

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGIA

TESIS DE LICENCIATURA

“Estudio teórico de la reactividad del PBAT y del Nylon”

Para obtener el título de
Licenciada en Ingeniería en Nanotecnología

P R E S E N T A

Diana Salvador García

No de cuenta: 419941

Directores:

Dra. Ana María Martínez Vázquez

Dr. Luis Alberto Hernández Hernández

Apan, Hgo., Junio de 2026



ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD DEL PBAT Y DEL NYLON

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA

P R E S E N T A

DIANA SALVADOR GARCIA

NO DE CUENTA: 419941

DIRECTORES:

DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

ESCUELA SUPERIOR DE APAN, UAEH

APAN, HIDALGO., JUNIO, 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Escuela Superior de Apan
Campus Apan

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACION ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
P R E S E N T E

Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, **Diana Salvador García**, con número de cuenta 419941, quien presenta el tema **"Estudio teórico de la reactividad del PBAT y del Nylon"**, después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:

PRESIDENTE Dra. Ana María Martínez Vázquez

SECRETARIO Lic. Emiliano Perez Sanchez

PRIMER VOCAL Dr. Arturo Hernández Hernández

SEGUNDO VOCAL Dr. Luis Alberto Hernández Hernández

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Apan, Hgo., a 15 de junio de 2026

M.C. Esp. Enrique Espinosa Aquino
Director de la Escuela Superior de Apan



Carretera Apan - Calpulapan Km. 8, Colonia Chimalpa
Tlalayote, Apan, Hidalgo, México C.P. 43900
Teléfono: 7717172000 Ext. 50901
esap@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

Defiende tu derecho a pensar, porque incluso pensar de manera errónea es mejor que no pensar en absoluto.

~ Hipatia de Alejandria.

Dedicatoria:

A mi abuelita: Leocadia Santiago Mayor (D. E. P.)

Gracias por amarme y enseñarme a contar.

AGRADECIMIENTOS

A la Dr. Ana María Martínez Vázquez, por permitirme aprender y trabajar con usted, por su guía, confianza y dedicación durante el desarrollo de esta investigación. Por el acceso a Miztli y animarnos con los artículos académicos. Gracias por inspirarme y compartirme parte de su conocimiento, por recibirme en el Instituto de Investigaciones en Materiales. Por la fe que ha tenido en nuestro crecimiento personal y profesional, pero, sobre todo, el apoyo y la gran paciencia que ha tenido conmigo a lo largo de este tiempo.

Al Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño, y a la Dirección de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, por haber provisto la infraestructura necesaria para la realización de este trabajo a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-141. Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Lic. Emiliano Pérez Sanchez, por sus notables comentarios, correcciones y contribuciones en el presente trabajo, gracias por brindarme tu amistad y paciencia al explicarme cada tema que no comprendía. Tu acompañamiento fue fundamental para mi aprendizaje en el Instituto. A mis compañeros del grupo de investigación: Margarita Quevedo, Irais Proa, Alexis Caballero y Rodrigo Ramírez. A los compañeros del departamento de baja dimensionalidad: Cornelio Delesma, Gustavo Meléndez, Luis Guillén. Gracias por sus enseñanzas y apoyo.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y la Escuela Superior de Apan por brindarnos educación pública, y abrirme las puertas al conocimiento.

Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador, por sembrar en mí el compromiso con la ciencia, por sus correcciones y enseñanzas durante el año que estuvimos aprendiendo de usted. Dra. Ariadna Sánchez Castillo, por permitirnos mirar nuevos horizontes. Dra. Sonia Herrera Monroy gracias por enseñarnos a tener pensamiento crítico y demostrar que la educación es una herramienta capaz de transformar vidas, generar oportunidades y contribuir al desarrollo de una sociedad más justa.

A mis profesores: Aldo Jardinez, José de Jesús Pelayo, Moises Rodríguez, Jessica Martínez, Alma Arellano, Karla Anaya, Diana Alpizar, Enrique Milpas, quienes compartieron sus conocimientos y experiencias, contribuyendo a mi formación académica y personal. Por recordarme que el aprendizaje es un proceso continuo que trasciende las aulas y los laboratorios.

Dr. Luis Alberto Hernández Hernández, por su asesoramiento, por cada clase que alimentaba nuestra curiosidad por la ciencia de materiales, dejando una huella positiva en quienes tuvimos la oportunidad de escucharlo. Gracias por brindarnos acompañamiento y guiarnos con sabiduría en momentos importantes de esta etapa académica. Dr. Arturo Hernández Hernández, por su orientación en los distintos trámites administrativos que surgieron a lo largo de la carrera y de este proceso, así como su compromiso con los alumnos de nanotecnología, por su capacidad para abordar cada situación con empatía. Gracias a ambos por aceptar formar parte de mi comité sinodal.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi abuelita, gracias por cuidarme, darle felicidad a mi vida y priorizar mi bienestar a lo largo de mi crecimiento. A mi mamá, por cada sacrificio realizado en silencio, gracias por tu apoyo durante este proceso. A mi hermano por compartir conmigo alegrías, y música interminable.

A mi familia, tías, tíos, primas y primos por su cariño, confianza y apoyo a lo largo de mi formación personal. Y a todos aquellos que, aunque no estén mencionados, han tenido gestos de apoyo, y por pequeño que pareciera, contribuyó para alcanzar esta meta. Gracias por sus palabras de ánimo y creer en mí. Sra. Guillermina y Sr. Cesar. Por todo su cariño y consejos a lo largo del tiempo.

A mis amigos, y en general a mis compañeros de generación: Carlos, Ismael, Cinthia, Samara, Paola, Daniel, Valeria C, Valeria J, Josua, Alan, Anette, Sheyka, Edgar, Ulises, Cecilia, Leonardo, Brandon, Kelly, Antonio, Citlalli, Aldair, Arturo, Pamela, Zaira, Aram. Por acompañarme a lo largo de esta etapa tan importante de mi vida, gracias por compartir conmigo no solo momentos de alegría y celebración, sino también aquellos días de incertidumbre, tristeza, cansancio y desafíos en los que una palabra de aliento hizo la diferencia. Valoro mucho la amistad sincera que me brindaron, las conversaciones, risas y recuerdos que hicieron este camino más llevadero y significativo. Nos espera un futuro brillante y próspero, no abandonen sus sueños.

A todas las personas que, aunque no estén mencionadas, de una u otra manera, formaron parte de este recorrido. Agradezco cada consejo, abrazo, enseñanza y

muestra de confianza. Más que un documento académico, este trabajo representa años de aprendizaje y esfuerzo. Expreso mi más profunda gratitud a todos aquellos que caminaron a mi lado durante esta etapa de vida.

Finalmente, gracias infinitas a Dios, por guiarme y darme fortaleza.

RESUMEN

Los materiales poliméricos desempeñan un papel crucial en diversas industrias y contribuyen a mejorar la calidad de vida de las personas, pero su impacto ambiental plantea importantes desafíos, ya que, una vez utilizados, la mayoría se convierten en residuos. El PBAT es un copoliéster alifático-aromático biodegradable que ha captado gran atención en los últimos años debido a sus propiedades mecánicas. El Nylon 6 es un polímero perteneciente a la familia de las poliamidas, se caracteriza por su alta resistencia a la abrasión, durabilidad y elasticidad, propiedades que lo convierten en una opción popular para una amplia gama de aplicaciones. El presente estudio, basado en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), tiene como objetivo evaluar indicadores de reactividad electrónica relacionados con posibles mecanismos de toxicidad de los oligómeros del PBAT, un polímero biodegradable, en comparación con el Nylon, un polímero no biodegradable. Se utilizó un modelo teórico para proponer una explicación preliminar de efectos reportados experimentalmente en estudios experimentales sobre la presencia de micro- y nanoplasticos en ambientes naturales. Se analizó la capacidad de transferencia de electrones respecto al tamaño de cadena de los oligómeros (monómero, dímero y trímero) y la interacción con el par guanina-citosina (GC) para determinar la posible toxicidad y su relación con mecanismos de estrés oxidativo.

ABSTRACT

Polymeric materials play a crucial role in various industries and help to improve people's quality of life, but their environmental impact poses significant challenges, as most of them become waste once they have been used. PBAT is a biodegradable aliphatic-aromatic copolyester that has attracted considerable attention in recent years due to its mechanical properties. Nylon 6 is a polymer belonging to the polyamide family; it is characterised by its high abrasion resistance, durability and elasticity, properties that make it a popular choice for a wide range of applications. The present study, based on density functional theory (DFT), aims to evaluate indicators of electronic reactivity related to possible toxicity mechanisms of PBAT oligomers – a biodegradable polymer – in comparison with Nylon, a non-biodegradable polymer. A theoretical model was used to propose a preliminary explanation for effects reported in experimental studies on the presence of micro- and nanoplastics in natural environments. The electron transfer capacity was analysed in relation to the chain length of the oligomers (monomer, dimer and trimer) and their interaction with the guanine-cytosine (GC) base pair to determine possible association with oxidative stress mechanisms.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	16
2. ANTECEDENTES	25
3. OBJETIVOS	29
OBJETIVO GENERAL	29
OBJETIVOS PARTICULARES	29
4. MARCO TEÓRICO	30
Teoría de Funcionales de la Densidad	32
Funcional M06-2X y Base 6-311+G(2d,p)	35
Teoría del Funcional de la Densidad Conceptual	36
Detalles computacionales	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
6. CONCLUSIONES	61
7. PERSPECTIVAS A FUTURO	64
8. REFERENCIAS	65

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros constituyen una familia de materiales estratégicos debido a su versatilidad, bajo costo relativo, facilidad de procesamiento y amplio uso en sectores como empaque, textiles, salud, agricultura y transporte otorgando comodidad a nuestras vidas y facilitando procesos. Muchos de estos, son relativamente económicos de producir en comparación con otros materiales, lo que los convierte en opciones atractivas para una amplia gama de productos de consumo y aplicaciones industriales.

En la actualidad se generan alrededor de 150 millones de toneladas de plástico anualmente a nivel mundial, y tanto la producción como el consumo siguen en aumento.¹ Aunque presentan múltiples aplicaciones, su eliminación adecuada representa un importante desafío ambiental, ya que su presencia puede tener graves consecuencias para el medio ambiente, contaminando ecosistemas e interfiriendo en procesos biológicos.^{2,3} Muchos polímeros son altamente persistentes y pueden tardar cientos de años en degradarse. La fragmentación física y el envejecimiento químico/fotooxidativo de estos residuos pueden generar micro- y nanoplasticos, que debido a su tamaño pueden interactuar con mayor facilidad con organismos, interferir en reacciones químicas y modificar el entorno.³ Los microplásticos son partículas de plástico con un tamaño inferior a 5 mm. En este trabajo se adopta la definición de nanoplastico como partícula plástica en el intervalo nanométrico; en la literatura se han usado límites de <100 nm o, más ampliamente, 1–1000 nm, dependiendo del marco normativo o coloidal considerado.⁴

Las partículas de microplásticos poseen numerosas características fisicoquímicas que influyen en su interacción con organismos, particularmente su tamaño. Los polímeros no biodegradables pueden permanecer durante un período prolongado de tiempo en su entorno, ya que son altamente resistentes a la degradación y pueden persistir en el medio ambiente durante cientos de años.⁵

Además de las implicaciones ecológicas, los microplásticos han generado preocupaciones sobre riesgos potenciales para la salud humana y otros organismos vivos.⁶ Debido a su tamaño, su transporte es muy eficiente y puede ocurrir por aire, agua y alimentos. Los humanos entran en contacto con microplásticos mediante ingestión, inhalación y, en menor medida o bajo condiciones específicas, por contacto dérmico. Diferentes estudios advierten de la posible toxicidad provocada por microplásticos y señalan que puede diferir entre los distintos tipos de polímeros. De acuerdo con los resultados reportados, algunos mecanismos de riesgo podrían ser comparables a los observados en exposiciones a partículas inhalables, aunque la magnitud del riesgo depende de tamaño, composición, dosis, forma y persistencia.⁴ Las partículas de nanoplásticos al ser más pequeñas podrían atravesar las membranas celulares. La interacción de nanoplásticos con membranas celulares depende de propiedades como tamaño, carga superficial, hidrofobicidad, envejecimiento, presencia de aditivos y formación de coronas biomoleculares; por ello, su transporte celular puede involucrar adsorción, endocitosis u otros mecanismos, más que una simple difusión pasiva.⁷

La descomposición de los plásticos se debe a diferentes factores: la acción de algunos microorganismos, incluidos hongos, algas y bacterias, pueden participar en

procesos de biodegradación en ciertos polímeros bajo condiciones específicas; la fragmentación mecánica como el desgaste, el impacto y la abrasión, que no altera la estructura química, pero resulta en microplásticos y nanoplásticos; la degradación química por hidrólisis (el agua puede romper los enlaces químicos) u oxidación (formación de grupos funcionales oxigenados que debilitan la estructura del polímero).⁸

Los polímeros biodegradables representan una solución prometedora al problema de los residuos plásticos, ya que están diseñados para descomponerse en menor tiempo bajo condiciones ambientales. Estos pueden ser degradados por microorganismos y sus secreciones mediante procesos químicos y enzimáticos que, bajo condiciones adecuadas, pueden conducir a mineralización parcial o completa, generando CO₂, H₂O, biomasa y otros productos según el ambiente.¹

Los polímeros biodegradables se dividen en tres categorías principales: (1) poliésteres producidos por microorganismos, (2) polisacáridos naturales, y (3) polímeros sintéticos. Los poliésteres de origen microbiano provienen de recursos bio-orgánicos renovables y pueden degradarse bajo determinadas condiciones ambientales, aunque la velocidad y extensión de la biodegradación dependen del medio, generalmente se descomponen completamente en el suelo, los ríos y el mar. Los polímeros biodegradables hechos con base en polisacáridos naturales pueden producirse a bajo costo y a gran escala. Dado que los polisacáridos en su forma natural carecen de plasticidad, a menudo se utilizan después de modificaciones químicas o en combinación con un polímero sintético biodegradable. En este sentido, los polímeros sintéticos biodegradables ofrecen una gran ventaja, ya que

pueden ser diseñados y sintetizados para tener una amplia gama de propiedades deseables.¹

Uno de estos polímeros biodegradables es el poli (butilén adipato-co-tereftalato) [PBAT], que es un derivado del 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico. Combina la flexibilidad y resistencia de los plásticos convencionales con la capacidad de biodegradarse, lo que lo hace adecuado para una gran variedad de aplicaciones que requieren durabilidad y flexibilidad, ofreciendo una solución más sostenible a la gestión de residuos.⁹ El mercado global de PBAT en 2025 se valoró en 214.6 millones de dólares y se proyecta un crecimiento a 441.8 millones de dólares en 2034. En el sector de embalaje su popularidad se debe a su alta biodegradabilidad, abarcando también sectores de la agricultura. La falta de infraestructura en la gestión de residuos obstaculiza el uso circular de los productos basados en PBAT. La directiva sobre plásticos de un solo uso en la Unión Europea ha acelerado su adopción en envases y sus múltiples aplicaciones.¹⁰

Por otro lado, el Nylon 6 es una poliamida sintética semicristalina, versátil y duradero con una amplia gama de aplicaciones, desde textiles hasta componentes industriales. Es conocido por su alta resistencia, durabilidad y elasticidad. Sin embargo, es un polímero de baja biodegradabilidad ambiental y alta persistencia, por lo que su degradación natural suele ser lenta y limitada en el medio ambiente y el impacto ambiental asociado con su desecho, plantea desafíos importantes.¹¹ En 2025 el mercado mundial del Nylon se valoró en 34.28 mil millones de dólares, y se prevé que crezca a 55.58 mil millones de dólares en 2034. En América Latina, México es el principal consumidor. La producción y procesamiento de poliamidas es

de los principales contribuyentes a la contaminación del agua en países en vías de desarrollo. Se espera que la prohibición de plásticos de un solo uso en Estados Unidos de América aumente la demanda, lo cual incrementará el desafío ambiental.

12

Los polímeros biodegradables se descomponen a un ritmo mucho más rápido que los no degradables, lo que contribuye a disminuir la acumulación de residuos en vertederos y en el entorno natural. Esta capacidad de biodegradación también puede reducir significativamente el riesgo de que los animales ingieran o se enreden con residuos plásticos, lo que ayuda a proteger la fauna. No obstante, al descomponerse, los polímeros biodegradables generan subproductos que podrían representar un problema secundario, pero no menos importante, cuando la biodegradación es incompleta, pueden generarse fragmentos micro- o nanométricos y productos moleculares de degradación cuya persistencia y toxicidad requieren evaluación.

Los residuos físicos persistentes de los polímeros no biodegradables contaminan el medio ambiente a largo plazo y presentan riesgos para la vida silvestre y los ecosistemas. Por otro lado, los polímeros biodegradables, aunque se descomponen más rápidamente, generan subproductos que también pueden tener impactos ambientales y de salud que necesitan ser evaluados y gestionados adecuadamente.

En este trabajo se evalúan descriptores de reactividad electrónica de oligómeros de PBAT y Nylon 6 como aproximación teórica para discutir posibles mecanismos asociados a la potencial toxicidad. Analizar si su capacidad aceptora/donadora de

electrones podría relacionarse con procesos de oxidación relevantes para sistemas biológicos.

Generalmente se emplea el término "estrés oxidativo" para referirse a una condición celular en la cual se observa un aumento en la concentración de especies reactivas de oxígeno (ROS). Este estrés ocurre cuando se altera el equilibrio entre las defensas antioxidantes celulares y la cantidad de ROS generadas endógenamente o inducidas por exposición a agentes externos, modificando los mecanismos que desencadenan las condiciones oxidativas.¹³

Las ROS pueden causar daños directos al ADN, incluyendo rupturas de la cadena de ADN, formación de aductos (carcinógenos unidos a las bases de ADN) y mutaciones puntuales, este daño genético puede conducir a mutaciones que promuevan la transformación de células normales en cancerosas. También puede alterar las vías de señalización celular que regulan la proliferación, la apoptosis y la diferenciación celular. Estas alteraciones pueden favorecer el crecimiento descontrolado de células, pueden inducir una respuesta inflamatoria crónica, que a su vez puede generar más especies reactivas de oxígeno. El estrés oxidativo juega un papel crítico en la carcinogénesis (proceso mediante el cual una célula normal se transforma en una célula cancerosa), actuando en múltiples niveles desde la inducción de daño genético hasta la promoción de un microambiente favorable para el crecimiento y la propagación del cáncer.¹⁴ En particular en este trabajo se analiza la relación entre la presencia de nanoplasticos y el estrés oxidativo.

La detección de micro- y nanoplasticos en agua y alimentos sugiere una vía de exposición dietaria; sin embargo, la evaluación del riesgo depende de dosis,

tamaño, composición, biodisponibilidad y efectos biológicos. Generalmente, los alimentos se consumen tras haber sido sometidos a un tratamiento térmico, lo que podría modificar la estructura de los nanoplásticos y facilitar la liberación de sus aditivos que se utilizaron en la fabricación del polímero.¹⁵ Además, se ha comprobado que algunos aditivos pueden migrar cuando los envases de plástico se calientan o se utilizan en el microondas.^{15,16}

Las concentraciones de microplásticos (MP) en diferentes tipos de productos marinos variaron de 0.07 a 0.86 partículas/g en mariscos, de 0.03 a 0.04 partículas/g en cefalópodos, de 0.05 a 0.30 partículas/g en crustáceos, alcanzando 1.03 partículas/g en anchoas secas y 2.22 partículas/g en sal marina. Los MP fueron detectados principalmente como fragmentos de entre 20 y 200 μm , y sus componentes químicos predominantes fueron polipropileno (PP), polietileno (PE) y poliestireno (PS).¹⁷

El PBAT se utiliza ampliamente en la fabricación de productos que requieren una corta vida útil y una rápida descomposición, como bolsas de basura, envases alimentarios y películas agrícolas. Los avances tecnológicos han mejorado la eficiencia de su producción, reduciendo costos y aumentando su disponibilidad en el mercado. El Nylon 6 es fundamental en la fabricación de ropa, alfombras y otros textiles debido a su resistencia al desgaste y su capacidad de ser teñido en una variedad de colores. Su uso en el sector automotriz y aeroespacial se debe a la demanda de materiales ligeros y duraderos. La globalización del comercio ha facilitado la exportación e importación, con mercados emergentes.¹¹

Los resultados de esta investigación pueden proporcionar una comprensión más profunda de los efectos potenciales sobre la salud humana derivados de la degradación de plásticos. Este enfoque teórico computacional permite modelar y tratar de predecir las interacciones a nivel molecular. Se utilizarán oligómeros de PBAT y de Nylon 6 como modelos moleculares simplificados de fragmentos poliméricos, reconociendo que no reproducen por completo el entorno de las partículas nanoplásticas reales. Se determinará la capacidad donadora o aceptora de electrones para facilitar el análisis de interacción de los productos de degradación con el par de bases nitrogenadas; guanina y citosina (Figura 1), debido a que en la estructura del ADN presentan tres puentes de hidrógeno, lo que contribuye a una mayor estabilidad relativa del par GC en sus interacciones intermoleculares.¹⁸

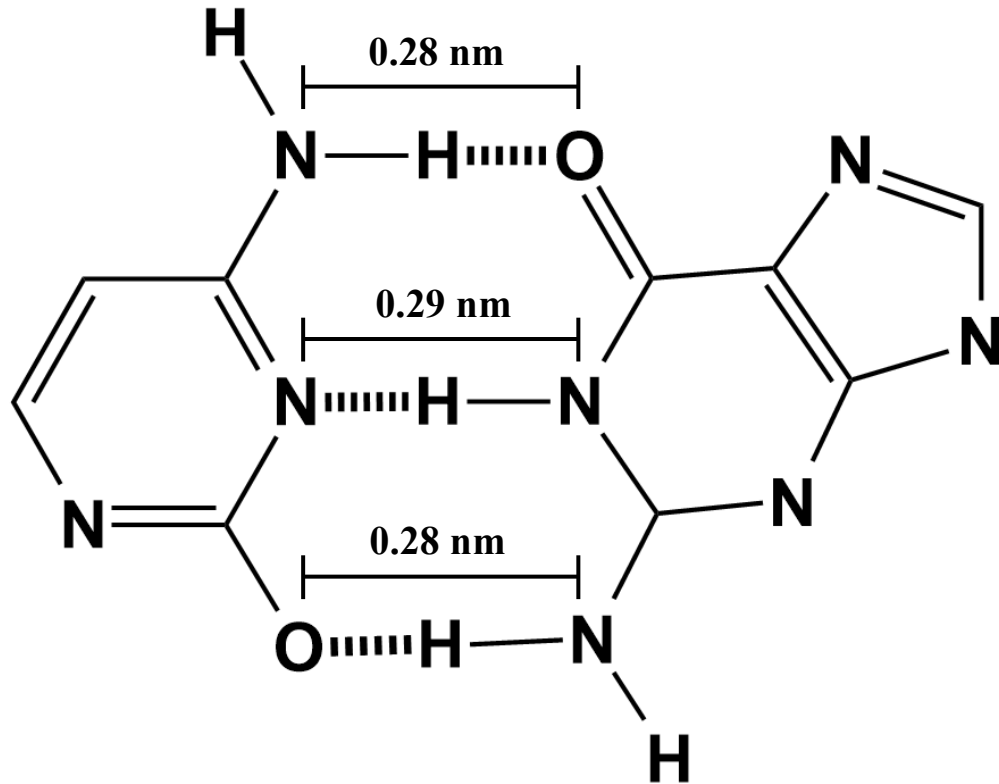


Figura 1. Estructura del par de bases guanina-citosina (GC). Las distancias se indican en nm.

El ADN es una estructura compleja de doble hélice, cuya estructura incluye un esqueleto azúcar-fosfato al que se unen las bases nitrogenadas. No obstante, para el caso de estudio actual se pretende dar una explicación inicial a los efectos reportados en investigaciones experimentales a partir de un modelo simplificado del ADN, para lo cual utilizaremos sus bases nitrogenadas. Este modelo no considera, los contraiones ni la conformación helicoidal del ADN; por tanto, los resultados deben interpretarse como una aproximación molecular preliminar.

2. ANTECEDENTES

La Teoría de Funcionales de la densidad de la reactividad química es una extensión fundamentada en conceptos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, orientada al análisis de descriptores de reactividad.¹⁹ Dentro de esta teoría, hay funciones de respuesta globales como la energía de ionización y la afinidad electrónica que se utilizan para calcular los poderes electroaceptor y electrodonador, que cuantifican la capacidad de una especie química para aceptar y donar electrones, respectivamente.²⁰ Estos parámetros se han utilizado para estudiar modelos moleculares de fragmentos poliméricos asociados a micro- y nanoplásticos.

Se han reportado resultados del uso de monómeros y oligómeros con distinto número de unidades como modelos simplificados para investigar propiedades electrónicas de fragmentos poliméricos.^{21–24} El enfoque y uso de oligómeros para determinar características electrónicas de estructuras poliméricas se ha utilizado eficientemente con anterioridad, ya que las geometrías completamente optimizadas reprodujeron las tendencias experimentales descritas en la literatura y se han usado para explicar cambios a nivel estructural a partir de datos como la energía de ionización, la afinidad electrónica, la distribución de carga de Mulliken y el potencial de superficie molecular.²⁵ La teoría de la reactividad química se ha utilizado con éxito anteriormente para analizar la posible toxicidad de distintos micro- y nanoplásticos. Se han investigado oligómeros de polietileno (PE) y tereftalato de polietileno (PET) para comprender sus características electrónicas y de

biodegradación. En estos estudios, los descriptores calculados sugieren que el PET tendría mayor carácter electroceptor que el PE y, por tanto, mayor capacidad oxidante relativa, ya que es mejor aceptor de electrones y tiene átomos de oxígeno con cargas negativas que promueven interacciones más fuertes que el PE con otras moléculas. En este estudio se observó que a medida que aumentaba el tamaño de los oligómeros, la capacidad de donar y aceptar electrones disminuía.²¹

En este trabajo, continuando con la idea previa y para obtener información acerca de la posible toxicidad de nanoplásticos se analizó la capacidad de transferencia de electrones del poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) y de sus productos de degradación [ácido adípico (AA), 1,4-butanodiol (BDO), ácido tereftálico (TPA), ácido tereftálico-butanodiol-ácido tereftálico (TBT) y ácido tereftálico-butanodiol-ácido tereftálico-butanodiol-ácido tereftálico (TBTBT)]. Como se explica más adelante, los resultados indican que los productos de biodegradación son potencialmente tan tóxicos como el PBAT al resultar muy buenos aceptores de electrones, suponiendo que la transferencia de electrones está relacionada con la oxidación de biomoléculas.²²

Estudios previos muestran resultados significativos acerca de cómo los micro- y nanoplásticos intervienen en la salud y en el medio ambiente de diversas maneras. Se han reportado efectos como disminución de fecundidad, alteraciones en crecimiento al dañar la estructura de la membrana celular, dependiendo del organismo, tamaño de partícula, concentración y composición polimérica. También se han reportado alteraciones en rutas metabólicas asociadas con enzimas como la isocitrato deshidrogenasa (IDH), relacionada con reacciones de descarboxilación

oxidativa.^{5,26} Además, algunos polímeros contienen bisfenol A (BPA), ftalatos, éteres de polibromodifenilos (PBDEs), los cuales pueden actuar como disruptores endocrinos alterando el sistema hormonal. Se han reportado alteraciones en las vías de señalización hormonal en peces.²⁷⁻²⁹ También se han realizado investigaciones experimentales acerca de la potencial toxicidad de microplásticos de PBAT. Una investigación reciente reportó que la presencia de PBAT produjo alteraciones significativas en la tasa de supervivencia de embriones y juveniles de pez cebra debido a su alta sensibilidad durante las primeras etapas de desarrollo. En el ensayo se prepararon muestras de microplásticos biodegradables a partir de películas compuestas de PBAT puro, y otra de PBAT con TPS (almidón termoplástico), el cual comercialmente suele añadirse en una proporción de 20% a 30% para reducir costos de producción y mejorar las propiedades mecánicas del material final. Los experimentos de exposición de embriones de pez cebra a los microplásticos de PBAT se dividieron en tres grupos: **1)** Control. **2)** Grupo expuesto a PBAT puro a diferentes concentraciones (1 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L), con un tamaño de partícula de microplásticos promedio de 200 nm. **3)** Grupo expuesto a la mezcla de PBAT con TPS a diferentes concentraciones (1 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L), con tamaños de partícula de microplásticos de 300, 700 y 1200 nm. La tasa de supervivencia embrionaria en el grupo control fue de 95% a 97%, con una disminución de supervivencia de hasta 68% en la concentración de 30 mg/L de PBAT puro, después de la eclosión no se reportaron cambios significativos al crecimiento de juveniles de pez cebra. No obstante, se analizó la distancia de nado libre, por lo que se sugiere que no se afecta la respuesta estimuladora. Se concluyó

que a medida que disminuía el tamaño de partícula, los micro- y nanoplásticos eran más propensos a penetrar al embrión.³⁰

En este trabajo se analizará la reactividad de distintos tamaños de oligómeros (monómero, dímero y trímero) de cada polímero a partir de descriptores globales como los poderes electrodonador (ω^-) y electroceptor (ω^+), cuando un sistema es un buen aceptor de electrones es un buen oxidante, cuando un sistema es mal aceptor de electrones actúa como antioxidante. A partir de esto, analizaremos si el tamaño de cadena o su interacción con el par de bases Guanina – Citosina modifica su capacidad reactiva y potencial toxicidad.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar, mediante descriptores de reactividad obtenidos por DFT, la relación entre el tamaño de oligómeros de PBAT y Nylon 6 —monómero, dímero y trímero— y su capacidad relativa para donar o aceptar electrones.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Optimizar las geometrías moleculares de los oligómeros de PBAT, Nylon 6 y del par guanina-citosina, verificando que correspondan a mínimos locales mediante análisis vibracional.
- Emplear las energías de ionización y afinidades electrónicas para calcular los poderes electrodonador y electroaceptor de los oligómeros.
- Evaluar si el tamaño de los oligómeros modifica los descriptores de reactividad electrónica.
- Investigar la interacción de los oligómeros con el par de bases guanina-citosina.
- Discutir las posibles implicaciones toxicológicas de los oligómeros a partir de sus descriptores de reactividad electrónica y de la estabilidad de sus complejos con el par guanina-citosina.

4. MARCO TEÓRICO

El estudio teórico-computacional de materiales ha cobrado gran relevancia en las últimas décadas, debido a que permite analizar propiedades electrónicas, estructurales y de reactividad en sistemas moleculares y poliméricos, complementando la interpretación experimental.

El impacto ambiental que han generado los polímeros ha despertado un creciente interés, impulsando la búsqueda de métodos que permitan comprender su estabilidad, degradación y posible toxicidad. En este contexto, la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) se ha consolidado como una de las metodologías más empleadas en la química computacional y la física del estado sólido.

En mecánica cuántica cualquier sistema puede describirse a partir de la función de onda, que por sí misma no tiene relación con alguna magnitud física medible; sin embargo, Max Born interpretó que la magnitud al cuadrado de la función de onda $|\Psi|^2$ representa la densidad de probabilidad de encontrar a la partícula en un espacio definido.

La ecuación de Schrödinger, está determinada por su Hamiltoniano ($\hat{H}$), el cual describe la energía cinética y potencial del sistema. En su forma independiente del tiempo, la ecuación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

El objetivo es obtener una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo para M núcleos y N electrones, por lo que la ecuación de Schrödinger se expresaría como:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

En donde $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ representa la función de onda que depende de las 3N coordenadas espaciales, las N coordenadas de spin de los electrones, y las 3M coordenadas espaciales de los núcleos. Por otra parte E_i corresponde al valor propio de la energía del estado descrito por la función de onda (Ψ_i).³¹

La ecuación de Schrödinger se puede simplificar si tomamos en cuenta que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones, y por lo tanto se puede considerar que estos se mueven en un campo de fuerzas fijas (núcleos), a esto se le conoce como aproximación de Born-Oppenheimer.

El principal inconveniente de la ecuación de Schrödinger radica en que su complejidad aumenta conforme se incrementa el número de electrones del sistema, transformándose en un problema de muchos cuerpos. Con el propósito de obtener otras formas de aproximarse al problema, se desarrolló la Teoría de Funcionales de la Densidad.

Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad proporciona las bases para comprender el comportamiento electrónico a partir de su densidad. Los principios fundamentales de esta teoría se remontan a Thomas-Fermi (1927) con un enfoque estadístico de electrones que sólo tiene en cuenta la energía cinética, y las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón se tratan de manera clásica.³² Ellos propusieron un modelo para obtener la energía cinética como funcional de la densidad de un gas uniforme de electrones. Este modelo se mantuvo sin cambios hasta 1964 con la aparición de los teoremas de Hohenberg-Kohn.³³

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para determinar las propiedades del estado fundamental, incluso la energía y establece la existencia del funcional de densidad electrónica, con el que se pueden obtener las propiedades del sistema, pero no definen como encontrarlo. El segundo teorema determina que la densidad electrónica que minimiza la energía del funcional global es la verdadera densidad electrónica. La energía total $E_v[\rho]$ como funcional de la densidad esta definida por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$T[\rho]$ corresponde a la energía cinética de los electrones, $V_{ne}[\rho]$ la interacción núcleo-electrón, y $V_{ee}[\rho]$ la repulsión electrón-electrón.

En resumen, los teoremas de Hohenberg y Kohn establecen que existe un funcional universal de la densidad que permite determinar la energía total del sistema, y que la densidad electrónica del estado fundamental minimiza ese funcional universal.

Para calcular la energía de un sistema a partir de la densidad electrónica Kohn y Sham en 1965 introdujeron un sistema de electrones no interactuantes que reproduce la densidad electrónica del sistema real.³⁴ Sabemos que realmente los electrones si interactúan entre sí, y el funcional no proporciona la energía cinética total, pero la diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada es pequeña, proporcionando un 99% de la respuesta correcta.^{31,32,35}

De esta manera Kohn y Sham reescriben el funcional de la siguiente manera:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de los electrones no interactuantes, $J[\rho]$ es la repulsión clásica de Coulomb, y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación.

Uno de los problemas es que no se conoce el valor exacto del funcional de intercambio y correlación, por lo que se usan distintas aproximaciones y se ajustan con datos experimentales. La aproximación del funcional de intercambio y correlación es el elemento que distingue los diferentes métodos entre sí. La aproximación más simple es la de densidad local (LDA, Local Density Approximation), en la cual el valor de E_{xc} en cada punto del espacio se calcula a partir de la densidad local en ese punto, tomando como referencia los resultados del gas uniforme de electrones. Posterior a esto, se han hecho mejoras, mediante

aproximaciones de gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), meta- GGA, y funcionales híbridos.³⁵

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) es un método que incorpora una dependencia del funcional de intercambio y correlación respecto al gradiente de la densidad electrónica, lo que permite mejorar la descripción proporcionada por la aproximación de densidad local (LDA).³⁶ Meta – GGA, a diferencia de los funcionales GGA estándar (que solo dependen de la densidad electrónica y su gradiente), incluyen la densidad de energía cinética orbital, lo que mejora la localización de los electrones y los enlaces químicos. Los funcionales híbridos incorporan una fracción de la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock combinada con términos de intercambio-correlación de DFT con funcionales de la densidad como GGA para considerar la correlación dinámica de los electrones.³⁵

El método de Hartree-Fock no forma parte de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Es un método basado en la función de onda tradicional, en el que se incluye intercambio exacto dentro de la aproximación de un solo determinante de Slater, pero uno de sus defectos es que ignora por completo la correlación electrónica (que se refiere al efecto del movimiento de un electrón sobre los otros electrones), ya que los trata como una nube difusa promedio, por eso sus cálculos de energía no son tan exactos para enlaces químicos reales.³⁷

Un funcional híbrido meta-GGA mezcla un porcentaje de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock con la energía de correlación determinada por un funcional de DFT. Usa la densidad electrónica y su gradiente (GGA), la densidad de energía cinética (Meta-GGA) y añade la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock.³⁸

Funcional M06-2X y Base 6-311+G(2d,p)

El funcional M06-2X es un funcional híbrido meta GGA de intercambio y correlación pertenece a la familia M06 de funcionales de densidad desarrollada por Yan Zhao y Donald G. Truhlar, desarrollada para abordar las limitaciones de los funcionales híbridos convencionales en la descripción de interacciones no covalentes.^{39,40}

Es un funcional híbrido de meta-GGA con 54% (proporción de la energía de intercambio que se calcula con el método Hartree-Fock, mientras que el 46% restante se calcula mediante las aproximaciones de DFT semilocal (Meta-GGA)) de intercambio de Hartree-Fock. Esto mejora la descripción de interacciones de dispersión y correlación. El prefijo "meta" indica que el funcional depende no solo de la densidad electrónica (ρ) y su gradiente ($\nabla\rho$), sino también de la densidad de energía cinética $T[\rho]$.

En el presente trabajo se empleó la base 6-311+G(2d,p), un conjunto de bases de valencia triple-zeta tipo Pople, con funciones difusas en átomos pesados y funciones de polarización, lo que permite describir con mayor flexibilidad la distribución electrónica, especialmente en especies con pares libres, polarización y afinidades electrónicas, aprovechando su capacidad para describir las interacciones no covalentes entre los oligómeros poliméricos y el par de bases guanina-citosina.

En conjunto, estos elementos nos permitieron realizar simulaciones en sistemas moleculares, como el estudio de micro- y nanoplásticos.

Teoría del Funcional de la Densidad Conceptual

La Teoría del Funcional de la Densidad Conceptual es una extensión de la Teoría de Funcionales de la Densidad en el que la reactividad no se analiza solo por orbitales, sino a través de descriptores globales y locales, que se derivan de la energía y de la densidad electrónica. Los descriptores globales son derivados de la energía y miden la estabilidad y reactividad de la molécula frente a su entorno. Los descriptores locales miden la selectividad además de localizar el sitio de la molécula en que ocurrirá el cambio. Para este caso usaremos los poderes electrodonador (ω^-) y electroaceptor (ω^+), previamente reportados por Gázquez et al.^{19,41-44} El poder electrodonador ω^- se define como:

$$\omega^- \approx \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (1)$$

El poder electroaceptor (ω^+) se define como:

$$\omega^+ \approx \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (2)$$

Estos parámetros se calculan a partir de la afinidad electrónica (A) y energía de ionización (I) verticales de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$Y \rightarrow Y^{+1} + 1e^- \quad \therefore \quad I = E(Y^{+1}) - E(Y) \quad (3)$$

$$Y^{-1} \rightarrow Y + 1e^- \quad \therefore \quad A = E(Y) - E(Y^{-1}) \quad (4)$$

Y representa al sistema neutro, Y^{+1} es el catión correspondiente y Y^{-1} el anión del sistema. Son valores verticales porque los iones se calculan a partir de la geometría optimizada del sistema neutro. Valores bajos de ω^- indican que el sistema o las moléculas son buenas donadoras de electrones, valores altos de ω^+ indican que las moléculas son buenas aceptoras de electrones. Estos parámetros han sido utilizados con anterioridad de manera exitosa en diferentes especies químicas.^{21,45}

En el Mapa Donador – Aceptor de Electrones (DAM)(Figura 2) se grafica el poder electro donador y aceptor, obtenido a partir de la energía de ionización y la afinidad electrónica.⁴⁵ La transferencia de electrones se realiza desde las moléculas donadoras de electrones (esquina inferior izquierda) hacia las buenas aceptoras de electrones (esquina superior derecha).

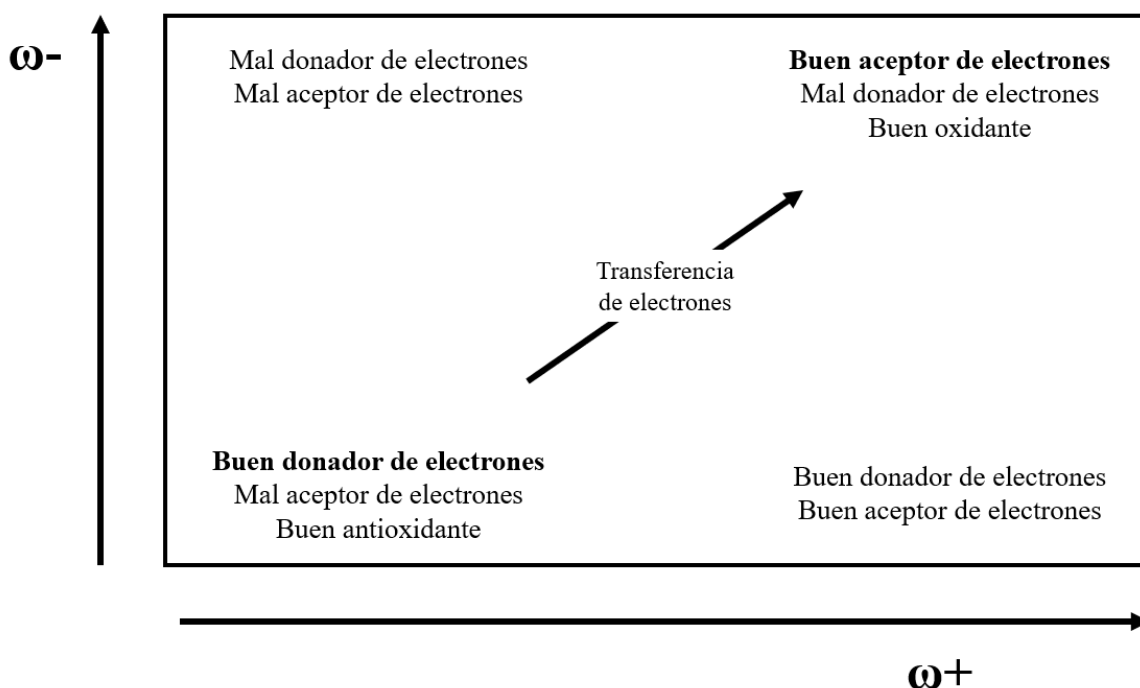


Figura 2. Mapa Donador - Aceptor de Electrones (DAM).

Las energías de interacción (EI) de los sistemas nos permiten analizar de manera cuantitativa la estabilidad de los compuestos. La EI está definida como se indica por la siguiente ecuación:

$$IE = [E(X + B)] - [E(X) + E(B)] \quad (5)$$

X representa a los oligómeros de PBAT y Nylon 6, **B** el par de nucleobases Guanina – Citosina. La energía es negativa cuando la interacción en el sistema es favorable, como se ilustra en la Figura 3.

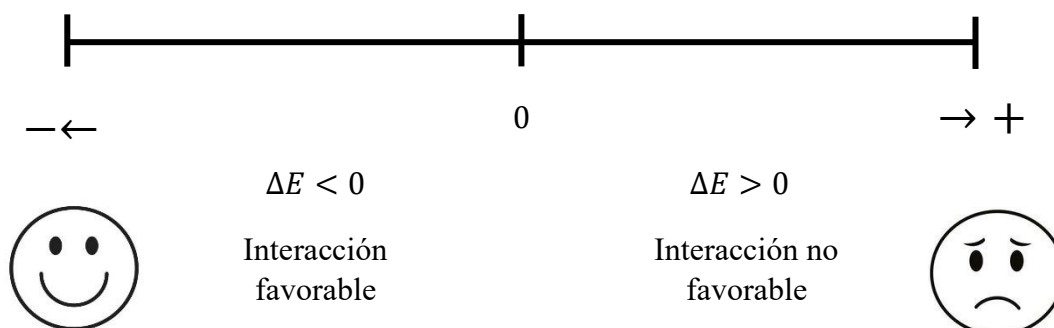


Figura 3. Energías de Interacción

Detalles computacionales

En estudios anteriores se han utilizado de manera exitosa oligómeros para la representación de polímeros.^{21–24,46} Para la valoración actual se modelaron el monómero, el dímero y el trímero del PBAT y del Nylon 6. Se utilizó el software GaussView 6.0.16 como interfaz gráfica y el código Gaussian09 para todos los cálculos de estructura electrónica. Se emplearon estructuras iniciales lineales en fase gas, sin modelo de solvente. Esta aproximación permite evaluar tendencias electrónicas intrínsecas, aunque no reproduce completamente condiciones biológicas o ambientales. Las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo en el nivel de teoría M06-2X/6-311+G(2d,p) sin restricciones geométricas.^{39,47,48} No se exploraron conformaciones iniciales alternativas. Se analizaron las frecuencias vibracionales para comprobar la ausencia de frecuencias imaginarias con el fin de que las geometrías obtenidas fueran un mínimo en la superficie de energía potencial. Esta metodología ha demostrado ser adecuada para describir este tipo de sistemas.^{40,49,50}

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La degradación de polímeros se da por distintos factores: biológico, mediante contacto con distintos microorganismos presentes; físico, por fuerzas mecánicas o factores ambientales como su interacción con el agua (puede producir hidrólisis), oxígeno presente en el aire, la temperatura del entorno y la incidencia de luz UV. El proceso de degradación dependerá del tipo de estructura química de cada material, y el grado en que los distintos factores influyen sobre él, de acuerdo a esto, se pueden tener distintas etapas de degradación propias de cada polímero.⁵¹⁻⁵³

Como se mencionó anteriormente compararemos la reactividad entre un polímero biodegradable (PBAT) y uno no biodegradable (Nylon 6), siendo una primera aproximación de un estudio teórico para dar una posible explicación a los resultados reportados anteriormente en estudios experimentales.

La biodegradación de polímeros es la descomposición química mediante procesos enzimáticos, dando al material un cambio de propiedades mecánicas y estructurales, lo que puede reducir su persistencia ambiental bajo condiciones adecuadas; sin embargo, los productos intermedios y residuos deben evaluarse.⁵⁴ En términos más estrictos, para clasificar a un polímero como biodegradable, existen distintas condiciones o normativas establecidas por instituciones oficiales que este debe cumplir para ser catalogado dentro de esa categoría.

Uno de los criterios que se toman en cuenta es la “Tasa de biodegradación”. Descrita en la ASTM D6400, se considera una degradación apropiada si después de doce semanas (84 días) no queda más del 10% del peso en seco, las partículas no miden

más de 2mm, y el plástico debe tener concentraciones menores a 50% de metales regulados para lodos en el país donde se comercialice el producto.⁵⁵

Para demostrar la biodegradación en un material, el 90% del carbono orgánico presente en la muestra con una concentración de más del 1% en masa seca se deberá de convertir en CO₂ al final del periodo de prueba dentro de los 180 días establecidos en el protocolo, utilizando el método de prueba establecido en la ISO 14855. En el protocolo se solicita que el grado de biodegradación del material de referencia sea mayor al 70% después de 45 días, y haya generado más de 50 mg pero menos de 150 mg de CO₂ por gramo de sólidos volátiles después de diez días de incubación, y la diferencia entre el porcentaje de biodegradación en los recipientes de compostaje sea menor al 20% al final del ensayo. Para la degradación física, la masa del material debe estar conformada mínimo por el 90% de fragmentos no mayores a 2 mm.⁵⁶

Dentro de las regulaciones europeas se requiere que la proporción total de componentes orgánicos sin biodegradabilidad no exceda del 5%, el periodo de aplicación del ensayo de biodegradabilidad debe ser de un máximo de 6 meses y el porcentaje de biodegradación debe ser del al menos 90% bajo las condiciones establecidas por el ensayo.⁵⁷ Después del proceso de compostaje de máximo doce semanas, el 90% del porcentaje en peso seco del producto debe medir menos de 2x2 mm. También se establece que la concentración de los siguientes materiales no debe exceder el valor especificado que se indica en la Tabla 1, de acuerdo con la norma Europea EN 13432.

Elemento	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Hg	Cr	Mo	Se	As	F
Limite de concentración en peso seco (mg/kg)	150	50	25	0.5	50	0.5	50	1	0.75	5	100

Tabla 1. Concentración límite de elementos regulados por la EN 13432.

Debido a su creciente y diversificado uso en distintas áreas (embalaje, agricultura, textiles), costos de producción competitivos y una alternativa aparentemente ecológica, uno de los polímeros biodegradables más utilizados es el PBAT, que es uno de los que se estudian en esta tesis. Su estructura molecular se presenta en la Figura 4. En la producción de PBAT se utiliza la policondensación de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico (TPA). El proceso de degradación química implica la hidrólisis del enlace éster y posteriormente la formación de oligómeros en cadenas de ácido tereftálico-butanodiol-ácido tereftálico (TBT), y ácido tereftálico-butanodiol-ácido tereftálico butanodiol-ácido tereftálico (TBTBT).²²

Estudios previos emplearon técnicas de fluorescencia para rastrear el proceso de descomposición considerando los productos de degradación química. Posterior a esto, se realizó un estudio mediante cálculos químico-cuánticos con el fin de analizar la reactividad de estos productos. Ambas investigaciones nos han permitido comprender tanto el proceso de degradación, como el comportamiento reactivo de los derivados del PBAT.^{22,58} Sin embargo, a partir de estos antecedentes surge la necesidad de profundizar en el destino de aquellas unidades de PBAT que no se degradan completamente y permanecen en el entorno en forma de oligómeros, aspecto que constituye el enfoque del actual estudio.

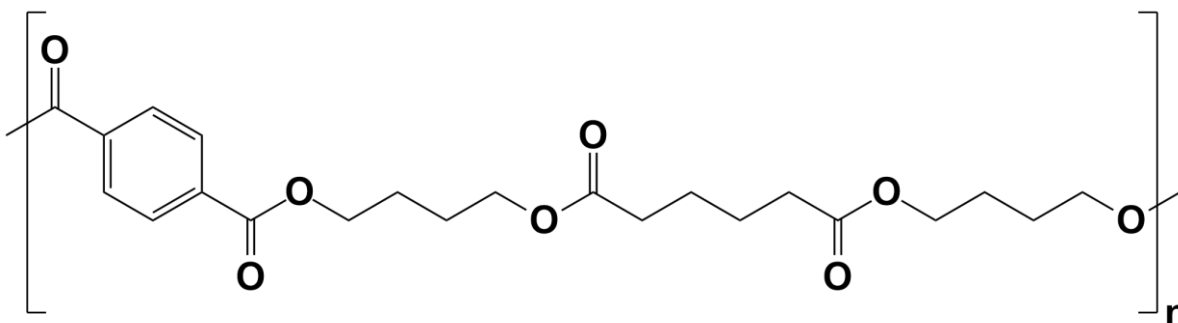


Figura 4. Estructura molecular del PBAT (Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato)).

Debido al gran uso que se le da y a que el valor de su mercado está valuado en alrededor de 34.28 mil millones de dólares en 2025 el segundo polímero para este caso de estudio es el Nylon 6.^{59,60} La estructura molecular de este polímero se presenta en la Figura 5. Pertenece a un grupo de poliamidas destacadas por su resistencia al desgaste y su gran estabilidad química. Es un polímero no biodegradable que presenta degradación física, por lo tanto, se descompone principalmente en trozos más pequeños debido a fuerzas mecánicas o su interacción con el medio.

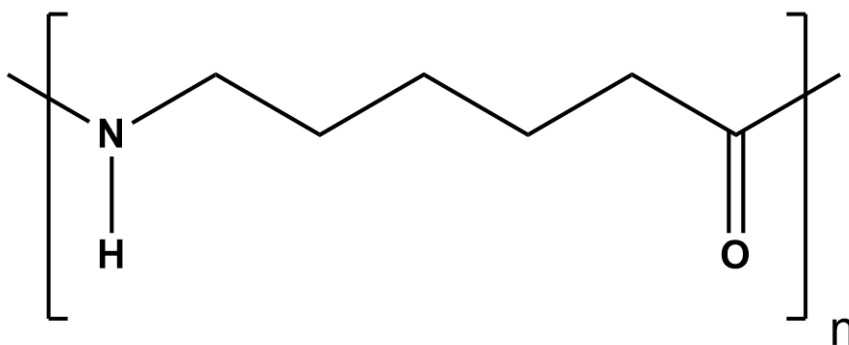


Figura 5. Estructura molecular del Nylon 6.

El Nylon 6, también conocido como policaprolactama, es un polímero semicristalino que puede presentar diversas estructuras, como polimorfos cristalinos α , γ y δ . Para

los propósitos de este estudio se emplea la forma α , debido a que es la termodinámicamente más estable a temperatura ambiente y por lo tanto la estructura presente en artefactos o materiales de uso cotidiano.⁶¹ A diferencia de las otras variantes de Nylon, este no se produce mediante polimerización por condensación, sino mediante polimerización por apertura de anillo de caprolactama $C_6H_{11}NO$. Nylon 6 es generalmente el más usado debido a su menor costo de fabricación y facilidad de procesamiento (tiene un punto de fusión más bajo que otras variantes).

Un estudio experimental previo en el que el Nylon 6 es expuesto a rayos UV en cámaras de intemperismo durante un mes muestra que las propiedades mecánicas como resistencia a la rotura y elongación disminuyeron gradualmente debido a tensiones externas, fuerzas de flexión y compresión.⁶² Esto provoca la fragmentación del polímero en unidades más pequeñas como consecuencia de la degradación, produciéndose micro- y nanoplásticos.

El Nylon 6 ha sido sometido a estudios de degradación en los que se concluye que, debido a su estructura molecular y al proceso de polimerización empleado presenta una gran resistencia a la degradación por parte de organismos biológicos.^{63,64} Aunque estudios experimentales han demostrado la degradación física del Nylon, resulta fundamental abordar esta cuestión desde una perspectiva distinta. Es necesario realizar un análisis teórico que permita evaluar si los productos resultantes de la degradación, es decir, las unidades más pequeñas del polímero, podrían tener un potencial efecto tóxico. Este enfoque teórico no solo complementaría los estudios experimentales, sino que también proporcionaría una

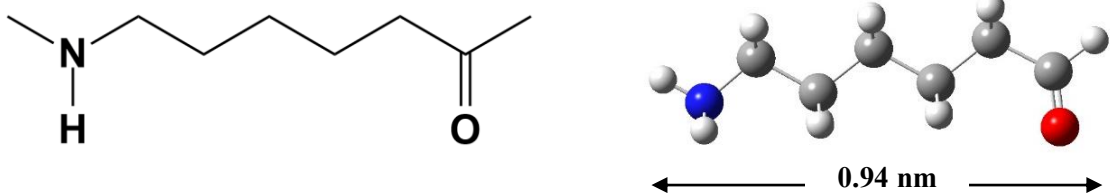
visión más amplia sobre los posibles riesgos asociados a la degradación del Nylon en diferentes entornos.

El término "estrés oxidativo" se refiere a una situación celular en la que hay un aumento en la concentración de diversas especies reactivas de oxígeno. El estrés oxidativo ocurre cuando el equilibrio entre las defensas antioxidantes celulares se ve perturbado, favoreciendo un entorno oxidante.¹³ Para obtener información de la posible toxicidad de estos compuestos se analizó la capacidad de transferencia de electrones para determinar la posible producción de estrés oxidativo de los polímeros. Los compuestos que aceptan electrones provocan la oxidación de otras moléculas que los ceden. En el contexto de este trabajo ser un buen aceptor de electrones indica que el oligómero de PBAT o Nylon 6 tiene la capacidad de eliminar electrones del par de nucleobases Guanina – Citosina mediante oxidación. Los procesos de estrés oxidativo están vinculados con la transferencia de electrones, ya que se originan cuando hay un exceso de radicales libres que oxidan otras biomoléculas. Esto puede ocasionar daños a órganos y tejidos.¹³

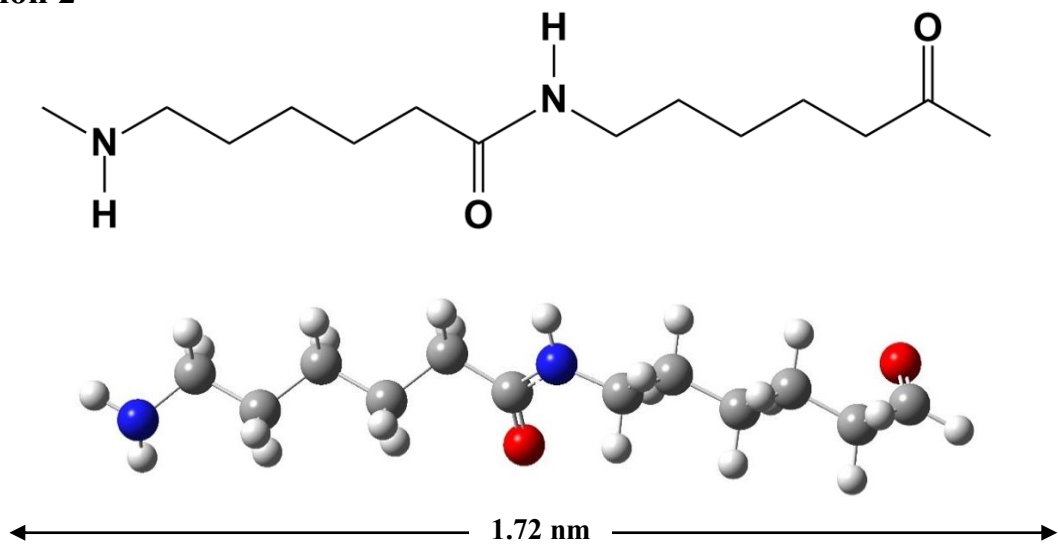
En las Figura 6 y 7 se presentan las estructuras optimizadas de los oligómeros que se usaron como modelos de Nylon 6 y PBAT, respectivamente. Se reporta la longitud del oligómero. Para el estudio de Nylon 6 se consideraron tres oligómeros cuyas estructuras optimizadas presentan linealidad y tienen longitudes de 0.94 nm para el monómero (Nylon 1), 1.72 nm para el dímero (Nylon 2) y 2.31 nm para el trímero (Nylon 3), con una longitud promedio de 0.15 nm entre átomos de carbono. La estructura principal (monómero) del grupo amida contiene un grupo carbonilo (C=O) unido directamente a un átomo de nitrógeno, estos grupos carbonilo son

fundamentales para la formación de puentes de hidrógeno en la cadena polimérica, lo que le otorga al Nylon 6 su alta resistencia mecánica. Para el estudio del PBAT (Figura7) de igual manera se consideraron tres oligómeros, cuyas estructuras optimizadas presentan linealidad y tienen longitudes de 2.8 nm para el monómero (PBAT 1), 5.61 nm para el dímero (PBAT 2) y 8.52 nm para el trímero (PBAT 3), con una longitud promedio de 0.15 nm entre átomos de carbono, la estructura principal (monómero) contiene cuatro grupos carbonilo ($C=O$), dos en el ácido tereftálico y dos en el ácido adípico. El PBAT es biodegradable porque sus enlaces éster son susceptibles a la ruptura por microorganismos o hidrólisis. La degradación por hidrólisis suele ocurrir por reacciones entre el agua y los grupos carbonilo de la cadena polimérica, a menudo los que se encuentran cerca de los anillos de benceno (unión es entre el ácido tereftálico y el ácido adípico o butanodiol).

Nylon 1



Nylon 2



Nylon 3

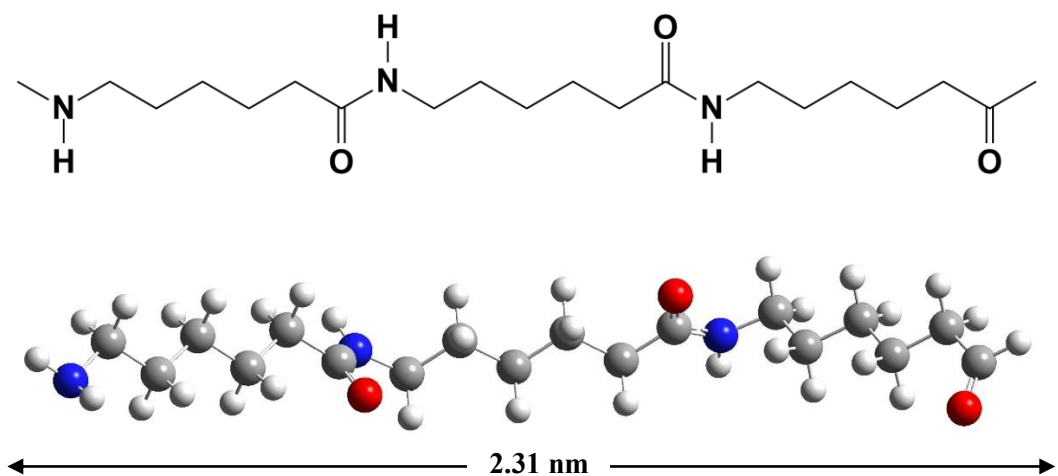
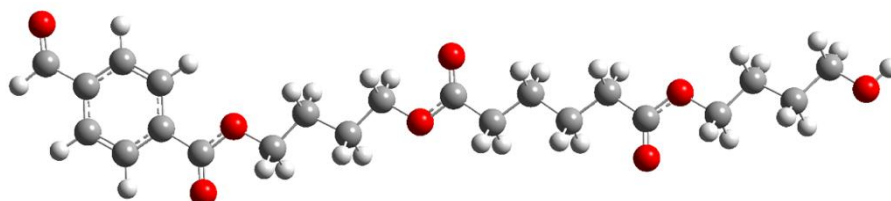
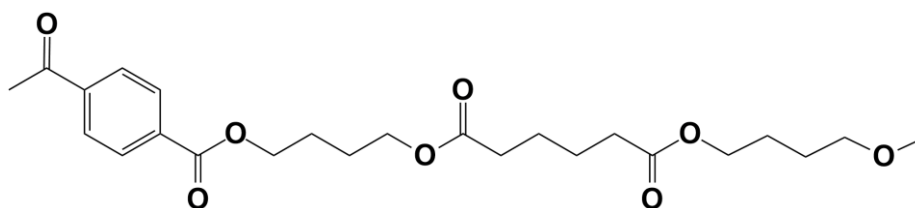


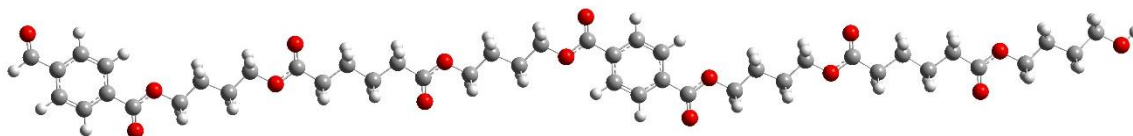
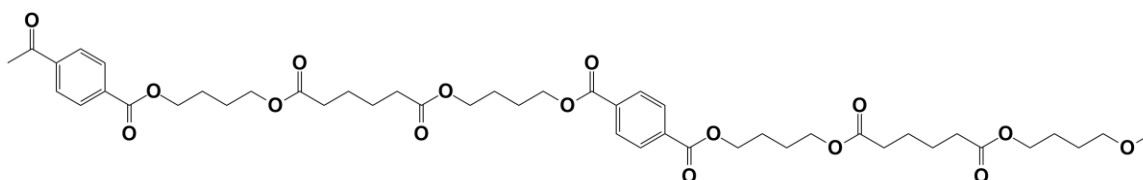
Figura 6. Estructuras moleculares y geometrías optimizadas de los oligómeros de Nylon6. La longitud de las moléculas se indica en nm.

PBAT 1



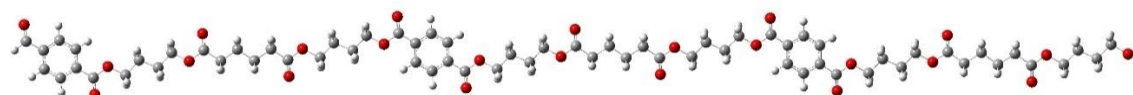
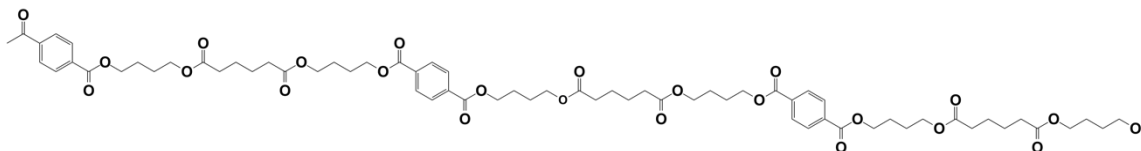
← 2.8 nm →

PBAT 2



← 5.61 nm →

PBAT 3



← 8.52 nm →

Figura 7. Estructuras moleculares y geometrías optimizadas de los oligómeros de PBAT. La longitud de las moléculas se indica en nm.

Para investigar la toxicidad potencial de los nanoplásticos de PBAT y Nylon 6 se analizó la energía de interacción de los oligómeros y el par de nucleobases Guanina-Citosina. Lo primero que se hizo fue optimizar la estructura molecular de este par de bases. La geometría optimizada se presenta en la Figura 8. La longitud promedio entre los puentes de hidrógeno es de 0.186 nm, lo que concuerda con la distancia reportada experimentalmente de 0.18 nm.

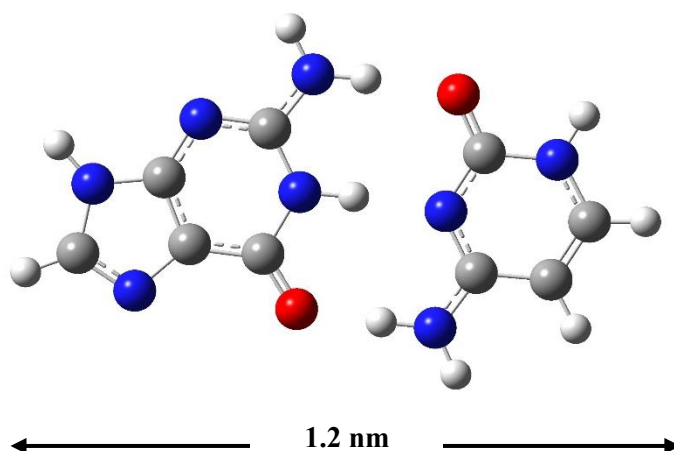


Figura 8. Geometría optimizada Guanina – Citosina. La longitud se indica en nm.

La decisión de tomar en cuenta únicamente al par de bases Guanina - Citosina (GC) para calcular las energías de ionización y las afinidades electrónicas, así como las energías de interacción, se debe a que presenta tres enlaces de hidrógeno, en cambio, el par de bases Timina - Adenina (TA) solo tiene dos, por lo que la interacción entre GC es mayor a la interacción en TA, la presencia del tercer puente de hidrógeno es tan estable como los otros dos en GC y TA, con una longitud de

0.29 nm reportada con anterioridad.¹⁸ Esta aproximación ya se ha utilizado para analizar la reactividad en polímeros.²¹

Una vez determinadas las estructuras más estables de los oligómeros y del par Guanina-Citosina, se calcularon la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) verticales. A partir de estos valores se obtuvieron los poderes electrodonador y electroaceptor (ω^- y ω^+). Con estos sistemas se puede analizar si el tamaño de la cadena polimérica influye en su capacidad reactiva. En la Tabla 2 se presentan las longitudes de cada oligómero y del par GC, las energías de ionización (I), las afinidades electrónicas (A) y se reportan los valores correspondientes de los poderes electrodonador y electroaceptor (ω^- y ω^+).

	Longitudes (nm)	I	A	ω^- (eV)	ω^+ (eV)
Guanina Citosina	1.2	7.51	-0.55	3.74	0.27
Nylon 1	0.94	9.46	-1.1	4.41	0.22
Nylon 2	1.72	9.15	-0.87	4.41	0.27
Nylon 3	2.31	8.99	-0.83	4.35	0.27
PBAT 1	2.8	9.81	0.84	6.39	1.06
PBAT 2	5.61	9.48	1.31	6.77	1.37
PBAT 3	8.52	9.33	1.48	6.91	1.51

Tabla 2. Longitud de los oligómeros, energías de ionización (I), afinidades electrónicas (A), valores de los poderes electrodonador y electroaceptor (ω^- , ω^+). Valores en eV.

Para obtener información sobre la capacidad reactiva de los compuestos se analizó la capacidad de transferencia de electrones debido a que puede estar relacionada con la oxidación de biomoléculas (estrés oxidativo). Como se mencionó anteriormente valores bajos de ω^- indican que el sistema es un buen donador de electrones, valores altos de ω^+ indican que el sistema es un buen aceptor de electrones. Para analizar de mejor manera, se graficaron los poderes electrodonador y electroaceptor en el Mapa Donador- Aceptor de Electrones (DAM). En una investigación teórica anterior Martínez et al ²² analizaron las energías de ionización (I), afinidades electrónicas (A), poderes electrodonador y electroaceptor (ω^- y ω^+) para $\text{OOH}^\bullet$ con los valores reportados en la Tabla 3. El $\text{OOH}^\bullet$ se utiliza como referente ya que es un radical libre que forma parte de las especies reactivas de oxígeno. Todos los valores de las Tablas 2 y 3 se grafican en el DAM, como se observa en la Figura 9.

	I	A	ω^- (eV)	ω^+ (eV)
$\text{OOH}^\bullet$	12.51	0.39	7.42	0.96

Tabla 3. Energía de ionización (I), afinidad electrónica (A), valores de los poderes electrodonador y electroaceptor (ω^- , ω^+). Valores en eV, reportados en la referencia 22.

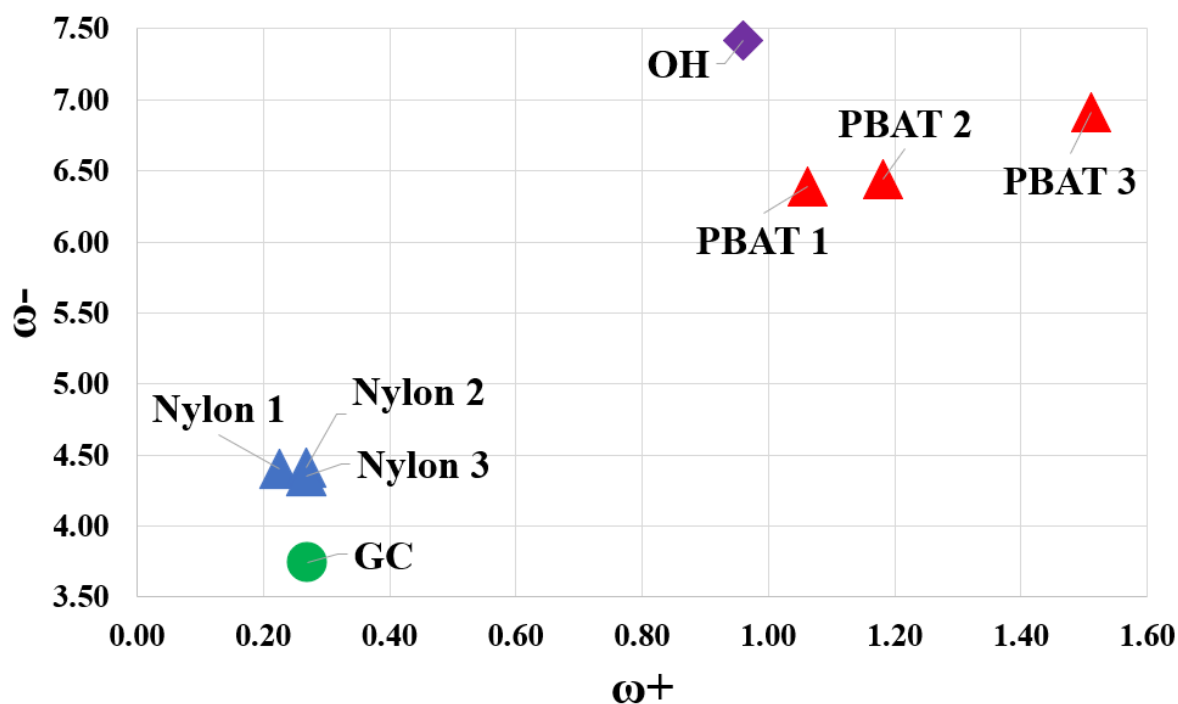


Figura 9. Mapa de Electrodonador - Aceptor (DAM) – Compuestos de estudio y $\text{OOH}\cdot$. Valores en eV.

Podemos observar que el par de bases Guanina-Citosina (GC) representado por un círculo verde se encuentra en la esquina inferior izquierda, lo que indica una buena capacidad para donar electrones. Los oligómeros de PBAT (monómero, dímero y trímero) se encuentran en la esquina superior derecha (triángulos rojos) indicando una buena capacidad para aceptar electrones. Esto significa que pueden tener la capacidad de quitar electrones de otras moléculas y como consecuencia, oxidarlas. Esto es de esperarse, ya que, se ha reportado con anterioridad que los compuestos con anillos de benceno son buenos aceptores de electrones.²² Por último, tenemos a los oligómeros de Nylon 6 (monómero, dímero y trímero) representados por

triángulos azules, que al igual que el par de bases GC se encuentran en la esquina inferior izquierda, indicándonos que son buenos donadores de electrones.

El rombo violeta representa el radical hidroperoxilo ($\text{OOH}\cdot$), uno de los principales oxidantes en sistemas biológicos, así que es una excelente referencia de un buen aceptor de electrones. Se encuentra en la región superior derecha, y se espera que especies cercanas tengan comportamientos similares (refiriéndonos a índices de electrofilicidad). En la misma zona (superior derecha) se ubica el PBAT, por lo que se infiere que los oligómeros de PBAT presentan mayor carácter oxidante relativo que Nylon 6 y GC dentro del marco de DFT conceptual (aceptores de electrones). Este resultado se puede explicar por la presencia de átomos de oxígeno y su alta electronegatividad.

Además de analizar la transferencia de electrones, en este trabajo se investigó la interacción entre las bases y los oligómeros. En la Tabla 4 se reportan las longitudes del sistema y las energías de interacción (IE) calculadas de los oligómeros de Nylon 6 con el par de bases GC.

	Longitudes (nm)	IE (kcal/mol)
Nylon 1	0.9	-17.2
Nylon 2	1.7	-12.5
Nylon 3	2.4	-18.3

Tabla 4. Energías de interacción de los oligómeros de Nylon 6 (IE), Longitudes (nm).

En la Figura 10 se presentan las estructuras optimizadas de los oligómeros de Nylon 6 interaccionado con el par Guanina-Citosina (GC).

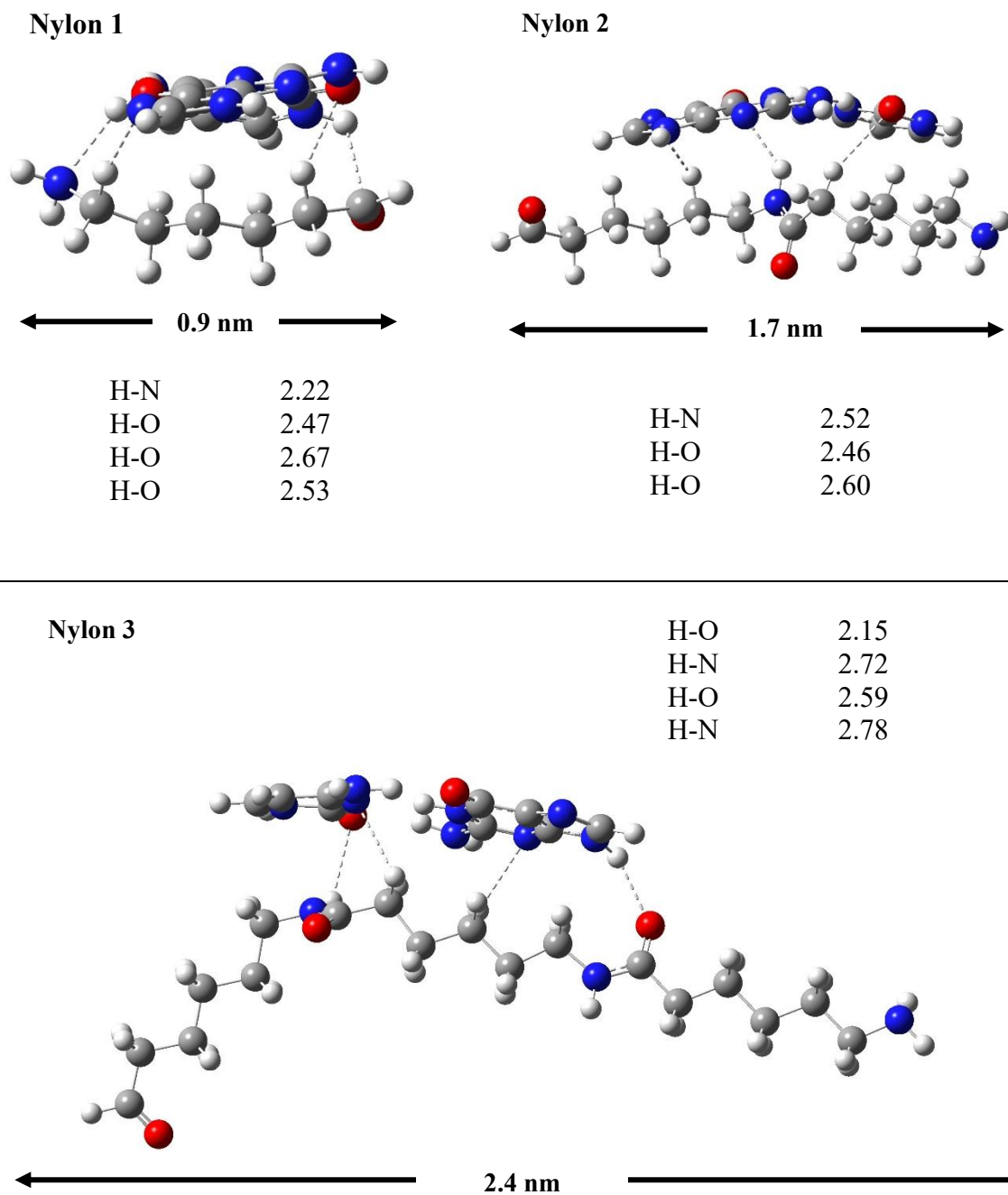


Figura 10. Geometrías optimizadas de los oligómeros de Nylon 6 en interacción con el par de bases GC. La longitud de las moléculas se indica en nm. Se reportan distancias de enlace en ángstroms (Å).

La energía de interacción es negativa cuando la interacción en el sistema es favorable. De acuerdo a los resultados de la Tabla 4, el Nylon 6 presenta estabilidad asociada a las energías negativas en los oligómeros, es decir, que hay una interacción energéticamente favorable. Esto se puede atribuir a la formación de puentes de hidrógeno y al acoplamiento estructural entre los grupos amida. Aunque el Nylon 6 se clasificó como un mal aceptor de electrones, sus energías de interacción con el par GC indican que se forman compuestos estables para todos los oligómeros (monómero, dímero y trímero). Esto puede indicar que la afinidad de Nylon 6 por el par GC no está gobernada por procesos de transferencia de carga, sino por acoplamientos estructurales. El monómero y el trímero presentan cuatro interacciones de puente de hidrógeno con el par de bases, ambos se ubican frente al segmento alifático y la formación de puentes de hidrógeno se localiza en los extremos, en cambio, en el dímero la zona de interacción con GC se encuentra directamente frente a la amida, solo forma tres puentes de hidrógeno y son un poco más débiles, esto puede explicar la disminución en la energía de interacción.

En la Figura 11 se presentan las estructuras optimizadas de los oligómeros de PBAT interaccionado con el par Guanina-Citosina.

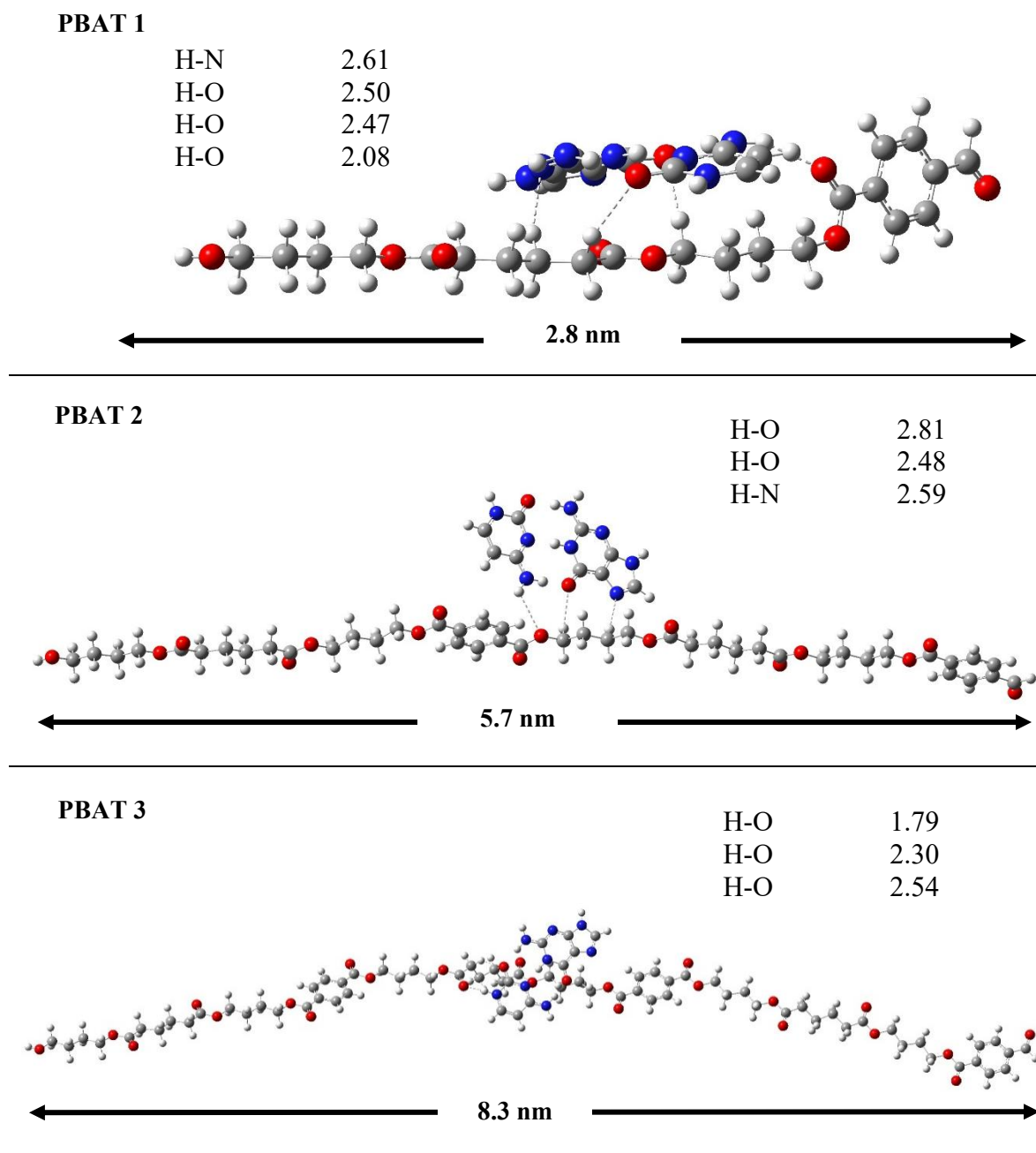


Figura 11. Geometrías optimizadas de los oligómeros de PBAT en interacción con el par de bases GC. La longitud de las moléculas se indica en nm. Se reportan distancias de enlace en ángstroms (Å).

En la Tabla 5 se presentan las longitudes del sistema y los valores de las energías de interacción (IE) de los oligómeros de PBAT con el par de bases GC. Tanto el monómero como el trímero presentan energías negativas, pero el dímero a diferencia del primer y tercer oligómero, tiene una energía de interacción positiva, que en principio conlleva a una interacción no favorable.

	Longitudes (nm)	EI (kcal/mol)
PBAT 1	2.8	-16.4
PBAT 2	5.7	16.2
PBAT 3	8.3	-3.3

Tabla 5. Energías de interacción (EI) de los oligómeros de PBAT. Se presentan también las longitudes (nm).

El PBAT estructuralmente está conformado por ácido adípico (AA), ácido tereftálico (TPA) y 1,4-butanodiol (BDO). En un estudio experimental previo se determinaron los productos de degradación del polímero por medio de fluorescencia y cromatografía líquida. Por fluorescencia se detectaron TBT (TPA – BDO – TPA) y TBTBT (TPA – BDO – TPA – BDO – TPA) y por cromatografía líquida la presencia de monómeros de BDO y AA, siendo TBT y BDO los más abundantes en los productos de degradación.⁵⁸ Anteriormente se analizó la interacción del par de bases GC con cada uno de los productos de degradación de PBAT, lo que indicó que BDO, AA y TBT tienen la capacidad de disociar al par de bases GC.⁶⁵ Estos datos muestran que estructuralmente no todos los segmentos de PBAT interaccionan favorablemente con el par GC, corroborando que la posición inicial al

momento de optimizar el sistema es crucial e influirá directamente en los resultados de las energías de interacción.

Podemos observar en la Figura 11 que, a excepción de los otros dos oligómeros, la estructura optimizada para el dímero no presenta apilamiento, sino una posición perpendicular a la cadena polimérica. En este caso GC interacciona con un segmento no favorable (los oxígenos en los carbonilos del par de bases se repelen con los oxígenos del tereftalato) del dímero de PBAT, lo que explica la energía de interacción positiva.

A pesar de que tanto el monómero como el trímero se encuentran inicialmente apilados con el segmento de AA y presentan energías de interacción negativas (favorables), hay una diferencia significativa entre ambas (-16.4 kcal/mol para el monómero y -3.3 kcal/mol para el trímero). Dado que el par GC tiene una longitud de 1.2 nm y el monómero 2.8 nm, resulta en un mayor porcentaje de superficie de contacto, además de presentar un ligero doblamiento cóncavo que favorece el acoplamiento donde los grupos funcionales presentes contribuyen a la estabilización. Por el contrario, la cadena del trímero de 8.3 nm de longitud supera drásticamente las dimensiones del par de bases, provocando que la mayor parte del oligómero quede sin interaccionar con GC, además de presentar doblamientos en el polímero. Esta deformación geométrica puede contrarrestar un poco la estabilidad del sistema, disminuyendo la energía de interacción total. En el monómero de PBAT, un único segmento del AA puede alinearse eficientemente con el plano del par GC en configuración apilada. En el trímero, la mayor extensión de

la cadena permite que el segmento central de AA interactúe con GC mientras los segmentos terminales se acomodan lateralmente de manera lineal.

Los grupos carbonilo presentes en la estructura del par GC pueden actuar como aceptores de puentes de hidrógeno y de carga electrónica, mientras que los grupos amida son donadores. Una de las preguntas centrales de este trabajo fue si existe una diferencia observable en la reactividad entre el polímero biodegradable (PBAT) y el no biodegradable (Nylon 6). Aunque el PBAT presenta un mayor poder electroceptor dentro del marco de la DFT conceptual, esto no se traduce directamente en una mayor estabilidad de interacción con el par GC debido a que influyen otros factores, en mayor o menor medida, en este caso el acomodo inicial. Por otra parte, el Nylon 6 está compuesto por grupos amida, el par de bases GC también tiene grupos amida, además de carbonilos, lo que generalmente les da una naturaleza química parecida, otorgándole estabilidad al acoplarse.

El carácter aceptor o donador de un sistema no determina directamente la estabilidad del complejo que formará, ya que esto no depende únicamente de la transferencia de carga, depende también de la compatibilidad geométrica y de la capacidad de los grupos funcionales en este caso del Nylon 6 y PBAT para establecer interacciones favorables con las bases.

La interpretación de estos resultados en términos de riesgo biológico requiere cuidado. El PBAT, como buen aceptor de electrones y buen oxidante, tiene la capacidad de robar electrones al par GC, lo que en un contexto biológico podría favorecer procesos de oxidación electrónica de modelos de bases nitrogenadas; sin embargo, esta hipótesis requiere validación mediante análisis de transferencia de

carga y estudios experimentales. Este tipo de proceso podría estar relacionado con la producción de daño oxidativo al ADN, análogo al generado por las distintas especies reactivas de oxígeno (ROS) y ha sido propuesto como interpretación para la posible toxicidad de micro- y nanoplásticos en investigaciones teóricas anteriores.²¹⁻²³ El Nylon 6, como buen donador y mal oxidante, no genera este tipo de déficit electrónico en las bases. Sin embargo, la mayor estabilidad de sus complejos con GC implica una interacción física más persistente con el material genético. En este sentido, ambos polímeros presentan modos de interacción, pero de naturaleza química distinta.

6. CONCLUSIONES

En la presente investigación se utilizó un modelo teórico para proponer una posible explicación a los efectos reportados en estudios experimentales sobre la presencia de microplásticos y nanoplásticos en ambientes naturales.

La disminución progresiva de la energía de ionización y el aumento de la afinidad electrónica en los oligómeros de los polímeros estudiados (PBAT y Nylon 6) sugieren que, en los modelos estudiados, la extensión de cadena incrementa la facilidad relativa de ionización y la capacidad electroaceptora.

Los oligómeros de PBAT se ubicaron en la región de buen aceptor y mal donador de electrones en el Mapa Donador – Aceptor, en tanto que los oligómeros de Nylon 6 se ubicaron en la zona opuesta, lo que refleja diferencias estructurales fundamentales entre ambos polímeros. La presencia de átomos de oxígeno en grupos carbonilo y segmentos aromáticos en el PBAT le confiere un carácter aceptor predominante, mientras que los grupos amida del Nylon 6, con sitios donadores de electrones y aceptores de puente de hidrógeno, pueden contribuir a su comportamiento electrónico y a su interacción con GC.

Las energías de interacción con el par de nucleobases Guanina – Citosina nos indica que la estabilidad de los sistemas no es directamente proporcional al carácter aceptor - donador del polímero, sino que también depende del complemento geométrico y la capacidad de los grupos funcionales para establecer interacciones favorables. El Nylon 6 formó complejos no covalentes más estables a través de puentes de hidrógeno y apilamiento parcial, mientras que el PBAT mostró un

comportamiento no monótono con el tamaño, donde el dímero presentó una geometría de equilibrio perpendicular y una energía de interacción positiva. Estas diferencias tienen implicaciones estructurales para la evaluación de la toxicidad: 1) el PBAT, como oxidante, puede inducir déficit electrónico en las bases del ADN de manera análoga a las ROS sugiriendo un posible mecanismo molecular asociado a oxidación de bases nitrogenadas; no obstante, no constituye evidencia directa de genotoxicidad, 2) El Nylon 6 interacciona preferentemente a través de puentes de hidrógeno y apilamiento sin modificar la estructura del par de bases, por lo que no se puede asociar directamente con un efecto genotóxico a partir de los descriptores calculados, sin embargo, la interacción más fuerte y estable de los oligómeros con el par GC puede sugerir efectos de inhibición o podrían motivar estudios posteriores sobre posibles interferencias con biomoléculas; sin embargo, esta tesis no evalúa directamente procesos de replicación o transcripción.

La presencia de grados de libertad dificultó el estudio por DFT para este caso, el cual procura dar una explicación preliminar a los efectos reportados en investigaciones experimentales, proponiendo un punto de partida. No obstante, no descartamos que a futuro es necesario e importante considerar sistemas más complejos para tener una respuesta más completa de las interacciones entre los objetos de estudio.

La estructura de doble hélice del ADN es compleja a comparación del modelo simple del par de bases GC en interacción con los micro- y nanoplásticos propuestos, el cual no representa directamente el proceso de replicación del ADN, pero es importante considerar esta posible interacción desde un punto de vista teórico, para

entender la reactividad, dar explicación a los resultados de investigaciones experimentales anteriores y adquirir mayor información sobre los posibles efectos tóxicos de los sistemas analizados.

Los resultados de este trabajo se publicaron en los siguientes artículos:

Martínez, A., & Salvador-García, D. (2026). The Controversy Surrounding the Toxicity of Biodegradable Plastics: PBAT as a Case Study. *Journal Of The Mexican Chemical Society*, e2411. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v70i1.2411>

Martínez, A., Perez-Sanchez, E., Caballero, A., Ramírez, R., Quevedo, E., & Salvador-García, D. (2024). PBAT is biodegradable but what about the toxicity of its biodegradation products? *Journal of Molecular Modeling*, 30(8), 273. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06066-0>

7. PERSPECTIVAS A FUTURO

El estudio de micro- y nanoplásticos por medio de parámetros de reactividad nos ha permitido de manera eficiente cuantificar la capacidad de aceptar y donar electrones, y posterior a esto, proponer su potencial oxidativo.

En trabajos futuros se puede incorporar un modelo de solvatación para simular el entorno celular, y evaluar cómo compiten las moléculas de agua en formar enlaces de hidrógeno con Nylon 6 o PBAT.

En el actual estudio se propuso un modelo simple como punto de partida, lo cual es muy bueno para evaluar la reactividad electrónica global. Sin embargo, en el ADN real, las bases están confinadas dentro de una estructura de doble hélice con un esqueleto de fosfato, por lo que se podría aumentar la complejidad del ADN o incluir sistemas biológicos interactuantes. Dado que el costo computacional de DFT sería exagerado para un sistema tan grande, la alternativa es utilizar métodos de Dinámica Molecular.

También es importante evaluar de manera más extensa la cinética de las reacciones involucradas en los procesos de oxidación. Mientras que los perfiles energéticos iniciales ofrecen información valiosa sobre la estabilidad de los complejos, el análisis cinético permitirá mapear los caminos de reacción óptimos.

La toxicidad de micro- y nanoplásticos no está finalmente determinada ni entendida, por lo que es importante continuar investigándola dados los riesgos que representan para el ser humano y para la biodiversidad.

8. REFERENCIAS

- (1) Okada, M. Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27 (1), 87–133. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00039-9).
- (2) Sharma, P.; Vidyarthi, V. K. Impact of Microplastic Intake via Poultry Products: Environmental Toxicity and Human Health. *Journal of Hazardous Materials Advances* **2024**, 14, 100426. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100426>.
- (3) Haque, F.; Fan, C. Fate and Impacts of Microplastics in the Environment: Hydrosphere, Pedosphere, and Atmosphere. *Environments* **2023**, 10 (5), 70. <https://doi.org/10.3390/environments10050070>.
- (4) Zarus, G. M.; Muianga, C.; Hunter, C. M.; Pappas, R. S. A Review of Data for Quantifying Human Exposures to Micro and Nanoplastics and Potential Health Risks. *Science of The Total Environment* **2021**, 756, 144010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144010>.
- (5) Das, A.; Ray, S. K.; Mohanty, M.; Mohanty, J.; Dey, S.; Das, A. P. Ecotoxicity of Microplastic Wastes and Their Sustainable Management: A Review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **2024**, 6, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2024.05.003>.
- (6) Kumar, R.; Manna, C.; Padha, S.; Verma, A.; Sharma, P.; Dhar, A.; Ghosh, A.; Bhattacharya, P. Micro(Nano)Plastics Pollution and Human Health: How Plastics Can Induce Carcinogenesis to Humans? *Chemosphere* **2022**, 298, 134267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134267>.
- (7) Yang, N. J.; Hinner, M. J. Getting Across the Cell Membrane: An Overview for Small Molecules, Peptides, and Proteins. In *Site-Specific Protein Labeling*; Gautier, A., Hinner, M. J., Eds.; Methods in Molecular Biology; Springer New York: New York, NY, 2015; Vol. 1266, pp 29–53. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2272-7_3.
- (8) Dintcheva, N. T. Overview of Polymers and Biopolymers Degradation and Stabilization towards Sustainability and Materials Circularity. *Polymer* **2024**, 306, 127136. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127136>.
- (9) Peng, W.; Nie, R.; Lü, F.; Zhang, H.; He, P. Biodegradability of PBAT/PLA Coated Paper and Bioplastic Bags under Anaerobic Digestion. *Waste Management* **2024**, 174, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.037>.
- (10) *Polybutylene Adipate Terephthalate Market Size, Share & Industry Analysis, By Application (Packaging, Consumer Goods, Agriculture & Horticulture, Coatings & Adhesives, and Others) and Regional Forecast, 2026-2034*; Plastics Polymers & Resins; FBI109772; Fortune Business Insights, 2025; p 180. <https://www.fortunebusinessinsights.com/polybutylene-adipate-terephthalate-market-109772>.
- (11) Yamamoto, S.; Ohnishi, E.; Sato, H.; Hoshina, H.; Ishikawa, D.; Ozaki, Y. Low-Frequency Vibrational Modes of Nylon 6 Studied by Using Infrared and Raman Spectroscopies and Density

Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (25), 5368–5376. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04347>.

(12) *Nylon Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Nylon 6 {Resin & Fiber}, Nylon 6,6 {Resin & Fiber}), By Application (Automotive, Electrical & Electronics, Appliances, Film & Coating, Wire & Cables, Consumer, Industrial & Machinery, and Others), and Regional Forecast, 2026-2034; Plastics Polymers & Resins; FBI102007; Fortune Business Insights, 2025; p 185. <https://www.fortunebusinessinsights.com/nylon-market-102007>.*

(13) Cadenas, E. Oxidative Stress and Formation of Excited Species. In *Oxidative Stress*; Elsevier, 1985; pp 311–330. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-642760-8.50017-X>.

(14) Sun, Q.; Lei, X.; Yang, X. The Crosstalk between Non-Coding RNAs and Oxidative Stress in Cancer Progression. *Genes & Diseases* **2024**, 101286. <https://doi.org/10.1016/j.gendis.2024.101286>.

(15) Sánchez, A.; Vélez, D.; Devesa, V. Processes Influencing the Toxicity of Microplastics Ingested through the Diet. *Food Chemistry* **2024**, *456*, 139947. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139947>.

(16) Bhunia, K.; Sablani, S. S.; Tang, J.; Rasco, B. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. *Comp Rev Food Sci Food Safe* **2013**, *12* (5), 523–545. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>.

(17) Lee, Y.; Cho, J.; Sohn, J.; Kim, C. Health Effects of Microplastic Exposures: Current Issues and Perspectives in South Korea. *Yonsei Med J* **2023**, *64* (5), 301. <https://doi.org/10.3349/ymj.2023.0048>.

(18) Wain-Hobson, S. The Third Bond. *Nature* **2006**, *439* (7076), 539–539. <https://doi.org/10.1038/439539a>.

(19) Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. Electrodonating and Electroaccepting Powers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (10), 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>.

(20) Gázquez, J. L. Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. *Journal of the Mexican Chemical Society* **2008**, *52* (1). <https://doi.org/https://doi.org/10.29356/jmcs.v52i1.1040>.

(21) Martínez, A.; Barbosa, A. Chemical Reactivity Theory to Analyze Possible Toxicity of Microplastics: Polyethylene and Polyester as Examples. *PLoS ONE* **2024**, *19* (3), e0285515. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0285515>.

(22) Martínez, A.; Perez-Sanchez, E.; Caballero, A.; Ramírez, R.; Quevedo, E.; Salvador-García, D. PBAT Is Biodegradable but What about the Toxicity of Its Biodegradation Products? *J Mol Model* **2024**, *30* (8), 273. <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06066-0>.

(23) Quevedo, E.; Perez-Sanchez, E.; Caballero, A.; Martínez, A. Vinyl Chloride Oligomers: On the Road to Understand the Potential Toxicity of PVC Nanoplastics. *PLoS One* **2026**, *21* (1), e0339850. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0339850>.

- (24) Perez-Sanchez, E.; Martínez, A. Interaction of Nanoplastics with Metronidazole and Ciprofloxacin: The Trojan Horse Effect. *PLoS One* **2025**, *20* (8), e0330708. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0330708>.
- (25) Riaz, U.; Singh, N.; Banoo, S. Theoretical Studies of Conducting Polymers: A Mini Review. *New J. Chem.* **2022**, *46* (11), 4954–4973. <https://doi.org/10.1039/D1NJ05352C>.
- (26) Mishra, S.; Swain, S.; Sahoo, M.; Mishra, S.; Das, A. P. Microbial Colonization and Degradation of Microplastics in Aquatic Ecosystem: A Review. *Geomicrobiology Journal* **2022**, *39* (3–5), 259–269. <https://doi.org/10.1080/01490451.2021.1983670>.
- (27) Mishra, S.; Das, A. P. Treatment of the Wastewater Polluted with Synthetic Microfiber Released from Washing Machine. In *Recent Developments in Sustainable Infrastructure (ICRDSI-2020)—GEO-TRA-ENV-WRM*; Das, B. B., Hettiarachchi, H., Sahu, P. K., Nanda, S., Eds.; Lecture Notes in Civil Engineering; Springer Singapore: Singapore, 2022; Vol. 207, pp 109–117. https://doi.org/10.1007/978-981-16-7509-6_9.
- (28) Kyaw, B. M.; Champakalakshmi, R.; Sakharkar, M. K.; Lim, C. S.; Sakharkar, K. R. Biodegradation of Low Density Polythene (LDPE) by Pseudomonas Species. *Indian J Microbiol* **2012**, *52* (3), 411–419. <https://doi.org/10.1007/s12088-012-0250-6>.
- (29) Das, A. P.; Ghosh, S. Role of Microorganisms in Extenuation of Mining and Industrial Wastes. *Geomicrobiology Journal* **2022**, *39* (3–5), 173–175. <https://doi.org/10.1080/01490451.2022.2038953>.
- (30) Xie, M.; Cai, K.; Zhang, J.; Tu, S.; Feng, J. Preparation of PBAT Microplastics and Their Potential Toxicity to Zebrafish Embryos and Juveniles. *Aquatic Toxicology* **2024**, *275*, 107065. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2024.107065>.
- (31) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second edition.; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.
- (32) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; The international series of monographs on chemistry; Oxford university press Clarendon press: New York Oxford, 1989.
- (33) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (34) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (35) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 1st ed.; New York Academy of Sciences Series; John Wiley & Sons, Incorporated: Newark, 2017.
- (36) Graphene Nano-Flakes on Cu Low-Index Surfaces by Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulations. In *Frontiers of Nanoscience*; Elsevier, 2020; Vol. 17, pp 141–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821495-4.00009-9>.
- (37) Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, *81* (3), 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.

- (38) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (21), 2810–2817. <https://doi.org/10.1021/jz201170d>.
- (39) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Account* **2008**, *120* (1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- (40) Hohenstein, E.; Chill, S.; Sherrill, D. Assessment of the Performance of the M05–2X and M06–2X Exchange–Correlation Functionals for Noncovalent Interactions in Biomolecules.
- (41) Geerlings, P.; Chamorro, E.; Chattaraj, P. K.; De Proft, F.; Gázquez, J. L.; Liu, S.; Morell, C.; Toro-Labbé, A.; Vela, A.; Ayers, P. Conceptual Density Functional Theory: Status, Prospects, Issues. *Theor Chem Acc* **2020**, *139* (2), 36. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2546-7>.
- (42) Pucci, R.; Angilella, G. G. N. Density Functional Theory, Chemical Reactivity, and the Fukui Functions. *Found Chem* **2022**, *24* (1), 59–71. <https://doi.org/10.1007/s10698-022-09416-z>.
- (43) Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (6), 2065–2091. <https://doi.org/10.1021/cr040109f>.
- (44) Geerlings, P. From Density Functional Theory to Conceptual Density Functional Theory and Biosystems. *Pharmaceuticals* **2022**, *15* (9), 1112. <https://doi.org/10.3390/ph15091112>.
- (45) Martínez, A.; Rodríguez-Gironés, M. A.; Barbosa, A.; Costas, M. Donator Acceptor Map for Carotenoids, Melatonin and Vitamins. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (38), 9037–9042. <https://doi.org/10.1021/jp803218e>.
- (46) Suramitr, S.; Meeto, W.; Wolschann, P.; Hannongbua, S. Understanding on Absorption and Fluorescence Electronic Transitions of Carbazole-Based Conducting Polymers: TD-DFT Approaches. *Theor Chem Acc* **2010**, *125* (1–2), 35–44. <https://doi.org/10.1007/s00214-009-0655-4>.
- (47) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed-Shell Atoms and Hydrides of the First-Row Elements. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (4), 2193–2218. <https://doi.org/10.1063/1.455064>.
- (48) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and the Total Energies of the First-Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94* (9), 6081–6090. <https://doi.org/10.1063/1.460447>.
- (49) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview and Extensive Assessment of 200 Density Functionals. *Molecular Physics* **2017**, *115* (19), 2315–2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>.
- (50) Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R. Kinetics of Radical-molecule Reactions in Aqueous Solution: A Benchmark Study of the Performance of Density Functional Methods. *J Comput Chem* **2014**, *35* (28), 2019–2026. <https://doi.org/10.1002/jcc.23715>.

- (51) Hynes, C. G.; Morra, E.; Walsh, P.; Buchanan, F. Degradation of Biomaterials. In *Tissue Engineering*; Elsevier, 2023; pp 213–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824459-3.00032-9>.
- (52) Moharir, R. V.; Kumar, S. Challenges Associated with Plastic Waste Disposal and Allied Microbial Routes for Its Effective Degradation: A Comprehensive Review. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *208*, 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059>.
- (53) Speight, J. G. Monomers, Polymers, and Plastics. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*; Elsevier, 2020; pp 597–649. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809923-0.00014-X>.
- (54) Samir, A.; Ashour, F. H.; Hakim, A. A. A.; Bassyouni, M. Recent Advances in Biodegradable Polymers for Sustainable Applications. *npj Mater Degrad* **2022**, *6* (1), 68. <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7>.
- (55) D20 Committee. Specification for Labeling of Plastics Designed to Be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. <https://doi.org/10.1520/D6400-21>.
- (56) Technical Committee : ISO/TC 61/SC 14. ISO 14855 - Determination of the Ultimate Aerobic Biodegradability of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions — Method by Analysis of Evolved Carbon Dioxide. <https://www.iso.org/standard/57902.html>.
- (57) European Committee for Standardization. EN 13432 - Packaging. Requirements for Packaging Recoverable through Composting and Biodegradation. Test Scheme and Evaluation Criteria for the Final Acceptance of Packaging.
- (58) Liu, T.-Y.; Zhen, Z.-C.; Zang, X.-L.; Xu, P.-Y.; Wang, G.-X.; Lu, B.; Li, F.; Wang, P.-L.; Huang, D.; Ji, J.-H. Fluorescence Tracing the Degradation Process of Biodegradable PBAT: Visualization and High Sensitivity. *Journal of Hazardous Materials* **2023**, *454*, 131572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131572>.
- (59) *Nylon Fiber Market Size and Share | Industry Report, 2030*; Market Analysis Report; GVR-4-68040-518-4; Grand View Research; p 101. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nylon-fiber-market-report>.
- (60) *Tamaño, Participación y Tendencias Del Mercado Del Nailon | Previsión de Crecimiento [2034]*; FBI102007; Fortune Business Insights, 2025; p 185. <https://www.fortunebusinessinsights.com/es/nylon-market-102007>.
- (61) Li, Y.; Goddard, W. A. Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8440–8455. <https://doi.org/10.1021/ma020815n>.
- (62) An, Y.; Kajiwarra, T.; Padermshoke, A.; Van Nguyen, T.; Feng, S.; Mokudai, H.; Masaki, T.; Takigawa, M.; Van Nguyen, T.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Takahara, A. Environmental Degradation of Nylon, Poly(Ethylene Terephthalate) (PET), and Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) Fishing Line Fibers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5* (6), 4427–4436. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00552>.
- (63) Sudhakar, M.; Priyadarshini, C.; Doble, M.; Sriyutha Murthy, P.; Venkatesan, R. Marine Bacteria Mediated Degradation of Nylon 66 and 6. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2007**, *60* (3), 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.02.002>.

- (64) Friedrich, J.; Zalar, P.; Mohorčič, M.; Klun, U.; Kržan, A. Ability of Fungi to Degrade Synthetic Polymer Nylon-6. *Chemosphere* **2007**, *67* (10), 2089–2095. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.038>.
- (65) Martínez, A.; Salvador-García, D. The Controversy Surrounding the Toxicity of Biodegradable Plastics: PBAT as a Case Study. *J. Mex. Chem. Soc.* **2026**, e2411. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v70i1.2411>.