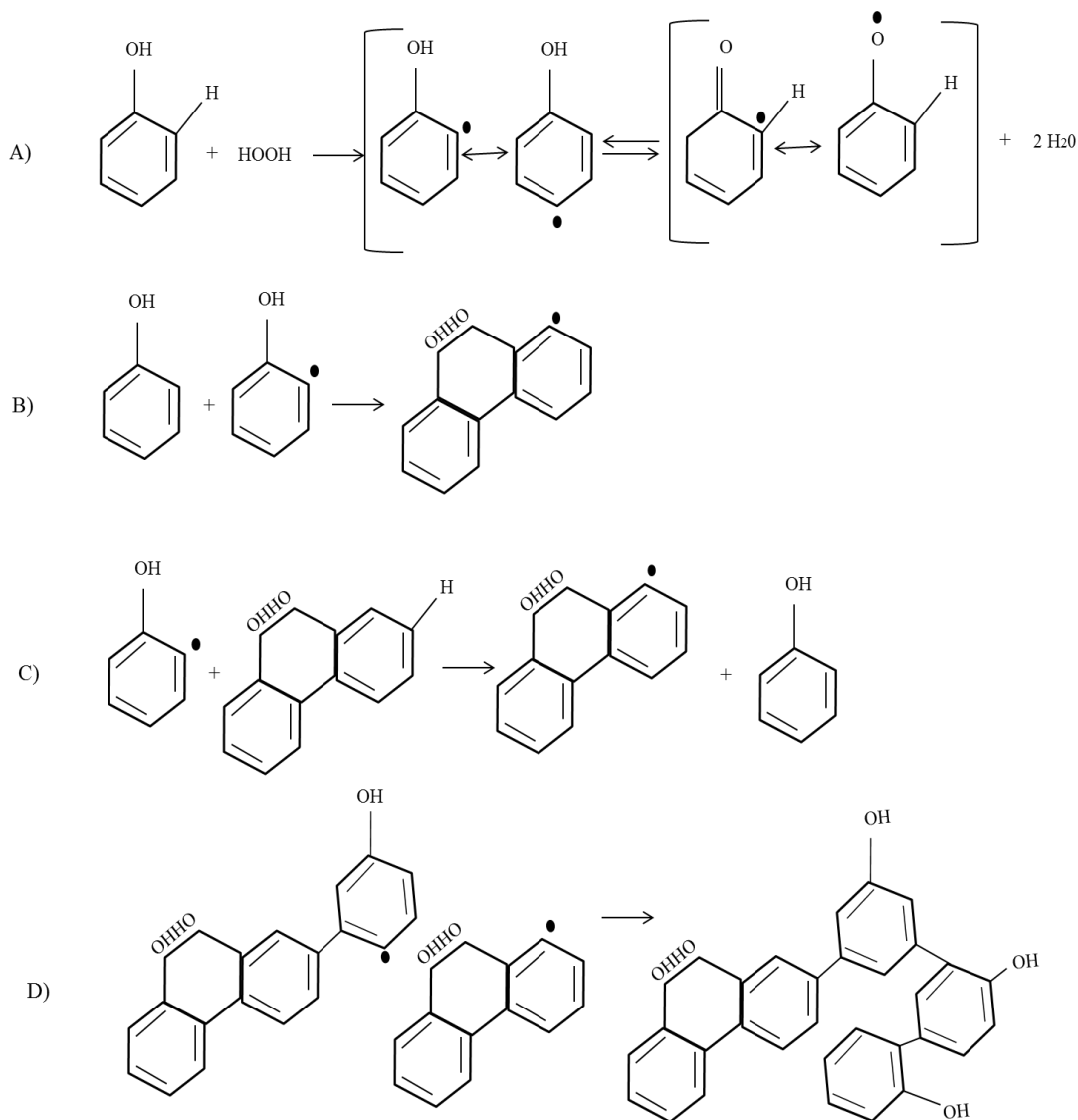


Figura 5. Mecanismo de reacción de la enzima lacasa y el grupo fenol.

Fuente: Elaboración propia. Adaptación de proceso de referencia (Ghoul y Chebil, 2012).

La inmovilización de enzimas es un proceso en el cual se coloca la enzima en un área determinada de un soporte para dar lugar a formas insolubles que retienen su actividad catalítica, y a su vez, dicho soporte puede ser reutilizado de manera repetitiva. Para realizar la inmovilización enzimática, existen métodos de adsorción, unión covalente, entrecruzamiento, encapsulamiento y atrapamiento, aunque los más comunes son los de adsorción, atrapamiento y la unión covalente sobre un soporte, o matriz (Romero y col., 2014; Salazar y col., 2014). En la Tabla 2, se muestran las características generales de los métodos mencionados. La elección del método de inmovilización, depende del tipo de la estructura del soporte y de la enzima, y de las condiciones de reacción.

Un sistema de inmovilización de enzimas debe incluir una enzima, un método de fijación y un soporte. Para elegir un soporte adecuado, es importante considerar algunos factores, como son, la temperatura, el pH, la fuerza iónica, la presión, la agitación y el proceso de separación del soporte y el producto (Ghoul y Chebil, 2012). Estos soportes se pueden clasificar en base a forma, tamaño, propiedades físicas y químicas, como se puede mostrar en la Tabla 3.

Uno de los aspectos importantes a considerar dentro del proceso de inmovilización de enzimas, es la etapa de *activación*. En esta etapa se adiciona un entrecruzante al soporte funcionalizado. Los entrecruzantes son compuestos orgánicos con doble función: reaccionar con el soporte modificado superficialmente, y con la enzima (Nicolás, 2017).

Tabla 2. Métodos de inmovilización de enzimas (Romero y col., 2014; Salazar y col., 2014).

Método de inmovilización de enzimas	Características generales
Adsorción	Es el método más simple. Se forman enlaces débiles (Fuerzas de Van der Waals, interacciones iónicas, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno). Las interacciones entre la enzima y el soporte, son en su mayoría reversibles y no implican una modificación química, por lo que puede presentarse un desprendimiento de la enzima. Este método es susceptible a cambios de pH, temperatura y fuerza iónica.
Atrapamiento.	Puede incluir una unión covalente o no, de la enzima, por lo que es más estable. Está limitado el transporte del analito al sitio activo, pero permite que el material encapsulado se adapte al entorno físico químico de la enzima y el material utilizado para la inmovilización.
Entrecruzamiento.	Es la formación de una estructura 3D, compleja, entre las moléculas de la enzima, utilizando medios químicos y físicos, por uniones covalentes y agentes floculantes, respectivamente.
Unión covalente.	Se da un entrecruzamiento de la enzima con el soporte, a

	<p>través de un enlace más estable y no débil. Este enlace se da entre el grupo funcional del soporte y la superficie enzimática, la cual debe tener presencia de grupos amino. La activación del soporte y su modificación superficial, son necesarios para llevar a cabo este método.</p>
--	---

Tabla 3. Clasificación de soportes para realizar la inmovilización de enzimas (Bustamante, 2012).

Soportes inorgánicos	
<i>Naturales</i>	<i>Sintéticos</i>
Arcillas: bentonita, piedra pómez, sílice.	Óxidos metálicos, vidrio de poro controlado, vidrio no poroso, alúmina y gel de sílice.
Soportes orgánicos	
<i>Naturales</i>	<i>Sintéticos</i>
Polisacáridos: celulosa, almidón, dextranos, agarosa, quitosano.	Poliolefinas: poliestireno.
Proteínas fibrosas: colágeno, queratina.	Polímeros acrílicos: poliacrilatos, poliacrilamidas, polimetilacrilatos.

Los soportes orgánicos dan como resultado pocas cantidades de enzima dispuesta y la elución es continua en sistemas enzima – célula; no son tóxicos, son biocompatibles, fácilmente manipulables de forma química y compatible con las enzimas, gracias a su naturaleza hidrofílica (Romero y col., 2014). Los materiales inorgánicos por su parte son empleados como soportes porque presentan buena resistencia térmica y mecánica, son resistentes a la degradación

de microorganismos, son rígidos y sus poros mantienen su volumen, tamaño y forma constante, lo que favorece la actividad enzimática en estos soportes (Meneau y col., 2020).

Existe un amplio número de investigaciones publicadas recientemente con respecto al uso de la enzima lacasa inmovilizada para dar solución a la problemática del fenol, en las cuales se han propuesto métodos bajo diferentes técnicas de inmovilización en diversos tipos de soportes modificados. En el año 2019, Mokhtar y col. propusieron un nuevo sistema de biodegradación para bisfenol A, usando lacasa inmovilizada en membranas de fibra hueca, dichas membranas fueron modificadas para soportar una inmovilización multicapa de la enzima lacasa, a través de una polimerización de injerto inducida por radiación (Mokhtar y col., 2019). En ese mismo año, Rahmani y col. eliminaron eficientemente 2,4-dinitrophenol de aguas residuales sintéticas y muestras de suelo contaminadas utilizando lacasa libre e inmovilizada en soportes con montmorillonita y zeolita para la descomposición de este compuesto (Rahmani y col., 2019). Wu y col., en 2019 inmovilizaron la misma enzima en una estructura organometálica funcionalizada con grupos amino, mediante métodos de adsorción y unión covalente (Wu y col., 2019). Qiu y col., en el mismo año, por su parte inmovilizaron la enzima sobre nano partículas magnéticas modificadas por líquido iónico, funcionalizado con grupos amino a través de almidón de dialdehído para la biodegradación de compuestos fenólicos (Qiu y col., 2019). En el 2019, Bilal y col. inmovilizaron covalentemente lacasas fúngicas en perlas de quitosano reticuladas con glutaraldehído (Bilal y col., 2019).

En 2020, Liu y col. inmovilizaron la enzima lacasa con una novedosa tecnología de bio-impresión 3D (Liu y col., 2020). Zhang y col., en el mismo año inmovilizaron la enzima lacasa en un sustrato magnético de nano partículas de Fe_3O_4 mediante enlaces covalentes, recubiertas de quitosano como biocatalizador reutilizable para

la degradación de clorofenol (Zhang y col., 2020). Wang y col., en 2020 inmovilizaron lacasa en micro esferas de estructura organometálica magnética de núcleo-coraza para la eliminación de compuestos de etoxilato de alquilfenol (Wang y col., 2020). Zhang y col., en el año 2020 construyeron nano-portadores de carbono magnético a base de esponja luffa, para la inmovilización de lacasas y su aplicación en la eliminación de bisfenol A (Zhang y col., 2020). Como se puede observar en las investigaciones mencionadas, para lograr la inmovilización es necesario que el soporte elegido tenga una superficie compatible que le permita anclarse con la enzima, sin embargo, algunos materiales como el PET, no presentan naturalmente dicha compatibilidad superficial, pero ofrecen propiedades mecánicas idóneas para fungir como soporte, por lo que es recomendable cambiar únicamente las características de su superficie, y para lograr esto, la técnica del plasma es una excelente alternativa.

El plasma como técnica de modificación superficial

El plasma es llamado el cuarto estado de la materia: sólido, líquido, gas y plasma. Se trata de un gas ionizado que contiene electrones, iones, moléculas, átomos y radiación electromagnética. La condición para que pueda identificarse como plasma, es que las especies mencionadas tengan una carga eléctrica neutra. En la Figura 6, se muestra una representación de los componentes del plasma. El tratamiento por plasma tiene la capacidad de modificar las últimas capas de la superficie de los polímeros sin afectar las propiedades de la masa. La modificación que se logra en la superficie se lleva a cabo mediante la aplicación de energía tipo radiofrecuencia, microondas o corriente eléctrica, a un gas.

El plasma se clasifica en dos tipos, el plasma en frío, en el cual el gas es parcialmente ionizado, y el plasma en caliente, donde el gas tiene un alto grado de ionización (Martínez, 2005). El plasma en frío es producido cuando los electrones libres en un gas a baja presión se aceleran en presencia de un campo eléctrico o

magnético. La modificación ocurre cuando se altera la energía y la reactividad química de la superficie del soporte, mediante un mecanismo donde se generan radicales libres y, éstos a su vez, se acoplan con las especies activas del plasma. Es importante mencionar que, dependiendo del tipo de gas, se podrán adherir diferentes grupos químicos a la superficie del polímero, como son grupos hidroxilos, carbonilo, ácido carboxílico, aminos, etc. (Castillo, 2004).

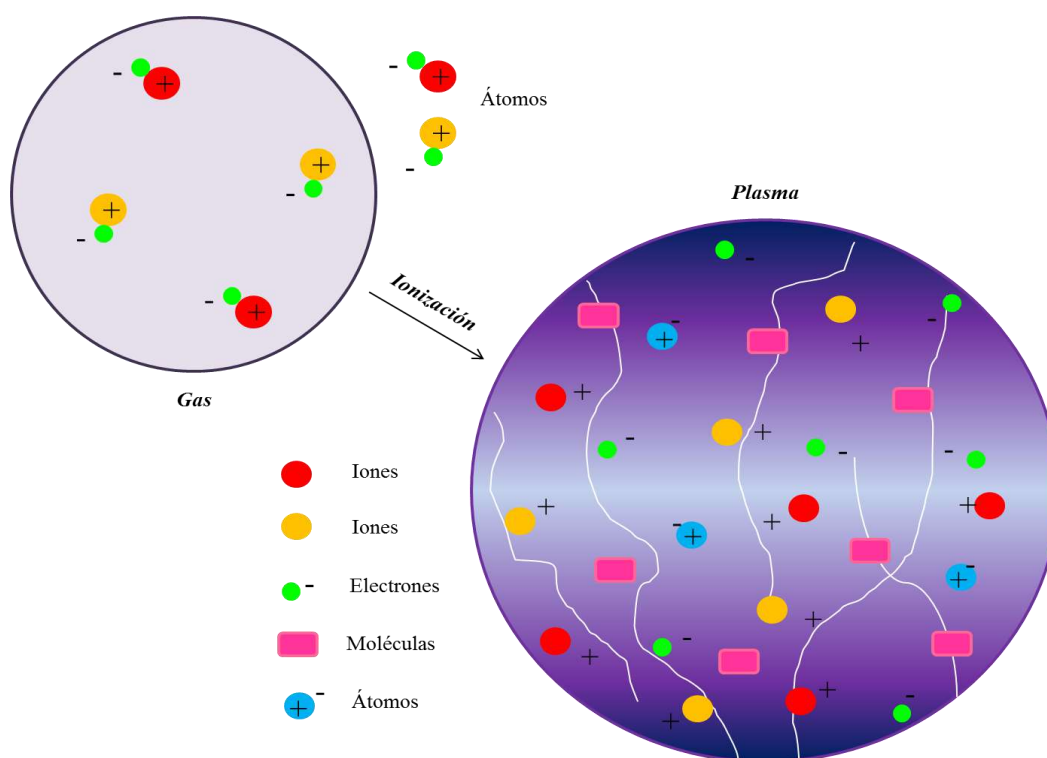


Figura 6. Componentes del plasma.

Fuente: Elaboración propia.

Los polímeros como el PET son inertes químicamente y por tal motivo no tienen facilidad de adherencia con otros compuestos, es por eso que al activar su superficie con plasma es posible cambiar esta condición, ya que el plasma genera radicales libres en el material y al adicionar especies activas que contengan grupos aminos, el PET es funcionalizado con estos grupos aminos. En la [Figura 7](#)

se muestra una representación esquemática de la funcionalización, a manera de ejemplificar este proceso.

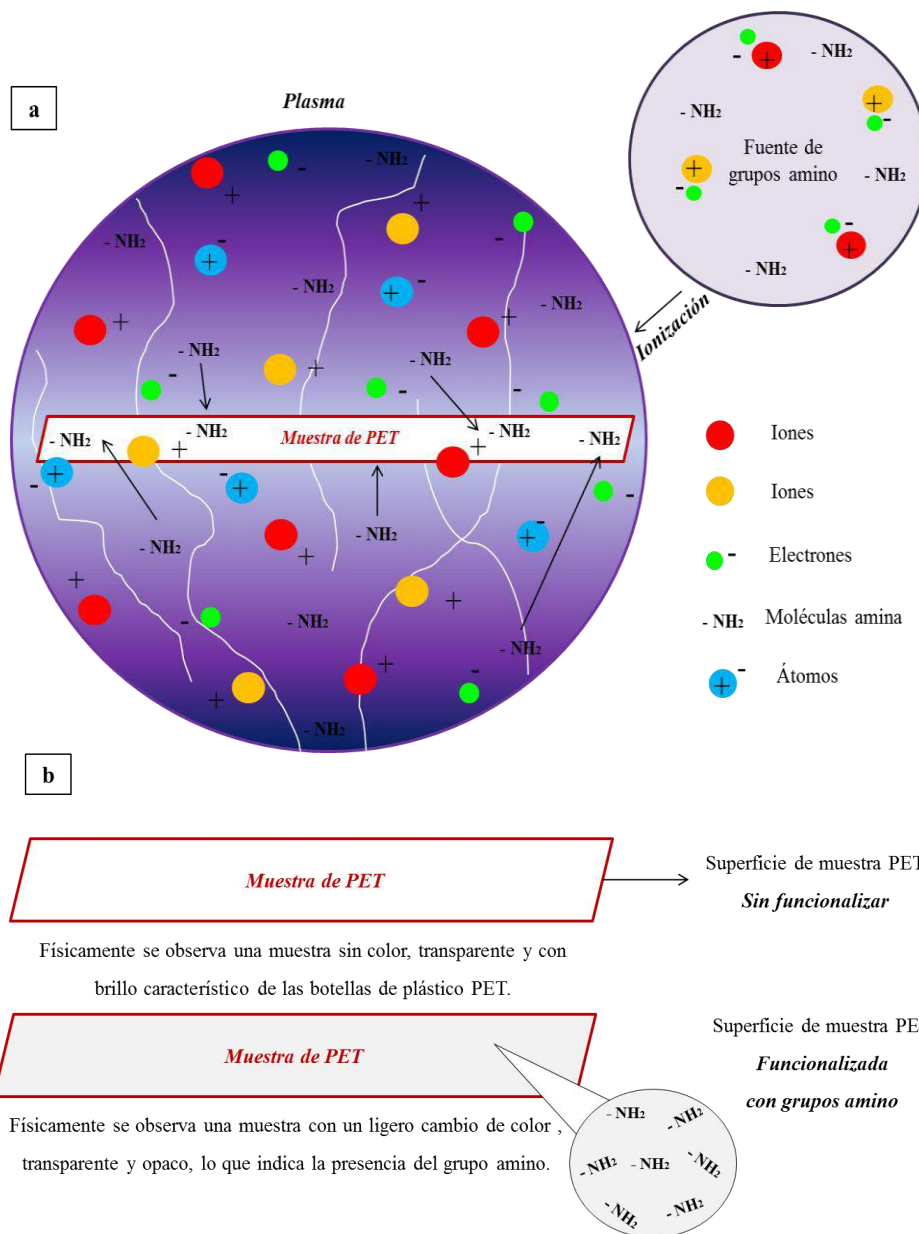


Figura 7. Representación de modificación superficial con plasma: a) muestra de PET en proceso de funcionalización con grupos amino, b) comparación de muestra de PET antes y después de la funcionalización.

Fuente: Elaboración propia.

La técnica de plasma para modificar superficies de materiales poliméricos ha sido ampliamente investigada. En el último año, se han reportado trabajos donde se aplica esta tecnología con diversos objetivos, como es el tratamiento con plasma de oxígeno, con el que se pueden formar diversos grupos de oxígeno, como son los hidroxilos, carbonilos, epoxi, éster y carboxilos, entre otros. Dicho tratamiento se ha utilizado para funcionalizar la superficie del poliestireno (PS) con grupos funcionales determinados para calcular la densidad de átomos de oxígeno disociados, para estudiar la degradación de compuestos orgánicos presentes en el polímero, la formación de nuevos grupos funcionales y una modificación más gruesa de la superficie (Vesel y col., 2021).

Otro polímero modificado con esta técnica es el polieteretercetona (PEEK), el cual fue tratado para cambiar su naturaleza hidrófoba a hidrófila de manera permanente para mejorar y prolongar sus propiedades de humectación y de adhesión superficial (Sundrival y col., 2021). También se ha empleado el plasma para determinar los efectos que tienen diferentes gases en la funcionalización superficial de polímeros como, el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) y el poli (2-etil-2-oxazolona) (PEtOx) y posteriormente estudiar su degradación y la reticulación formada durante el tratamiento (Egghe y col., 2021). Estos polímeros, así como el PET, no tienen actividad química superficial por sí solos, por lo que el plasma representa una alternativa con múltiples beneficios ya que puede cambiar esta naturaleza superficialmente, de acuerdo a la aplicación que se les quiera dar. Para el caso del polietiléntereftalato, no se han encontrado reportes del uso de la tecnología de plasma para modificar su superficie y menos aún para la eliminación de fenol en el tratamiento de aguas residuales.

Como se ha examinado anteriormente, el plasma ha sido utilizado como herramienta para modificar superficies poliméricas para distintas aplicaciones, sin embargo, también ha sido empleado para modificar otro tipo de materiales

diferentes a los plásticos, con el mismo objetivo de degradar compuestos fenólicos en aguas residuales. Algunos de estos materiales se enlistan en la Tabla 4, en la cual se puede observar que han sido pocos los materiales no poliméricos modificados con esta técnica en los últimos años, para la degradación de fenoles, esto podría deberse a que los polímeros poseen propiedades que les permiten ser modificados en su superficie más fácilmente en comparación con materiales metálicos o cerámicos, ya que estos tienen propiedades contrarias a las que presentan los polímeros. En el caso del PET, se caracteriza por su alta resistencia a la tracción, elevada resistencia a los productos químicos, rentabilidad y transparencia, propiedades que lo hacen un sustrato ideal para convertir biomacromoléculas (Ming y col., 2017). Otras cualidades del PET que lo convierten en uno de los polímeros que más llaman la atención sobre otros materiales, son su alta resistencia en relación a su peso, su resistencia a la corrosión y su bajo costo (Narimisa y col., 2021), por lo que a pesar de que sea utilizado dentro del agua, para la eliminación de fenoles, tendrá una larga vida de uso.

Tabla 4. Materiales modificados superficialmente con plasma para degradar compuestos fenoles en aguas residuales.

Material	Contribución
Titanio y Platino. (Zhang y col., 2018).	Electrólisis de plasma por microarco catódico (CMPE).
TiO ₂ y óxido de grafeno sobre PVDF. (Mai y col., 2020).	Activación de superficie polimérica con plasma de argón, usando polvos mixtos y ácido acrílico, para eliminar m-nitrofenol.
Acero al carbono Q235. (Jiankang y col., 2017).	Recubrimiento de acero con ácido sólido mediante oxidación electrolítica con plasma.

CONCLUSIÓN

En esta revisión se presenta la problemática debido a la contaminación del medio ambiente con altas cantidades de desechos de botellas de plástico de PET, así como los fundamentos teóricos de una posible solución para disminuir su impacto ecológico. Se abordaron las definiciones de los conceptos necesarios para entender cómo es posible contrarrestar este problema a través del uso de una tecnología limpia, como es el plasma y una metodología biológica basada en la inmovilización de enzimas, con la cual es posible también contrarrestar otro problema ambiental de gran relevancia que es la contaminación de aguas residuales con fenoles, ya que son considerados altamente tóxicos para el ser humano.

El plasma como una tecnología limpia y verde, ejemplifica de manera precisa una respuesta viable que vale la pena analizar para disminuir el porcentaje de residuos de botellas plásticas, a través de la modificación estructural del material, lo que da como resultado una superficie con propiedades diferentes, proporcionando un material que puede ser utilizado como soporte para inmovilizar enzimas lacasa, las cuales poseen la capacidad de degradar compuestos orgánicos como son los grupos fenol.

El desarrollo de esta propuesta puede ser posible gracias a los continuos esfuerzos científicos de diversos investigadores que dan a conocer día a día nuevos avances que proporcionan mayor información, con la cual se pueden crear soluciones innovadoras y sustentables para la resolución de problemas ambientales, como los mencionados en este trabajo.

Es importante mencionar, que no solo se trata de desarrollar métodos, técnicas, o materiales para nuevas aplicaciones industriales y/o científicas, también es importante buscar otros posibles usos a estos avances tecnológicos, que puedan

contribuir a la resolución de problemas ya existentes, como son la contaminación de los recursos naturales. Es vital, difundir este tipo de publicaciones para aquellos interesados en el tema, con el fin de dar a conocer nuevas líneas de investigación y conocimientos que no se tenían con respecto a los temas abordados en esta revisión de conceptos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca con No. CVU 1000741 para la realización de este posgrado. Se agradece también al COECYT y al Gobierno del Estado de Coahuila por medio del fondo FONCYT por el financiamiento para la realización de esta investigación. Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, por ofrecer el posgrado en Ciencia y Tecnología Química, y a su vez, proporcionar las instalaciones y equipos necesarios para el desarrollo de ese trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alarcón, D. (2017). *Diseño de nanopartículas de quitosano con actividad peroxidasa para la degradación de contaminantes*. Tesis Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México.

Bilal, M.; Jing, Z. & M, H. (2019). Immobilization of fungal laccase on glutaraldehyde cross-linked chitosan beads and its bio-catalytic potential to degrade bisphenol A. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 19.

Bustamante, E. (2012). *Comparación de la cinética de decoloración de índigo carmín utilizando diferentes sistemas de inmovilización de enzimas extracelulares de Trametes versicolor*. Tesis Maestría. Instituto Politécnico Nacional, Tlaxcala, México.

Castillo, E. (2004). *Aplicación de recubrimientos vía plasma en superficies metálicas*. Tesis Especialización. Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México.

Egghe, T., Van, J., Ghobeira, R., Morent, R., Hoogenboom, R. & De Geyter, N. (2021). Evaluación de los procesos de reticulación y degradación que ocurren en las superficies de los polímeros tras la activación del plasma mediante cromatografía de exclusión por tamaño. *Polymer Degradation and Stability*. 187.

Gayatri, L. & Ahmaruzzaman, M. (2014). Phenolic Wastewater Treatment: Development and Applications of Adsorbent Materiales. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. 323-368.

Ghoul, M., Chebil, L. (2012). *Enzymatic polymerization of phenolic compounds by oxidoreductases*. Francia: Ed. Springer.

Hernández, E. (2015). *Remoción de compuestos fenólicos de aguas residuales de la refinación del petróleo mediante electrocoagulación, fenton y foto-fenton*. Tesis Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

Jiankan, W., Zhaohua, J., Yajing, W., Qixing, X. & Zhongping, Y. (2017). Design of a novel immobilized solid coating and its application in Fenton-like oxidation of phenol. *Applied Surface Science*. (409), 358-366.

Liu, J.; Shen, X. & Cui, C. (2020). Immobilization of laccase by 3D bioprinting and its application in the biodegradation of phenolic compounds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 518-525.

Mai, T., Chun, F., Ting, W., Chien, H. & Ruey, J. (2020). Surface coating of titania and graphene oxide onto plasma-activated polymer membranes as efficient photocatalysts for organic removal from water. *Journal of Water Process Engineering*. 37.

Martínez, Y. (2005). *Modificación superficial de materiales por plasma para aplicaciones médicas*. Tesis Especialización. Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México.

Meneau, R.I., Borrego, K., Liva, M. & Fariñas, T. (2020). Inmovilización una mirada a los métodos, soportes y retos. *Revista Centro Nacional Investigaciones Científicas CENIC*. 52, (1), 059-078.

Ming, G., Liqun, S., Ying, G., Jianjun, S. & Jing, Z. (2017). Modification of polyethylene terephthalate (PET) films Surface with gradient roughness an homogenous surface chemistry by dielectric barrieri discharge plasma. *Chemical Physics letters*, 689, 179-184.

Mohan, J.; Prakash, R.; Behari, J.R. (2004). Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrode. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2, (2), 25 - 33.

Mokhtar, A.; Nishioka, T. & Okobira, T. (2019). Novel biodegradation system for bisphenol A using laccase-immobilized hollow fiber membranes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 130, 737-744.

Narimisa, M., Onyshchenko, Y., Morent, R. & De Geyter, N. (2021). Improvement of PET surface modification using an atmospheric pressure plasma jet with different shielding gases. *Polymer*, 215.

Nicolás, P. (2017). *Síntesis y caracterización de partículas magnéticas para su aplicación en biotecnología*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Argentina, México.

Nisticó, R. (2020, 20 junio). Polyethylene terephthalate (PET) in the packing industry. *Polymer testing*, (90), 106707.

Oliva, A. (2017). *Integración de enzimas lacasas en el proceso de producción de etanol de lignocelulosa: efecto sobre la hidrólisis enzimática y la fermentación*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España. México.

Pardo, S., Rojas, D., Roldan, F., Brandap, P. & Almansa, E. (2017). Biodegradación de fenol en aguas tratadas de la industria petrolera para re-uso en cultivos agrícolas. *Revista de Biología Tropical*. (65), 685-699.

Peñarrieta, J., Tejeda, L., Mollinedo, P., Vila, J. & Bravo, J. (2014, 31 diciembre). Phenolic compounds in food. *Revista Boliviana de Química*, 31, (2), 68-81.

Qiu, X.; Wang, Y. & Hu, Y. (2019). Laccase immobilized on magnetic nanoparticles modified by amino-functionalized ionic liquid via dialdehyde starch for phenolic compounds biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 391.

Rahmani, H.; Lakzian, A. & Halajnia, A. (2019). Efficient removal of 2,4-dinitrophenol from synthetic wastewater and contaminated soil samples using free and immobilized laccases. *Journal Envio Managment*, 256.

Ramírez, N., Vargas, M., Ariza, J. & Martínez, C. (2003, 05 agosto) Caracterización de la lacasa obtenida por dos métodos de producción con *Pleurotus ostrearius*. *Revista colombiana de biotecnología*, 5, (2), 64-72.

Río, R. C. (2016). El polietilén tereftalato (PET) como envase de aguas minerales. *Boletín de la Sociedad Española de Hidrología Médica*. (31), 179-190.

Romero, L., Mejía, C.M., Sánchez, A., Balagurusamy, N. & Luévanos, M.P. (2014). Aplicaciones de las Enzimas Inmovilizadas. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 6, (11), 1-9.

Salazar, J., Lizardi., Ramírez, J., García, G., Ezquerro, J., Valenzuela, E., Carvallo, M., Lugo, M. & Pacheco, Ag. (2014). Utilización de materiales a base de quitina y quitosano en la inmovilización de proteasas: efectos en su estabilización y aplicaciones. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, (1), 129-150.

Secretaría de economía. (2001). *Análisis de agua – Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas – Método de prueba*. (Norma NMX-AA-050-SCFI-20021). [En línea]. Disponible en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166783/NMX-AA-050-SCFI-2001.pdf>

Fecha de consulta: 09 de agosto de 2021.

Sitio Oficial ECOCE A.C. (2020). *Quiénes somos*. [En línea]. Disponible en:
<https://www.ecoce.mx/>

Fecha de consulta: 27 de septiembre de 2021.

Sitio Oficial Honorable Cámara de Diputados. (2017). *Boletín No. 3469 En México, 90 millones de botellas de plástico de refresco y agua son lanzados a la vía pública, ríos y mares*. Cámara de Diputados LXV Legislatura. [En línea]. Disponible en:

<http://www5.diputados.gob.mx/index.php/esl/Comunicacion/Boletines/2017/Abril/13/3469-En-Mexico-90-millones-de-botellas-de-plastico-de-refrescos-y-agua-son-lanzados-a-la-via-publica-rios-y-mares>

Fecha de consulta: 29 de septiembre de 2021.

Sundriyal, P., Sahu, M., Prakash, O. & Bhattacharya. (2021). Modificación de la superficie a largo plazo del polímero PEEK mediante plasma y tratamiento con silano PEG. *Surfaces and Interfaces*. 25.

Vesel, A., Zaplotnik, R., Mozetic, M. & Prime, G. (2021). Modificación de la superficie del polímero PS por tratamiento con átomos de oxígeno de plasma remoto: cinética inicial de formación de grupos funcionales. *Applied Surface Science*. 561.

Villalobos, A. (2018). *Estudio del agrietamiento por tensión ambiental de envases de PET*. Tesis Especialización. Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México.

Wang, D.; Lou, J. & Fan, X. (2020). Laccase immobilization on core-shell magnetic metal-organic framework microspheres for alkylphenol ethoxylate compound removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9.

Wu, E.; Li, Y. & Hu, Q. (2019). Laccase immobilization on amino-functionalized magnetic metal organic framework for phenolic compounds removal. *Chem*, 233, 327-335.

Yao, R. S., Sun, M., Wang, C. L., & Deng, S. S. (2006). Degradación de compuestos fenólicos con peróxido de hidrógeno catalizado por la enzima *Serratia marcescens*. *Water Research Journal*, 40, (16), 3091–3098.

Yifan, Z., Xiaoyue, J., Ying, W., Yange, Y., Guijun, L., Zhanbin, Z. & Wenbin X. (2018). Effects of Experimental Parameters on phenol Degradation by Cathodic Microarc Plasma Electrolysis. *Separation and Purification Technology*, 201, 179-185.

Zhang, Ch.; You, S. & He, Z. (2020). Construction of luffa sponge-based magnetic carbon nanocarriers for laccase immobilization and its application in the removal of bisphenol A. *Bioresource Technology Journal*, 305.

Zhang, K.; Yang, W. & Yin, X. (2020). Laccase immobilized on chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles as reusable biocatalyst for degradation of chlorofenol. *Journal of Molecular Structure*, 1220.