



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Proceso foto-Fenton como una alternativa  
en la degradación de microplásticos de  
poliamida presentes en aguas residuales  
textiles**

TESIS DOCTORAL

**Edgar Marcelino Pérez**

Directores:

**María Luísa Marín García**

**María Ángeles Bonet Aracil**

**Rafael Vicente Candela**

**Francisco Bosca Mayans**

Noviembre 2022

*Los científicos pueden plantear los problemas que afectan al medio ambiente con base en la evidencia disponible, pero su solución no es responsabilidad de los científicos, es de toda la sociedad*

Mario Molina



## **AGRADECIMIENTOS**

Esta Tesis Doctoral no es trabajo de una sola persona pues no hubiera sido posible sin el apoyo de muchas personas. Por lo que en estas líneas me gustaría expresar mi gratitud a todas y cada una de ellas.

En primer lugar, mi más profundo agradecimiento a mis cuatro directores, los doctores Rafael Vicente Candela, María Ángeles Bonet Aracil, María Luisa Marín García y Francisco Bosca Mayans. Fue un placer haber trabajado con ustedes. Les agradezco profundamente los consejos, apoyo y conocimientos transmitidos a lo largo de este camino de poco más de 3 años. Además de ser excelentes profesionales, son también personas excepcionales.

Agradezco al Universidad Politécnica de Valencia por brindar el ambiente para desarrollar el presente trabajo. Asimismo, en particular, quiero expresar mi gratitud a las distintas personas que pertenecen a esta institución y que me han brindado el apoyo en distintas actividades: Ana Amat, Lucas Santos-Juanes, Paula García-Negueroles, Sara García-Ballesteros, Iván Sciscenko, Margarita Mora, Rosa Vercher, Alicia Domenech y Manuel Zamorano.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para realizar este trabajo a través de la beca de estudios doctorales.

Quiero agradecer especialmente a mi familia; todo lo que soy, todas las pequeñas y grandes metas no serían posibles sin su apoyo, su comprensión, todas sus enseñanzas, su compañía, su felicidad y sobre todo ese inmenso amor que me han brindado incondicionalmente en cada uno de mis pasos. Gracias a mis padres Roberta Pérez Hernández y Gabriel Marcelino Ayala que han sido mi inspiración y ejemplo en la vida, a mi abuela Antonia por todo su amor, a mis hermanos Erika y Gabriel que siempre me han apoyado, aconsejado y hecho reír aún a la distancia.



## RESUMEN

La alta escasez de agua y el constante incremento en la industrialización ha propiciado el deterioro de las reservas de agua como consecuencia de la excesiva generación y liberación de desechos contaminantes. Actualmente, se han reportado una gran variedad de contaminantes de diferente naturaleza, entre ellos se pueden mencionar los microplásticos (MPs) que han sido detectados en agua potable e incluso en animales para la ingesta humana lo cual puede acarrear graves problemas de salud. Cabe mencionar que uno de los mayores problemas a nivel medioambiental de los MPs radica en su alta estabilidad, ya que los métodos habituales utilizados para la eliminación de contaminantes no ejercen efecto.

En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han surgido como una alternativa a la eliminación de contaminantes de difícil degradación, debido a la generación principalmente de radicales hidroxilo que tienen un elevado potencial de oxidación y son muy poco selectivos. En este trabajo nos hemos centrado en el uso del proceso foto-Fenton, con sales de hierro y peróxido de hidrógeno e utilizando la luz solar como fuente de radiación, para llevar a cabo la degradación de MPs, específicamente la poliamida 6,6 (PA66), a pesar de que este polímero no es propiamente un plástico, la literatura lo considera dentro de ellos debido a su importancia como contaminante.

A partir de PA66 obtenida de la industria textil, se evaluó el proceso de degradación con distintas técnicas y métodos analíticos destacando entre ellos la microscopía FESEM y la espectroscopía TF-IR. Se realizaron estudios en simulador solar en condiciones habituales de trabajo de procesos foto-Fenton (5 mg/L de Fe, 10 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH = 2.8) y qué efectos podían producir tanto el tiempo de radiación como la presencia de una matriz natural como la salinidad en las aguas de tratamiento. Además, se realizaron estudios para confirmar que el proceso de degradación de la PA66 observado (numerosas imperfecciones aparecieron en la superficie del microplástico) era debido a la acción tanto del radical hidroxilo como del radical superóxido utilizando secuestrantes de ambos y comparando los procesos.

Posteriormente se evaluó la degradación de la PA66 a nivel planta piloto utilizando dos diferentes fuentes de irradiación: LED vis y LED vis + solar realizando para ello,

un estudio previo de diseño de experimentos tipo Doehlert para minimizar recursos y residuos y obtener las óptimas condiciones de tratamiento de la PA66 y, con base a estas condiciones se comparó la degradación de 4 diferentes MPs: PA66, poliamida 6 (PA6), aramida y poliéster (PES). Por último, se estudió la degradación de la PA66 bajo estas mismas condiciones en un periodo de 100 h.

Los estudios de estabilidad mostraron que la PA66 no presenta fotólisis ni hidrólisis y los ensayos de degradación mediante el proceso foto-Fenton en un periodo de 7 h mostraron la formación de defectos sobre la superficie de la PA66 y disminución de grupos funcionales de acuerdo microscopia FESEM y FTIR, asimismo, el MP mostró cambios en su punto de fusión a diferentes tiempos de tratamiento como consecuencia de la rotura de las cadenas del polímero. Este mismo efecto se observó en un tiempo de degradación de 100 h de la PA66 con un aumento en el número y diámetro de defectos formados.

La adición de NaCl a 30 g/L (alta salinidad) provocó una disminución en el daño generado debido a la reacción de los radicales hidroxilo y formación de especies reactivas con menor potencial de oxidación. La adición de 2-propanol y p-benzoquinona como atrapadores del radical hidroxilo y anión superóxido corroboraron esta suposición.

La PA66 tratada en planta piloto mediante el uso de radiación LED vis + solar presentó un mayor grado de degradación en comparación con la tratada únicamente con radiación LED vis (incremento de 90 veces más el área superficial específica de la PA66 tratada con respecto a la PA66 sin tratamiento).

La evaluación de la degradación de los 4 MPs mostró que el PES y la aramida no son degradables en estas condiciones y la PA6 presentó una menor degradación que la PA66.

## RESUM

L'alta escassetat d'aigua i el constant increment en la industrialització ha propiciat la deterioració dels cossos d'aigua a conseqüència de l'excessiva generació i alliberament de deixalles contaminants. Actualment, s'han reportat una gran varietat de contaminants de diferent naturalesa, entre ells es poden esmentar els microplàstics (MPs) que han sigut detectats en aigua potable i fins i tot en animals per a la ingesta humana la qual cosa pot implicar greus problemes de salut. Cal esmentar que un dels majors problemes a nivell mediambiental dels MPs radica en la seua alta estabilitat, ja que els mètodes habituals utilitzats per a l'eliminació de contaminants no exerceixen cap efecte.

En aquest sentit, els Processos d'Oxidació Avançada (POAs) han sorgit com una alternativa a l'eliminació de contaminants de difícil degradació, a causa de la generació principalment de radicals hidroxil que tenen un elevat potencial d'oxidació i són molt poc selectius. En aquest treball ens hem centrat en l'ús del procés foto-Fenton, amb sals de ferro i peròxid d'hidrogen e utilitzant la llum solar com a font de radiació, per a dur a terme la degradació de MPs, específicament la poliamida 6,6 (PA66).

A partir de PA66 obtinguda de la indústria tèxtil, es va avaluar el procés de degradació amb diferents tècniques i mètodes analítics destacant entre ells la microscòpia FESEM i la espectroscopía FT-IR. Es van realitzar estudis en simulador solar en condicions habituals de treball de processos foto-Fenton (5 mg/L de Fe, 10 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i pH = 2.8) i quins efectes podien produir tant el temps de radiació com la presència d'una matriu natural com la salinitat en les aigües de tractament. A més, es van realitzar estudis per a confirmar que el procés de degradació de la PA66 observat (nombroses imperfeccions van aparèixer en la superfície del microplàstic) era degut a l'acció tant del radical hidroxil com del radical superòxid utilitzant segrestants de tots dos i comparant els processos.

Posteriorment es va avaluar la degradació de la PA66 a nivell planta pilot utilitzant dues diferents fonts d'irradiació: LED-vis i LED-vis + solar realitzant per a això, un estudi previ de disseny d'experiments tipus Doehlert per a minimitzar recursos i residus i obtenir les òptimes condicions de tractament de la PA66 i, amb base a

aquestes condicions es va comparar la degradació de 4 diferents MPs (PA66, PA6, Aramida i PES). Finalment, es va estudiar la degradació de la PA66 sota aquestes mateixes condicions en un període de 100 h.

Els estudis d'estabilitat van mostrar que la PA66 no presenta fotòlisi ni hidròlisi i els assajos de degradació mitjançant el procés foto-Fenton en un període de 7 h van mostrar la formació de defectes sobre la superfície de la PA66 i disminució de grups funcionals d'acord microscòpia FESEM i FT-IR, així mateix, el MP va mostrar canvis al punt de fusió a diferents temps de tractament a conseqüència del trencament de les cadenes del polímer. Aquest mateix efecte es va observar en un temps de degradació de 100 h de la PA66 amb un augment en el nombre de defectes formats i diàmetre dels defectes.

L'addició de NaCl a 30 g/L (alta salinitat) va provocar una disminució en el mal generat a causa del secuestrament dels radicals hidroxil i formació d'espècies reactives amb menor potencial d'oxidació. L'addició de 2-propanol i p-benzoquinona com atrapadores del radical hidroxil i anió superòxid van corroborar aquesta suposició.

La PA66 tractada en planta pilot mitjançant l'ús de radiació LED-vis + solar va presentar un major grau de degradació en comparació amb la tractada únicament amb radiació LED-vis (increment de 90 vegades més l'àrea superficial específica de la PA66 tractada respecte a la PA66 sense tractament).

L'avaluació de la degradació dels 4 MPs va mostrar que el PES i la aramida no són degradables en aquestes condicions i la PA6 va presentar una menor degradació que la PA66.

## **ABSTRACT**

The high scarcity of water and the constant increase in industrialization has led to the deterioration of water bodies as a consequence of the excessive generation and release of pollutant wastes. Currently, a great variety of pollutants of different nature have been reported, among them we can mention microplastics (MPs) that have been detected in drinking water and even in animals for human consumption, which can cause serious health problems. It is worth mentioning that one of the biggest environmental problems of MPs lies in their high stability, since the usual methods used for the elimination of contaminants have no effect.

In this sense, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have emerged as an alternative for the removal of pollutants that are difficult to degrade, mainly due to the generation of hydroxyl radicals that have a high oxidation potential and are not very selective. In this work we have focused on the use of the photo-Fenton process, with iron salts and hydrogen peroxide and using sunlight as a source of radiation, to carry out the degradation of PMs, specifically polyamide 6,6 (PA66), despite that this polymer is not a plastic, literature considers it among them due to its importance as a pollutant.

Using PA66 obtained from the textile industry, the degradation process was evaluated with different techniques and analytical methods, among them FESEM microscopy and TF-IR spectroscopy. Studies were carried out in a solar simulator under usual working conditions of photo-Fenton processes (5 mg/L Fe, 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pH = 2.8) and it was studied the effect by the radiation time and the presence of a natural matrix such as salinity in the treatment water. In addition, studies were conducted to confirm that the PA66 degradation process observed (numerous imperfections appeared on the surface of the microplastic) was due to the action of both oxygen species (hydroxyl radical and the superoxide radical) by using scavengers of both and comparing the processes.

Subsequently, PA66 degradation was evaluated at pilot plant level using two different irradiation sources: LED vis and LED vis + solar, a previous study of Doehlert type design of experiments to minimize resources and waste and obtain

the optimal conditions for PA66 treatment and, based on these conditions the degradation of 4 different MPs: PA66, polyamide 6 (PA6), aramid and polyethylene (PES) was compared. Finally, the degradation of PA66 under these same conditions was studied over a period of 100 h.

The stability studies showed that PA66 does not present photolysis or hydrolysis and the degradation tests by the photo-Fenton process in a period of 7 h showed the formation of defects on the surface of PA66 and decrease of functional groups according to FESEM and FTIR microscopy, also, the MP showed changes in its melting point at different treatment time as a result of the breaking of the polymer chains. This same effect was observed at a degradation time of 100 h of PA66 with an increase in the number of defects formed and in their diameters.

The addition of NaCl at 30 g/L (high salinity) caused a decrease in the damage generated due to the reaction of hydroxyl radicals and formation of reactive species with lower oxidation potential. The addition of 2-propanol and *p*-benzoquinone as hydroxyl radical and superoxide anion scavengers corroborated this assumption.

PA66 treated in pilot plant using LED vis + solar irradiation showed a higher degree of degradation compared to PA66 treated only with LED vis irradiation (90-fold increase in the specific surface area of treated PA66 with respect to untreated PA66).

The evaluation of the degradation of the 4 MPs showed that PES and aramid are not degradable under these conditions and PA6 presented a lower degradation than PA66.

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>AGRADECIMIENTOS.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.- INTRODUCCIÓN .....</b>   | <b>22</b> |
| 1.1. El agua: elemento esencial para la vida .....                                  | 24        |
| 1.2. Fuentes de contaminación en el medio acuoso.....                               | 27        |
| 1.3. Polímeros en la industria textil.....  | 30        |
| 1.4. Microplásticos: origen y efectos tóxicos.....                                  | 39        |
| 1.6. Sistemas convencionales de eliminación de microplásticos.....                  | 50        |
| 1.7. Tratamientos de Oxidación Avanzada .....                                       | 53        |
| 1.8. Proceso Fenton y Foto-Fenton.....  | 59        |
| <b>2.- OBJETIVOS .....</b>  | <b>66</b> |
| <b>3.- REACTIVOS E INSTRUMENTAL.....</b>  | <b>69</b> |
| 3.1. Microplásticos y reactivos .....   | 71        |
| 3.2. Técnicas espectroscópicas de análisis utilizadas .....                         | 72        |
| 3.3. Técnicas microscópicas y calorimétricas utilizadas .....                       | 73        |
| 3.4. Otras técnicas de análisis de control.....                                     | 75        |
| <b>4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>   | <b>85</b> |
| 4.1. Condiciones de ensayo experimental .....                                       | 87        |
| 4.2. Plantas piloto y equipos de fotodegradación .....                              | 88        |
| 4.3. Estabilidad de la PA66.....  | 90        |
| <b>5.- RESULTADOS y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>95</b> |
| 5.1. Degradación de la PA66 con un proceso foto-Fenton a escala<br>laboratorio..... | 96        |
| 5.1.1. Degradación de PA66: Efecto del tiempo de radiación.....                     | 107       |
| 5.1.2. Degradación de PA66: Efecto de la salinidad.....                             | 112       |

|  |     |
|--|-----|
| 5.1.3. Degradación de PA66: Efecto de la adición de atrapadores de radicales.....                                    | 117 |
| 5.2. Degradación de PA66 con un proceso foto-Fenton en planta piloto .   | 120 |
| 5.2.1. Optimización del proceso de degradación de PA66 para planta piloto: Diseño de experimentos tipo Doehlert..... | 120 |
| 5.2.2. Resultados de la degradación de PA66 en planta piloto .....   | 126 |
| 5.3. Comparación en la degradación de diferentes MPs con un proceso foto-Fenton.....                                 | 133 |
| 5.3.1. Degradación de la PA66 con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas .....                           | 135 |
| 5.3.2. Degradación de la PA6 con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas .....                            | 137 |
| 5.3.3. Degradación de la Aramida con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas .....                        | 140 |
| 5.3.4. Degradación del Poliéster (PES) con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas .....                  | 143 |
| 5.4. Degradación de PA66 con un proceso foto-Fenton en condiciones óptimas y tiempos de irradiación elevados .....   | 147 |
| 6.- CONCLUSIONES .....   | 151 |
| 7.- PERSPECTIVAS .....   | 157 |
| 8.- BIBLIOGRAFÍA .....   | 160 |

# ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Distribución del agua en el mundo.....  | 24 |
| <b>Figura 2.</b> Escasez física y económica del agua en el mundo.....  | 26 |
| <b>Figura 3.</b> Fórmula estructural de algunos polímeros naturales: celulosa (izq) y caucho (dcha). .....   | 30 |
| <b>Figura 4.</b> Producción mundial de plásticos desde 1950 a 2019. ....   | 33 |
| <b>Figura 5.</b> Fuentes, formación y transporte de los mps en el medio ambiente .....   | 40 |
| <b>Figura 6.</b> Estadísticas de publicaciones relacionadas a microplásticos desde 2010 a 2021 mediante búsqueda en la web of science (acceso el 24 de octubre de 2021). ..... | 42 |
| <b>Figura 7.</b> Reacción general de síntesis de una poliamida (r1 y r2 representan cadenas alifáticas o aromáticas). .....  | 45 |
| <b>Figura 8.</b> Enlaces de hidrogeno de la a) pa66 en conformación total anti y b) Kevlar. ....   | 49 |
| <b>Figura 9.</b> Influencia de las etapas de la ptar en la retención de mps .....  | 50 |
| <b>Figura 10.</b> Clasificación de los poas basado en el mecanismo para la generación de radicales hidroxilo. ....   | 57 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro de radiación electromagnética .....   | 58 |
| <b>Figura 12.</b> Espectro de irradiación solar fuera de la atmosfera y a nivel del mar. ....  | 59 |
| <b>Figura 13.</b> Especiación del hierro a diferentes valores de pH. ....  | 61 |
| <b>Figura 14.</b> Espectrofotómetro UV-VIS. ....   | 73 |
| <b>Figura 15.</b> Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 1. ....   | 74 |
| <b>Figura 16.</b> Microscopio Electrónico Barrido de Emisión de Campo.....   | 75 |
| <b>Figura 17.</b> pH-Metro. ....   | 75 |
| <b>Figura 18.</b> Analizador de tamaño de partícula ZETASIZER NANO ZS. ....  | 76 |
| <b>Figura 19.</b> Analizador de área superficial ASAP 2020 PLUS. ....  | 77 |
| <b>Figura 20.</b> Formación del complejo tris-(1,10-fenantrolina) de hierro ii. ....   | 78 |
| <b>Figura 21.</b> Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del hierro en disolución. ....  | 78 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 22.</b> Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del peróxido de hidrogeno por el método de metavanadato.....               | 80  |
| <b>Figura 23.</b> KIT para DQO, digestor y espectrofotómetro para kit de determinación de DQO.....  | 81  |
| <b>Figura 24.</b> Viscosímetro Cannon-Fenske. ....  | 84  |
| <b>Figura 25.</b> Simulador solar ORIEL.....  | 88  |
| <b>Figura 26.</b> Planta piloto para el tratamiento de aguas residuales apria systems (vista lateral y posterior). ....                                     | 89  |
| <b>Figura 27.</b> Ensayos de estabilidad de PA66 (20 mg/l): a) pH = 6.8, b) ph = 2.8, c) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10 mg/l y d) Fe(iii) = 5 mg/l..... | 92  |
| <b>Figura 28.</b> Determinación de la concentración de hierro y consumo de peróxido de hidrogeno en la degradación de la PA66.....                          | 97  |
| <b>Figura 29.</b> Muestras de PA66 a y b) sin tratamiento, c y d) tratadas con proceso foto-Fenton y, e y f) tratadas con proceso Fenton. ....              | 99  |
| <b>Figura 30.</b> Micrografía fesem de la PA66 posterior a su lavado.....   | 100 |
| <b>Figura 31.</b> Espectro FT-IR de la PA66 sin tratamiento y con tratamiento foto-Fenton. ....   | 103 |
| <b>Figura 32.</b> Temperatura de fusión de la PA66 a diferentes tiempos de degradación a través del proceso foto-Fenton.....                                | 106 |
| <b>Figura 33.</b> Degradación de PA66 en tiempos largos a) 0h, b) 33, c) 74 y c) 100 h. ....  | 108 |
| <b>Figura 34.</b> Espectro FT-Ir de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton en periodos largos. ....   | 109 |
| <b>Figura 35.</b> Temperatura de fusión de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton durante periodos largos de degradación. ....                                | 111 |
| <b>Figura 36.</b> Degradación de PA66 a y b) sin tratamiento, en presencia de NaCl c y d) 3 g/L y, e y f) 30 g/L. ....                                      | 114 |
| <b>Figura 37.</b> Espectros FT-IR de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton en presencia de NaCl.....   | 116 |
| <b>Figura 38.</b> PA66 a y b) sin tratamiento, bajo tratamiento foto-Fenton en presencia de atrapadores: c) y d) 2-propanol; e) y f) p-benzoquinona. ....   | 118 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figura 39.</b> Micrografías de la PA66 posterior a tratamiento foto-Fenton de acuerdo con el DDE, número de experimento a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8 e i) 9 a una concentración inicial de PA66:20 mg/L y ph 2.8. .... | 124 |
| <b>Figura 40.</b> Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante la degradación de PA66 bajo radiación led vis (línea negra) y led vis + solar (línea roja). ....   | 128 |
| <b>Figura 41.</b> Degradación de PA66 bajo el proceso foto-Fenton a) 0 h, b) radiación led visible y c) radiación led visible + solar. ....   | 128 |
| <b>Figura 42.</b> Espectro ftir de la PA66 tratada bajo radiación led vis led vis + solar. ....   | 130 |
| <b>Figura 43.</b> Degradación de PA66 a y b) sin tratamiento y c y d) después del proceso foto-Fenton en planta piloto led vis + radiación solar por 10 h. ....   | 131 |
| <b>Figura 44.</b> Isotherma de adsorción y desorción de la PA66 (línea azul y verde) sin tratamiento y posterior a tratamiento foto-Fenton por 10 h (línea roja y negra). ....  | 132 |
| <b>Figura 45.</b> Micrografías de la PA66 a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. Condiciones: PA66: 20 mg/L, Fe(iii): 18 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 150 mg/L y pH 2.8. ....                                       | 136 |
| <b>Figura 46.</b> Espectros ftir de la PA66 sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo con condiciones óptimas. ....   | 137 |
| <b>Figura 47.</b> Micrografía de la PA6 a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. Condiciones: PA6: 20 mg/L, Fe(iii): 18 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 150 mg/L y pH 2.8. ....  | 138 |
| <b>Figura 48.</b> Espectros ftir de la PA6 sin tratamiento y bajo tratamiento foto-fenton de acuerdo a condiciones óptimas. ....  | 140 |
| <b>Figura 49.</b> Mlcrografía de aramida a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. Condiciones: Aramida: 20 mg/L, Fe(iii): 18 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 150 mg/L y pH 2.8. ....                                     | 141 |
| <b>Figura 50.</b> Espectros ftir de la aramida sin tratamiento y bajo tratamiento foto-fenton de acuerdo con condiciones óptimas. ....  | 143 |
| <b>Figura 51.</b> Micrografía del poliéster a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. condiciones: pes: 20 mg/L, Fe(iii): 18 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 150 mg/L y pH 2.8. ....                                      | 144 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 52.</b> Espectros FT-IR del poliéster sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo a condiciones óptimas..... | 146 |
| <b>Figura 53.</b> Micrografías de la PA66 a y b) sin tratamiento y, c y d) bajo tratamiento foto-Fenton durante 100 h.....           | 149 |

# INDICE DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabla 1.</b> Diferencias entre polímeros naturales y polímeros sintéticos. ....  | 31  |
| <b>Tabla 2.</b> Aditivos y sus funciones en la fabricación de plásticos . ....  | 34  |
| <b>Tabla 3.</b> Recopilación de poliamidas comerciales, monómeros y unidades estructurales. ....  | 46  |
| <b>Tabla 4.</b> Potencial de oxidación de las especies oxidantes más comunes vs NHE. ....   | 56  |
| <b>Tabla 5.</b> Degradación de contaminantes a través del proceso foto-Fenton.....  | 64  |
| <b>Tabla 6.</b> Contaminantes empleados para su degradación mediante el proceso foto-Fenton.....  | 71  |
| <b>Tabla 7.</b> Reactivos y disolventes utilizados en la presente tesis. ....   | 72  |
| <b>Tabla 8.</b> Determinación de cot de pa66 a diferentes concentraciones. ....   | 94  |
| <b>Tabla 9.</b> Densidad, viscosidad y densidad relativa del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95 %) solo y con PA66 sin tratamiento y con posterior degradación por el proceso foto-Fenton (ff). 101 |     |
| <b>Tabla 10.</b> Asignación de grupos funcionales de la PA66 en espectroscopía IR. 105  |     |
| <b>Tabla 11.</b> Irradiación total y días simulados bajo radiación media europea de la PA66 tratada mediante el proceso foto-Fenton por periodos largos. ....                                       | 112 |
| <b>Tabla 12.</b> Variables empleadas en el diseño experimental Doehlert y sus niveles. ....   | 121 |
| <b>Tabla 13.</b> Matriz de valores codificados y experimentales para el diseño de experimentos Doehlert con dos factores. ....  | 122 |
| <b>Tabla 14.</b> Puntos experimentales empleados del DDE y variable de respuesta. 123   |     |
| <b>Tabla 15.</b> Condiciones óptimas para la degradación de la PA66 de acuerdo al DDE. ....   | 126 |
| <b>Tabla 16.</b> Área superficial y tamaño de poro de la PA66 sin tratamiento y posterior a tratamiento foto-fenton. ....   | 133 |

# ABREVIACIONES

|  |        |
|--|--------|
| Poliamida 6,6                              | PA66   |
| Poliamida 6                                | PA6    |
| Ftalato de dipentilo                       | DPP    |
| Adipato de di-(2-etilhexilo)               | DPAH   |
| Dietil ftalato                             | DEP    |
| Di-octiladipato                            | DOA    |
| Acrlonitrilo-butadieno-estireno            | ABS    |
| Plástico reforzado con fibra               | PFC    |
| Compuestos de matrices poliméricas         | CMP    |
| Microplásticos                             | MPs    |
| Hidrocarburos Policíclicos Aromaticos      | PAHS   |
| Éteres de bifenilos polibromados           | PBDES  |
| Bifenilos policlorados                     | PCBs   |
| 2,2-bis(p-clorofenilo)-1,1,1-tricloroetano | DDT    |
| Polipropileno                              | PP     |
| Polietileno                                | PE     |
| Policloruro de vinilo                      | PVC    |
| Poliestireno                               | PS     |
| Tereftalato de polietileno                 | PET    |
| Polioximetileno                            | POM    |
| Poliamida 11                               | PA11   |
| Poliamida 12                               | PA12   |
| Poliamida 610                              | PA610  |
| Poliamida 612                              | PA612  |
| Poliamida 666                              | PA666  |
| Poliamida 46                               | PA46   |
| PA amorfo                                  | 6-3-T  |
| Poliftalamida                              | PPA    |
| Poliamida 6-6T                             | PA6-6T |

|  |                      |
|--|----------------------|
| Módulo elástico  | <i>E</i>             |
| Temperatura de transición vítrea                                     | <i>T<sub>g</sub></i> |
| Punto de fusión  | Mp                   |
| Planta de tratamiento o estaciones de depuración de aguas residuales | PETAR                |
| Ultravioleta de onda media   | UVB                  |
| Ultravioleta de onda corta   | UVC                  |
| Demanda química de oxígeno   | DQO                  |
| Procesos de Oxidación Avanzada                                       | POAs                 |
| Radical hidroxilo  | $\cdot\text{OH}$     |
| Diodo emisor de luz  | LED                  |
| Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier             | FT-IR                |
| Calorimetría Diferencial de Barrido                                  | DSC                  |
| Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo               | FESEM                |
| Dispersión de Luz Dinámica   | DLS                  |
| Brunauer-Emmett-Teller   | BET                  |
| Carbono Orgánico Total   | COT                  |
| Carbono Inorgánico Total   | CIT                  |
| Carbono total  | CT                   |
| Masa molecular relativa  | <i>M<sub>n</sub></i> |
| Viscosidad   | $\eta$               |
| Captador Cilíndrico Parabólicos                                      | CPC                  |
| Nitrógeno Total  | NT                   |
| Especies reactivas de oxígeno  | ROS                  |
| Foto-Fenton  | FF                   |
| Poliamida 6,6 en agua de baja salinidad                              | PA66N3               |
| Poliamida 6,6 en agua con alta salinidad                             | PA66N30              |
| Diseño de experimentos Doehlert                                      | DDE                  |
| Unión Internacional de Química Pura y Aplicada                       | IUPAC                |
| Microscopia Electrónica de Barrido                                   | MEB                  |
| Poliéster  | PES                  |



# 1.- INTRODUCCIÓN

---

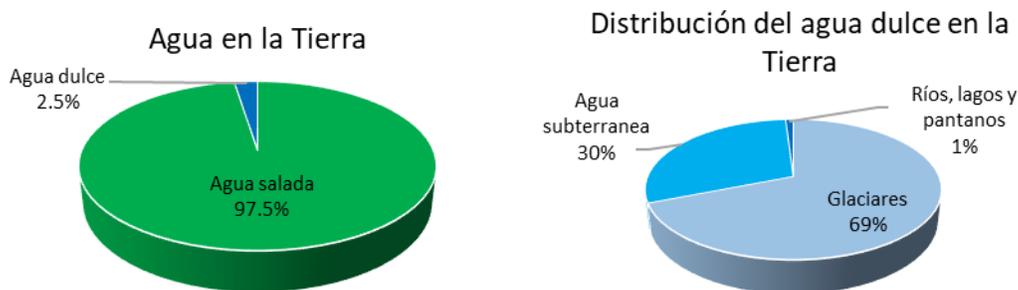


# 1.- INTRODUCCIÓN

## 1.1. El agua: elemento esencial para la vida

El agua es considerada el líquido más esencial para la vida. Su función va desde mantener nuestras funciones vitales hasta su uso a mayor escala como en la producción de alimentos en la agricultura, ganadería y pesca; en la manufactura y desarrollo de productos y bienes, así como en la generación de energía e incluso para actividades recreativas.

Este líquido abarca la mayor parte de la superficie de nuestro planeta cubriendo aproximadamente un 71% de la superficie total; se estima que un 96.5% se encuentra distribuido en los mares y océanos, el 1.7% en glaciares y casquetes polares de los círculos ártico y antártico y el restante 1.7%, en aguas subterráneas. Cabe destacar que únicamente un 2.5% del total del agua en la tierra es agua dulce, sin embargo, el 69% de esta agua se encuentra en glaciares, un 30% en forma de agua subterránea y menos del 1% se encuentra distribuida en ríos, lagos y pantanos (Fig. 1) lo que da como resultado una limitada cantidad del agua disponible para el uso de los seres vivos que habitan el planeta [1], [2].

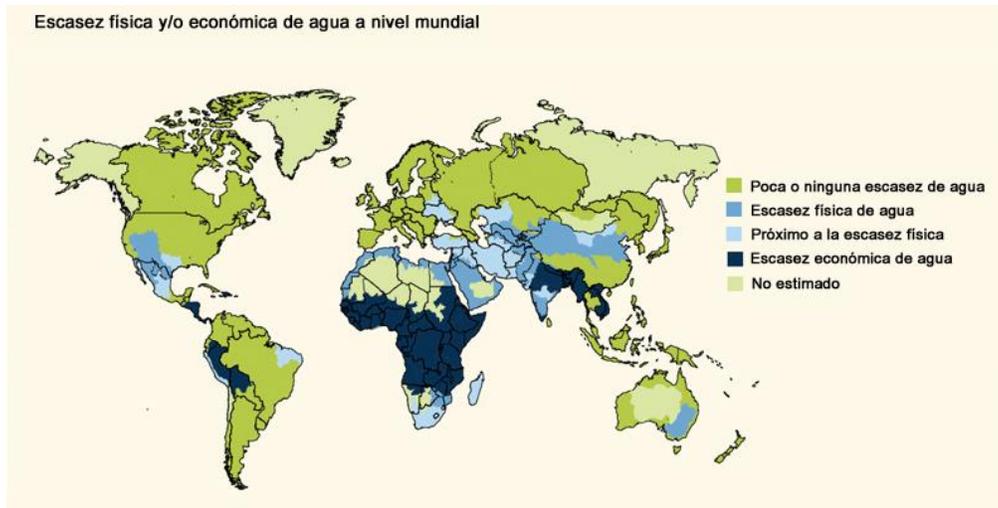


**Figura 1.** Distribución del agua en el mundo.

El crecimiento poblacional se ha visto incrementado notoriamente en los últimos 50 años, de acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas en el año 2021 la población mundial ha alcanzado los 7.8 miles de millones de habitantes lo que representa un aumento de 2.4 billones de habitantes desde el año 1990. De igual

forma, según algunos datos estadísticos, se estima que para el año 2050 la población mundial alcance los 9.7 miles millones habitantes. Dado el crecimiento y pronóstico de la población mundial para los próximos 30 años, es necesario asegurar un correcto abastecimiento de los recursos hídricos y principalmente de calidad para su consumo.

A pesar de su importancia, la distribución del agua a lo largo del planeta se ha visto gravemente afectada debido a diversos factores los cuales pueden englobarse principalmente en físicos y económicos. Los problemas de distribución por factores físicos se deben mayoritariamente a la insuficiencia de agua para satisfacer las necesidades del hombre así como las del medio ambiente (Fig. 2); es importante destacar que dentro de ella debe considerarse, y no confundir, una zona árida por falta de agua de una zona árida en una región con disponibilidad de agua, pues estas últimas se dan como consecuencia de la asignación de este recurso a determinados usuarios o sectores debido al excesivo desarrollo de las infraestructuras hidráulicas como aquellas enfocadas al sector agrícola. Aunado a ello, la falta de capacidad socioeconómica e institucional juegan un papel muy importante en su distribución pues limita la capacidad del uso del recurso hídrico dando como resultado la escases por factores económicos [3]. A pesar de que la distribución de los recursos hídricos es un tema de gran relevancia y objetivo a perseguir, es importante asegurar y tener en cuenta que, en definitiva, el agua debe de ser de calidad para el consumo de los seres vivos.



**Figura 2.** Escasez física y económica del agua en el mundo [4].

### **Calidad del agua**

La calidad del agua es y siempre será una de las preocupaciones más importantes del ser humano ya que de ella depende su supervivencia, desde el propio consumo, obtención de alimentos hasta el cuidado del medio en el que habita.

Diversos acontecimientos en la historia de la humanidad han demostrado los fuertes impactos que trae consigo la contaminación del agua y con ello, la vulnerabilidad de la mayor parte de organismos que habitan el planeta, así como el medio mismo.

John Snow en el año 1854, a través de un brote de cólera en el sector de Golden Square (Londres) en una bomba comunitaria, demostró la vulnerabilidad de la sociedad a la exposición de diversos contaminantes y daños como consecuencia de descuidos o falta de higiene. Durante este brote se reportaron alrededor de 500 defunciones en solo 10 días. Los datos mostraron que las personas fallecidas habían consumido agua de dicha bomba, a través de sus hallazgos y en colaboración con la autoridad sanitaria la bomba fue inhabilitada y los resultados obtenidos por Snow fueron los esperados, pues al restringir la fuente de infección se observó la drástica disminución de los casos de cólera [5], [6].

En la actualidad, debido al alto crecimiento poblacional y con ello la industrialización, se han generado una gran variedad de nuevos contaminantes que ponen en riesgo

la calidad del agua y, por lo tanto, la flora, fauna y la salud humana. En este sentido, se estima que anualmente fallecen alrededor 2.2 millones de personas en todo el mundo debido a enfermedades transmitidas por el agua [7]. De igual forma, es importante resaltar que la limitada o nula gestión del manejo de los residuos descargados en el medio acuoso a lo largo del mundo es una de los grandes agravantes pues, al carecer de normas más estrictas, la variedad y concentración de estos contaminantes se ve incrementada con el paso del tiempo.

## **1.2. Fuentes de contaminación en el medio acuoso**

El deterioro del medio acuático debido a la contaminación se genera principalmente por diversas fuentes, que se pueden englobar en causas de origen natural y causas de origen antropogénica.

### **Contaminación de origen natural**

La contaminación o cambios en la calidad del agua por factores naturales se da principalmente por sucesos y/o hechos en los cuales la actividad humana no tiene una influencia directa, así como control de ellos en la mayor parte de los casos [1]. Entre los sucesos capaces de ocasionar cambios en el agua se pueden mencionar:

- Descomposición de los minerales del lecho rocoso como consecuencia de su interacción con la atmosfera, hidrosfera y biosfera.
- Procesos atmosféricos que implican el proceso de perdida de humedad del suelo o mejor conocido como evapotranspiración.
- Deposición de sal y polvo en los cuerpos de agua por acción del viento.
- Lixiviación de la materia orgánica y los nutrientes del suelo.
- Los factores hidrológicos que dan lugar a la escorrentía.
- Procesos biológicos en los cuerpos de agua que pueden ocasionar cambios en la composición física y química del agua.
- Desastres naturales los cuales pueden liberar sustancias que, si bien se encuentran presentes en la naturaleza, mediante estos sucesos su concentración se ve incrementada llegando a ser nocivos para la vida.

## **Contaminación de origen antropogénico**

La contaminación antropogénica como su nombre indica, es toda aquella contaminación ocasionada por la actividad humana ya sea en zonas rurales y/o urbanas. En la actualidad, este tipo de contaminación representa la principal fuente de contaminación y deterioro del medio acuático de agua debido a la gran variedad y alto uso de productos químicos.

Dentro de las zonas rurales han sido descritas diversas actividades del ser humano que tienen un alto impacto en la contaminación del agua, y de ellas podemos destacar principalmente [1]:

- Agricultura, principalmente mediante el uso de fertilizantes minerales y/u orgánicos.
- Escorrentía de tierras de cultivo
- Cría de ganado
- Sitios de construcción
- Vertido de aguas residuales
- Actividades cotidianas como el lavado de ropa, vehículos, aseo doméstico, etc.
- Limpieza de animales y corrales
- Tala de árboles
- Granjas de pastoreo

Por su parte, entre las actividades de mayor impacto en las zonas urbanas se encuentran:

- Descarga de desechos industriales
- Descarga de aguas residuales municipales
- Vertederos municipales
- Descarga de efluentes de origen doméstico
- Sistemas sépticos y residuos ganaderos en zonas residenciales

En este sentido, la contaminación industrial ha desempeñado un papel muy importante ya que su potencial como fuente de contaminación no solo se centra en un medio si no que esta abarca desde el suelo, aire y agua y, aunado a la alta diversidad y complejidad biológica y química de los contaminantes descargados de las industrias, la capacidad de asimilación de estos contaminantes por el medio ambiente resulta insuficiente lo que ocasiona un grave daño [8], [9]. La industria textil se ha reportado como una de las industrias con mayor impacto a nivel medioambiental. El uso de grandes superficies de suelo para el cultivo de algodón y demás fibras utilizadas en esta industria acarrea la problemática del uso de agua, fertilizantes y compuestos químicos para el control y eliminación de plagas lo que influye directamente en el deterioro de los suelos. Asimismo, esta industria aporta el 10% de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero. Por otro lado, tan solo para el año 2015 se utilizaron alrededor de 79 millones de metros cúbicos de agua por la industria textil y del vestido, tomando como ejemplo la fabricación de una playera en donde se utilizan aproximadamente 2700 litros de agua, cantidad suficiente de agua bebibla para una persona en un periodo de 2.5 años. No obstante, la problemática no solo se basa en el uso de suelo, la generación de gases y consumo de agua, actualmente alrededor de 3500 químicos en altas cantidades y de diferente naturaleza son utilizados durante el proceso de producción de textiles, de estos 750 han sido clasificados como peligrosos para la salud humana y 440 peligrosos para el medio ambiente. Además de ello, esta industria es una de las principales fuentes de liberación de MPs primarios (los microplásticos son definidos como partículas de polímeros sintéticos con un tamaño inferior a 5  $\mu\text{m}$ ) al medio ambiente con un 35%, en donde aproximadamente 0.5 millones de toneladas de microfibras procedentes del proceso de lavado son liberadas a los océanos cada año [10], [11].

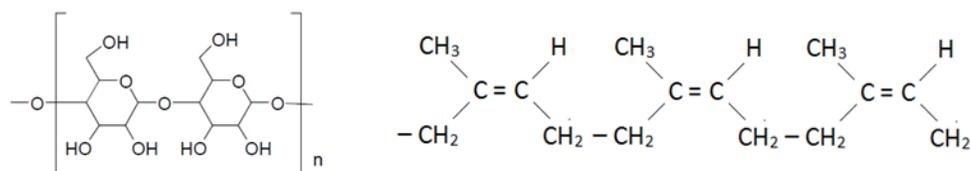
La contaminación de origen antropogénico ha sido tal que a lo largo de los años que ha surgido la necesidad de desarrollar listas de contaminantes con potencial dañino para el ser humano y medio ambiente y que, a su vez son actualizadas continuamente, ejemplo de ello son la lista de contaminantes emergentes

propuestas por la Unión Europea, así como por la Agencia de protección Ambiental de USA.

Sin embargo, entre la amplia variedad de contaminantes de origen antropogénico, los polímeros sintéticos han cobrado gran importancia en los últimos años debido a que la gran versatilidad para su aplicación en diversas áreas ha ocasionado un consumo desmedido y, por ende, un creciente aumento en los desechos a nivel global que pueden ocasionar graves consecuencias a corto y largo plazo.

### 1.3. Polímeros en la industria textil

Los polímeros son definidos como moléculas de gran tamaño que se encuentran formadas por subunidades repetitivas (monómeros) y unidas entre si mediante enlaces químicos. Estos pueden encontrarse en la naturaleza formando parte de simples hasta complejos sistemas tales como la celulosa (Fig. 3), seda, caucho, fibras musculares, cabello, ADN, etc. [12].



**Figura 3.** Fórmula estructural de algunos polímeros naturales: celulosa (izq) y caucho (dcha).

Los avances y necesidades de la humanidad han encaminado a la ciencia a desarrollar nuevas metodologías para la obtención de una mayor variedad de polímeros. En este sentido, desde hace poco menos de 150 años, investigaciones en todo el mundo se han centrado en la obtención de nuevos polímeros que en comparación con sus homólogos presentes en la naturaleza son obtenidos mediante síntesis química, mejor conocidos como polímeros sintéticos.

Dentro de estos avances en el campo de los polímeros sintéticos se puede mencionar el obtenido por Alexander Parkes en la década de 1850 al lograr obtener el termoplástico parkesina a través del tratamiento de la celulosa con ácido nítrico.

Años más tarde, en 1869 John Wesley Hyatt utilizó como base este polímero semisintético para la producción del celuloide que a diferencia de la parkesina presentó una mayor estabilidad y solidez [12], [13]. Sin embargo, no fue hasta el año 1907 en que el químico Leo Baekeland logró obtener el primer polímero sintético en su totalidad a través de la combinación del fenol y formaldehído lo cual dio como resultado el termoset mejor conocido como baquelita.

Es importante mencionar que los polímeros sintéticos presentan notables diferencias con respecto a los polímeros naturales, algunas de estas diferencias se mencionan en la tabla 1.

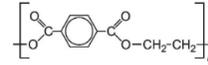
**Tabla 1.** Diferencias entre polímeros naturales y polímeros sintéticos [14].

| <b>Polímeros naturales</b>                                       | <b>Polímeros sintéticos</b>   |
|--|---|
| Generados en la naturaleza                                       | Producidos mediante síntesis química                                      |
| Utilizados desde hace cientos de años                            | Su desarrollo data de hace poco más de un siglo                           |
| Unidades estructurales similares, pero no idénticas              | Presentan unidades repetitivas  |
| La reacción natural controla sus propiedades                     | Sus propiedades pueden ser modificadas mediante el control de la reacción |
| Presentan biodegradabilidad                                      | Suelen ser poco biodegradables  |
| La cadena principal está formada de carbono, oxígeno y nitrógeno | La cadena principal contiene en su mayoría carbón                         |
| Eco-amigable   | No son eco-amigables  |
| Presenta una reciclabilidad limitada                             | Algunos pueden ser reciclados múltiples veces                             |

Como se ha mencionado, el constante aumento poblacional ha sido uno de los principales detonantes para el desarrollo de estos nuevos polímeros. Algunos de estos polímeros sintéticos tienen la capacidad de ser moldeados fácilmente lo que les confiere características de “*plásticos*”. En la actualidad existe una gran variedad de plásticos en los que sus propiedades y características varían notablemente

dependiendo de su aplicación, sin embargo, debido a su interés y producción, entre los polímeros sintéticos con mayor importancia hoy en día se encuentran:

- Poliéster



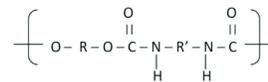
- Polietileno



- Poliestireno



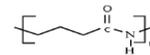
- Poliuretano



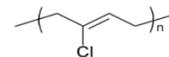
- Poli vinil cloruro



- Poliamidas



- Gomas sintéticas



- Teflón



- Epóxidos, etc

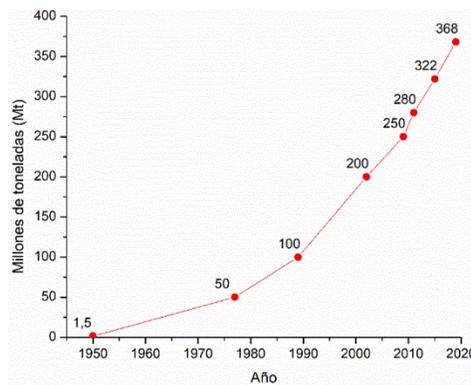
Los plásticos han sido definidos como aquellos polímeros sintéticos o artificiales que estructuralmente presentan una gran semejanza con aquellos encontrados en la naturaleza, pero que debido a su variada composición presentan notables diferencias a estos últimos [15].

Debido a la amplia variedad de polímeros y aplicaciones en las que son utilizados actualmente a estos se les puede clasificar de diferentes maneras, sin embargo, de manera general estos pueden clasificarse en dos grupos: termoplásticos y termoestables.

Termoplásticos: Son aquellos plásticos que se funden cuando son sometidos a calentamiento y se endurecen tras su enfriamiento, siendo capaces de ser recalentados, remodelados y ser enfriados repetidamente [15].

Termoestables: Son polímeros que experimentan cambios químicos al ser calentados, creando de esta manera una red tridimensional lo que ocasiona que no puedan volver a fundirse y remodelarse [15].

Gracias a su versatilidad, el impacto de los plásticos ha sido tan grande a nivel mundial que se ha reportado un notable incremento en su producción que va de 1.5 millones de toneladas en la década de 1950 a 368 millones de toneladas tan solo para el año 2019 como se muestra en la figura 4 [16], [17].



**Figura 4.** Producción mundial de plásticos desde 1950 a 2019 [18].

Es importante destacar que estos polímeros en su estado puro no son convencionalmente utilizados en la industria debido a que no exhiben las características y/o propiedades deseadas, por este motivo, mediante la adición de distintos aditivos es posible mejorar sus propiedades e incluso inducir nuevas [19]. Estos pueden ser utilizados con la finalidad de generar desde cambios reológicos, mecánicos, térmicos, morfológicos, ópticos, etc. (tabla 2). De manera general estos pueden clasificarse en 4 categorías:

- Aditivos funcionales
- Colorantes
- Rellenos
- Refuerzos

**Tabla 2.** Aditivos y sus funciones en la fabricación de plásticos [19], [20].

| <b>ADITIVOS FUNCIONALES</b>                                  |  |   |
|--|--|---|
| <b>TIPO</b>  | <b>FUNCIÓN</b>   | <b>EJEMPLOS</b>   |
| <b>Plastificantes</b>  | Mejorar flexibilidad, durabilidad y estiramiento   | Ésteres ftálicos, DPP, DEHA, DOA, DEP, ftalato de dibutilo, etc.  |
| <b>Retardantes de llama</b>                                  | Reducen la inflamabilidad del polímero y la propagación.   | Parafinas cloradas, éteres de difenilos polibromados, etc.  |
| <b>Estabilizadores UV y antioxidantes</b>                    | Protegen de la degradación oxidativa, térmica y de los rayos UV.   | Antioxidantes fenólicos, poliolefinas, Parafinas cloradas, éteres de difenilos polibromados, etc.                           |
| <b>Agentes de deslizamiento, lubricantes y antiestáticos</b> | Reducen la fricción superficial, proporcionan lubricación y mejoran las propiedades antiestáticas y antiadherentes.  | Amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, estearatos metálicos y ceras.  |
| <b>Biocidas</b>  | Confiere resistencia a la biodegradación evitando su decoloración, malos olores y pérdida de propiedades.  | Compuestos basados en iones de plata, n-octil-4-isotiazolin-3-ona.  |
| <b>COLORANTES</b>  |  |   |
| <b>TIPO</b>  | <b>FUNCIÓN</b>   | <b>EJEMPLOS</b>   |
| <b>Pigmentos y colorantes</b>                                | Utilizados para producir color a los plásticos. Los colorantes son solubles en agua y los pigmentos; además pueden funcionar como estabilizadores al mejorar la resistencia a la degradación UV. | Carbón negro, TiO <sub>2</sub> , sulfuro de cerio, óxido de hierro, verde cobalto, etc.                                     |
| <b>RELLENOS</b>  |  |   |
| <b>TIPO</b>  | <b>FUNCIÓN</b>   | <b>EJEMPLOS</b>   |
| <b>Rellenos</b>  | Utilizados para reducir el costo al ocupar espacio y con ello reducir el uso de la resina manteniendo o incluso mejorando las propiedades del plástico.  | Sílice, caolín, arcilla, carbonato de calcio, sulfato de bario.   |
| <b>REFUERZO</b>  |  |   |
| <b>TIPO</b>  | <b>FUNCIÓN</b>   | <b>EJEMPLOS</b>   |
| <b>Refuerzos</b>   | Su adición tiene como finalidad mejorar su resistencia, tenacidad, y rigidez.  | Fibras de vidrio, carbono, aramida, lino, yute y recientemente, nanopartículas de arcilla, nanotubos de carbono, y grafeno. |

La amplia variedad de polímeros que actualmente existen, las atractivas propiedades que exhiben (que en ocasiones resultan difíciles de obtener e inducir en otros materiales) así como su versatilidad y bajo costo, han convertido a los plásticos en una pieza fundamental para el desarrollo de la actividad del ser humano. Esto los ha llevado a ser aplicados en prácticamente cada aspecto de nuestra vida en las últimas décadas. Las aplicaciones de los plásticos no solo se centran en la fabricación de utensilios de uso básico, sino que han logrado complementar o sustituir materiales en áreas especiales como la aeronáutica, medicina y electrónica, por mencionar algunas. A continuación, se describen brevemente algunas de las principales aplicaciones de los plásticos en la actualidad.

### **Adhesivos**

Son utilizados de forma habitual en distintos campos ya que sus aplicaciones van desde nivel doméstico hasta el industrial. Su función es llevar a cabo la unión de diversos componentes estructurales como la madera, compuestos metálicos, polímeros, etc. Es importante resaltar que estos son utilizados en bajas cantidades, sin embargo, debido a su composición y características presentan un costo más elevado. A pesar de ello, se reporta que el mercado de adhesivos supera los 5 mil millones de dólares al año [21].

### **Aislantes**

Debido a su baja conductividad eléctrica y térmica, estas han sido una de las principales y primeras aplicaciones de los plásticos; su uso se ha enfocado en recubrimientos en cables de tensión, aislantes térmicos en edificios, automóviles, incluso, polímeros con alta resistencia térmica como el polibenzimidazol son utilizados en la fabricación de trajes resistentes a altas temperaturas como las experimentadas por los trajes de bomberos [21].

### **Dispositivos electrónicos**

El uso de plásticos en esta área se ha visto fuertemente potenciado en los últimos años debido el gran crecimiento de las tecnologías y, por ende, la fabricación de dispositivos electrónicos. Actualmente, diversos tipos de plásticos han sido incorporados a estos dispositivos y su función va desde piezas mecánicas en

productos básicos como secadores de cabello, a sistemas complejos entre los cuales se pueden mencionar los monitores, impresoras, televisores, aparatos celulares, radios, equipos de cómputo, unidades de procesamiento central (CPU), dispositivos de sonido, sensores, por mencionar algunos. De estos dispositivos se estima que alrededor de un 20% del material utilizado en su fabricación corresponde a plásticos, pudiendo variar significativamente el porcentaje dependiendo del dispositivo.

Entre los polímeros más utilizados para su fabricación se encuentra el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliestireno de alto impacto, polipropileno, poliestireno, estireno-acrilonitrilo, poliésteres, poliuretano, poliamida, mezclas de policarbonato/ABS y mezclas de poliestireno de alto impacto/poli(óxido de p-fenileno) [22], [23].

### **Óptica**

Los plásticos han tenido una importante aportación en esta área pues se han convertido en los principales sustitutos del vidrio y óxidos de silicio en la fabricación de lentes en los dispositivos de grabación, al ofrecer mejores características como un menor peso, mayor dureza, mayor resistencia a la fractura, bajos costes de producción y materiales y, por lo tanto, aumento en la producción a gran escala. De igual forma, materiales como el policarbonato, están siendo ampliamente utilizados en los últimos años en la fabricación de gafas [21], [24]

### **Áreas de salud y equipos médicos**

Al igual que en otras áreas, la introducción de los plásticos en las áreas de salud no se hizo esperar pues a partir de la década de 1930 llegó a sustituir un gran número de dispositivos e instrumentos médicos, así como la creación de una mayor variedad. El uso de polímeros en esta área va desde bolsas de plástico, guantes, jeringas, tubos intravenosos, tubos de silicona para catéteres, mascarillas higiénicas, bandejas, botellas, camas para pacientes, así como formando parte de equipos altamente sofisticados como equipos de resonancia magnética nuclear, ultrasonido, oxigenación, monitores cardiacos e incluso, como materiales de

reemplazo de articulaciones que sustituyen a aquellos utilizados tradicionalmente como el acero inoxidable.

El cloruro de polivinilo, polipropileno, polietileno y poliestireno desde su introducción en esta área siguen encontrándose entre los más utilizados, sin embargo, polímeros como el policarbonato, tereftalato de polietileno, poliuretanos termoplásticos y poliamidas están siendo cada vez más aplicados gracias a las propiedades y beneficios que pueden traer. El avance de los plásticos ha permitido obtener insumos estériles, limpios, resistentes y con un alto grado de calidad que, a su vez, implican un menor costo de fabricación y adquisición para clínicas y hospitales [25].

## **Textil**

La aplicación de los polímeros en el sector textil es una de las más importantes ya que es el segundo mayor consumidor de estos polímeros sintéticos en el mundo. En 2016 se reportó que alrededor de 68 millones de toneladas de plásticos fueron destinados a este sector para la producción de fibras textiles. Estas fibras textiles son definidas como una unidad de materia de origen natural o manufacturada que constituye el elemento básico de los tejidos y otras estructuras textiles. Asimismo, las fibras textiles se caracterizan por poseer una longitud de al menos 100 veces su diámetro y una forma que le permita ser hilada en hilo o convertida en tela por distintos métodos [26], [27].

Fibras naturales: Son aquellas fibras que existen en estado natural, ejemplo de estas son el algodón, lana o seda.

Fibras manufacturadas: Están elaboradas mediante el procesamiento de polímeros orgánicos naturales o sintéticos en una sustancia que forma fibras.

A su vez las fibras manufacturadas se clasifican en celulósicas y sintéticas. Las primeras están elaboradas de polímeros celulósicos (fibrosos) regenerados o derivados, ejemplo de ellos son la madera y el algodón. Por su parte, las fibras sintéticas están compuestas de productos químicos sometidos a reacciones por lo que en cualquier momento de su fabricación no son fibras y por lo tanto, no se encuentran presentes en la naturaleza, claros ejemplos de estas fibras son el nylon y poliéster [26].

Entre las principales aplicaciones a las que han sido destinados estos polímeros se encuentra la producción de ropa como camisetas, chaquetas, productos deportivos como zapatillas, guantes, mochilas; textiles para el hogar como ropa de cama, mantas, alfombras, trapos de limpieza, etc., asimismo, han cobrado una gran relevancia en la industria para la fabricación de cuerdas, correas, membranas de filtración, así como en la industria agropecuaria para la fabricación de redes de pesca y geotextiles como los mantillos agrícolas [28].

Los polímeros principalmente utilizados en este sector son el nylon, polyester y acrílicos, sin embargo, con el paso de los años se han ido incorporando una mayor cantidad de polímeros a este sector debido a sus características y crecientes necesidades de la sociedad. Por otro lado, es importante tomar en cuenta que alrededor de 190,000 toneladas de microfibras son liberadas al medio marino cada año como consecuencia del proceso de producción de los textiles y su uso diario, principalmente durante el proceso de lavado [16], [29].

### **Materiales avanzados**

Los plásticos reforzados con fibras (PFC) o también conocidos como compuestos de matrices poliméricas (CMP) han generado un gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en la industria automotriz para la fabricación de capós de automóviles, en la industria aeroespacial, así como para la fabricación de tuberías utilizadas para el transporte de aceite, gas o agua; bañeras, productos deportivos, construcción, entre otros. Uno de los materiales más conocidos en esta área son aquellos hechos con fibras de vidrio y que, dependiendo de la aplicación el material es sometido a un determinado proceso para aprovechar al máximo sus propiedades. De igual forma, derivado de sus excepcionales propiedades mecánicas, ciertos polímeros conocidos como compuestos avanzados son utilizados en la industria aeroespacial, así como en productos especiales de diversas áreas como esquíes, raquetas de tenis, palos de golf, etc., que de igual forma que los PFC requieren de procesos especializados para su fabricación lo que les permite la obtención de las características deseadas [21].

A partir de su creación, los polímeros han traído consigo numerosos beneficios a nuestra vida gracias a sus bajos costos, alta estabilidad, durabilidad, bajo peso y buena ductilidad [30], sin embargo, debido a la alta producción y consumo desmedido, aunado al mal manejo de sus residuos y la dificultad en su reciclaje, con el paso de los años se ha provocado su bioacumulación en los suelos y medios acuosos lo que los ha llevado a ser considerados contaminantes emergentes peligrosos a nivel global [31], [32].

Una de las mayores problemáticas sobre estos contaminantes radica en que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no están diseñadas para la remoción o eliminación de este tipo de contaminantes o sus subproductos, por lo que son descargados directamente sobre los medios receptores acuosos [33] [31], [32].

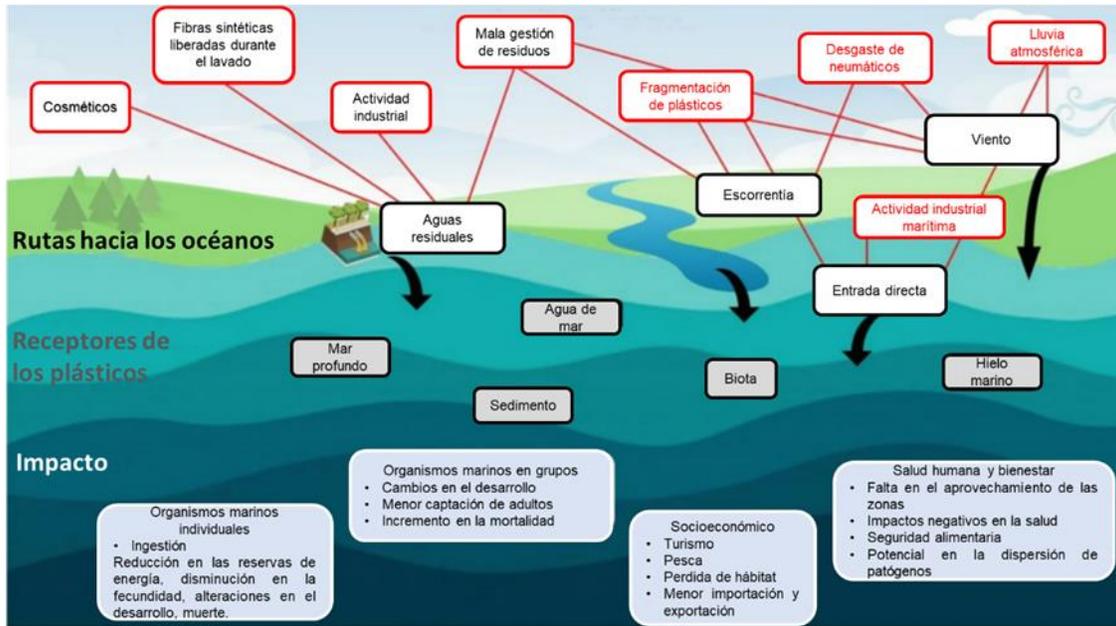
#### **1.4. Microplásticos: origen y efectos tóxicos**

El elevado consumo de polímeros, la gran diversidad de aplicaciones que tienen a nivel industrial y doméstico y, pese a poseer una alta estabilidad estos pueden llegar a transformarse y dividirse en plásticos de menor tamaño que a su vez, pueden presentar igual o inclusive mayor toxicidad y peligro a la salud humana y medio ambiente que sus similares en estado macro. De acuerdo con la Administración Nacional y Atmosférica de los Estados Unidos, los “*microplásticos*” o MPs son definidos como aquellas partículas de polímeros sintéticos con un tamaño inferior a 5  $\mu\text{m}$ .

Dependiendo de su origen los MPs pueden clasificarse principalmente en dos tipos:

1. MPs primarios: Son aquellos que son producidos en esta escala de tamaño para facilitar su transporte y manejo. Estos MPs son comúnmente utilizados como bloque o materia prima para la fabricación de productos de mayor tamaño [34], [35], sin embargo, también pueden ser adicionadas a productos para modificar sus características.
2. MPs secundarios: Estos MPs se originan como consecuencia de la fragmentación o desgaste de los plásticos de mayor tamaño (Fig. 5) como

bolsas, botellas, redes de pesca, neumáticos, etc. Su fragmentación se da como resultado de procesos físicos, químicos o biológicos durante y/o posterior a su uso bajo condiciones ambientales, así como en plantas de tratamiento de aguas residuales [34], [35].



**Figura 5.** Fuentes, formación y transporte de los MP en el medio ambiente [36].

De acuerdo a esta clasificación, los MP pueden ser generados y/o desechados en dos diferentes etapas para cada tipo como se menciona a continuación [37]:

- **Proceso de producción:** Se da como consecuencia principalmente de los MP primarios a través de las emisiones generadas en la producción, así como vertidos accidentales durante el proceso de producción lo que ocasiona su liberación y entrada al medio ambiente.
- **Fase de uso:** A través del uso diario por parte del consumidor, los MP primarios agregados a determinados productos son descargados a los sistemas residuales o directamente al medio ambiente. Ejemplo de ello son las microesferas adicionadas a cosméticos (Fig. 5).
- **Desgaste:** Esta etapa corresponde a los MP secundarios, el uso regular de los productos plásticos macro en determinado tiempo o pasado su tiempo de

vida útil conduce a su debilitamiento y, en conjunto con los procesos mecánicos a los que es sometido se genera su fragmentación. Entre los principales ejemplos se pueden mencionar la liberación de microfibras debido al proceso de lavado y desgaste de productos textiles, neumáticos, redes de pesca, así como de la pintura en edificios, embarcaciones, etc.

- Degradación y fragmentación: El proceso de generación de los MPs como consecuencia de la degradación se da principalmente en condiciones ambientales sin la intervención del ser humano, una vez desechados al medio ambiente sin ningún pretratamiento, estos son sometidos al efecto de la temperatura, humedad, irradiación, degradación biológica y fuerzas mecánicas lo que ocasiona dicha degradación y posterior fragmentación.

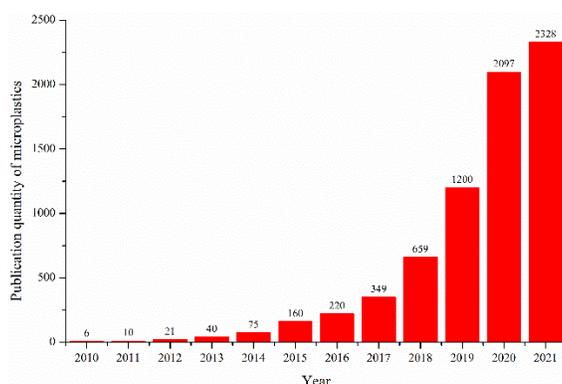
Debido a que los MPs primarios representan entre el 15-31% de los MPs liberados al medio ambiente y, por el contrario, los MPs secundarios representan el mayor porcentaje con un 70-80% [38], en posteriores secciones se enfatizará principalmente en estos últimos.

En la actualidad diversos estudios se han centrado en conocer el destino de los plásticos posterior a su uso. Estas investigaciones han mostrado graves deficiencias en su manejo ya que se ha reportado que solo el 18% del total de plásticos producidos alrededor del mundo son reciclados, un 24% es incinerado y el restante 58% es depositado en vertederos o termina en suelos y medios acuáticos [39], [40]. Con respecto a estos últimos, estudios han mostrado diferentes rutas de entrada de los plásticos a los ambientes marinos, las cuales comienzan mediante su desecho en el medio ambiente como se mencionó anteriormente y, posteriormente son transportados a través de los sistemas de drenaje que más tarde desembocan en ríos, lagos y como punto final los mares y océanos en donde son transportados por acción del viento y las mareas, así como depositados en el suelo marino [41], [42].

Se estima que anualmente alrededor de 4.8-12.7 millones de toneladas de plásticos son incorporados a los océanos como consecuencia de su mal manejo [43]. Hasta hoy en día se ha calculado que como consecuencia del constante desecho y acumulación existen aproximadamente 243,000 toneladas de polímeros sintéticos

flotando en los océanos en forma de MPs, lo que es equivalente a 5 trillones de partículas de MPs [30], [44], asimismo, resultados de Barrett *et al.* [45] sobre el análisis de la presencia de MPs en el suelo marino mostraron datos alarmantes al estimar la acumulación de 14.4 millones de toneladas de MPs en todo el océano alrededor del mundo, sin embargo, a pesar de representar altos valores, de acuerdo a la cantidad de desechos plásticos generados anualmente se prevé que este valor sea mucho mayor.

Debido a esto, la presencia de MPs en el medio receptor acuático como potenciales contaminantes se ha convertido en un tema de gran relevancia lo que se ha visto reflejado en el incremento en las investigaciones referentes a este tema en los últimos 12 años como se muestra en la muestra en la figura 6 de acuerdo con datos obtenidos de la Web of Science.



**Figura 6.** Estadísticas de publicaciones relacionadas a microplásticos desde 2010 a 2021 mediante búsqueda en la Web of Science (acceso el 24 de octubre de 2021).

Un gran número de investigaciones enfocadas en la dispersión de los MPs han mostrado la presencia de este tipo de contaminantes en casi cualquier rincón del planeta, su presencia va desde centros urbanos, cuerpos de agua (ríos y lagos), suelos, sedimentos, agroecosistemas, en la atmósfera, alimentos, en aguas destinadas al consumo humano e incluso en los animales para consumo humano, así como en zonas en donde la actividad humana es limitada debido a las condiciones como en los mares polares, glaciares, sedimentos profundos en el océano y regiones alpinas remotas [44], [46]–[50]

### ***Efectos tóxicos de los microplásticos***

Debido a su tamaño y presencia en casi cualquier ambiente, los MPs pueden ser incorporados fácilmente a la cadena alimentaria. Su ingestión por pequeños organismos conduce a su transferencia hacia niveles tróficos más altos lo que puede resultar posteriormente en su ingesta por los seres humanos [40], [51].

Se ha observado que la ingesta de los MPs por parte de los animales acuáticos puede generar distintos problemas como falsa saciedad, acumulación en la glándula digestiva, acumulación de lípidos en el hígado, complicaciones reproductivas, reducción en la velocidad de crecimiento, respuestas neurotóxicas, genotoxicidad, estrés oxidativo, reacciones inmunes, daño a nivel celular y en el ADN [50]–[53]. Por su parte, estudios en mamíferos han mostrado perturbaciones a nivel energético, alteraciones en el metabolismo de lípidos y estrés oxidativo [49], [54].

Por otro lado, se ha demostrado que, debido a sus características, los MPs pueden desempeñarse como vectores de transporte de contaminantes orgánicos tóxicos al adsorber materias primas utilizadas durante el proceso de síntesis y aditivos, así como de Contaminantes Orgánicos Persistentes presentes en el medio ambiente que, debido a sus características hidrofóbicas muestran una mayor afinidad hacia los plásticos que a los sedimentos o al agua [39], [41], [55]–[57]. Derivado de ello, los estudios han mostrado un incremento en la concentración de estos contaminantes en valores más altos en MPs que en sedimentos naturales.

Entre los contaminantes reportados presentes en los MPs se encuentran los Hidrocarburos Policíclicos Aromaticos (PAHs.) éteres de bifenilos polibromados (PBDEs) bifenilos policlorados (PCBs), 2,2-bis(p-clorofenilo)-1,1,1-tricloroetano (DDT), metales pesados, disruptores endocrinos, fármacos, así como productos de uso personal [40], [58], [59]. La presencia de los MPs en conjunto con estos contaminantes representa un mayor potencial dañino de gran importancia a nivel medioambiental y para la salud humana.

A pesar de la amplia variedad de plásticos, entre los principales MPs encontrados y reportados en dichas investigaciones con énfasis en el suelo y agua [30], [38], [44] son:

- Polipropileno (PP)
- Polietileno (PE)
- Policloruro de vinilo (PVC)
- Poliestireno (PS)
- Tereftalato de polietileno (PET)
- Polioximetileno (POM)
- Ácido poliláctico y,
- Poliamidas

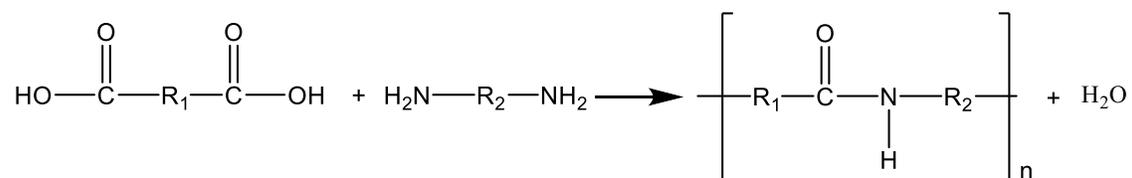
Gracias a su versatilidad y excepcionales propiedades, las poliamidas desde su creación hasta la fecha se han convertido en uno de los polímeros con mayor importancia a nivel mundial. En el presente trabajo nos enfocaremos principalmente en las poliamidas, específicamente la PA66, PA6 y aramida.

### **1.5. Poliamidas: características y propiedades**

Las poliamidas son uno de los polímeros con mayor abundancia e importancia en nuestra vida, estos polímeros pueden ser de origen natural o sintético. Entre las poliamidas naturales se encuentran las proteínas y péptidos presentes en los seres vivos, por su parte, las poliamidas sintéticas son aquellas obtenidas mediante síntesis química [60].

Las poliamidas sintéticas o también conocidas como *Nylon*, son una clase de polímeros semi-cristalinos sintéticos obtenidas por primera vez por Wallace Carothers en el año 1935 en DuPont, en el departamento de química orgánica, que lo llevaron a desarrollar y patentar la poliamida 6,6 (PA66), considerada como el primer polímero totalmente sintético a nivel mundial. Es importante resaltar que en el grupo de las poliamidas también se consideran dentro de esta familia a aquellos intermediarios químicos inmediatos, así como sus copolímeros [61], [62].

La variedad de poliamidas es bastante amplia pues en la actualidad es posible la obtención de poliamidas alifáticas, semi aromáticas y aromáticas en su totalidad. Estos polímeros sintéticos son obtenidos principalmente mediante la condensación de un diácido y una diamida (Fig. 7), en esta, los grupos R1 y R2 pueden ser cadenas alifáticas o grupos aromáticos los cuales determinan directamente las propiedades del polímero. Por otro lado, la obtención de las poliamidas también es posible a través de la auto condensación de un aminoácido o su lactama que, da lugar a la formación del característico grupo amida (—CO—NH—) que forma parte integral de la cadena principal en esta clase de polímeros [62], [63].



**Figura 7.** Reacción general de síntesis de una poliamida (R1 y R2 representan cadenas alifáticas o aromáticas).

En la actualidad se han sintetizado diferentes tipos de poliamidas a partir de distintos monómeros lo que generó una amplia variedad de estos polímeros como se muestra en la tabla 3. De manera común, estos polímeros sintéticos son nombrados “*poliamidas*” o “*nylon*” seguido de un número. Tomando como ejemplo la poliamida 66; esta nomenclatura referente al sufijo en las poliamidas alifáticas se basa en el número de átomos de carbono presentes en la estructura molecular de la amina y el ácido, respectivamente, o un único sufijo para aquellas en las que la amina y el ácido son parte de la misma molécula como es el caso de la PA6 [63].

**Tabla 3.** Recopilación de poliamidas comerciales, monómeros y unidades estructurales.

| Poliamida (abreviatura)   | Monómero   | Unidad |
|---------------------------|--|--------|
| Poliamida 6 (PA 6)        | Caprolactama   |        |
| Poliamida 11 (PA 11)      | Ácido aminoundecanoico                                       |        |
| Poliamida 12 (PA 12)      | Ácido aminolaurico   |        |
| Poliamida 6,6 (PA 66)     | 1,6-hexametilendiamina y ácido adípico                       |        |
| Poliamida 6,10 (PA 610)   | 1,6-hexametilendiamina y ácido sebácico                      |        |
| Poliamida 6,12 (PA 612)   | 1,6-hexametilendiamina y ácido 1,12-dodecanodioico           |        |
| Poliamida 6-6,6 (PA 6/66) | Copolímero a base de Nylon 6 y Nylon 66                      |        |
| Poliamida 46 (PA 46)      | 1,4-diaminobutano y ácido adípico                            |        |
| PA amorfo (6-3-T)         | Trimetil hexametildiamina y ácido tereftálico                |        |
| Poliftalamida (PPA)       | Cualquier diamina y ácido isoftálico y / o ácido tereftálico |        |
| Poliamida 6-6T (PA6-6T)   | Hexametildiamina<br>Ácido adípico<br>Ácido tereftálico       |        |

Se ha reportado que la producción anual de poliamidas es aproximadamente de 8 millones de toneladas. En 2016 el consumo de poliamidas se situó en 7.4 millones de toneladas de las cuales alrededor del 55% del total fueron aplicadas como fibras. Sin embargo, a pesar de la amplia variedad de poliamidas sintetizadas, la PA66 y PA6 representan dos de las poliamidas de mayor producción ya sea como fibra, plástico, adhesivo o goma. El consumo a nivel mundial de ambas poliamidas reportó un valor de ventas de 24.4 billones de dólares para el año 2014 con un incremento anual de 3.1%, lo que indicaría un valor de ventas de aproximadamente de 31.2 billones de dólares para el año 2022. Por otro lado, la aplicación del resto de poliamidas esta mayormente enfocada para su uso como polímero en determinadas áreas en las cuales las propiedades y/o características de la PA6 y PA66 no cumplen con los requerimientos necesarios [61], [64]–[66]. Cabe mencionar que en la actualidad diversos trabajos se centran en la obtención de nuevas poliamidas, modificación y aplicación en distintas áreas.

### ***Características y propiedades de las poliamidas***

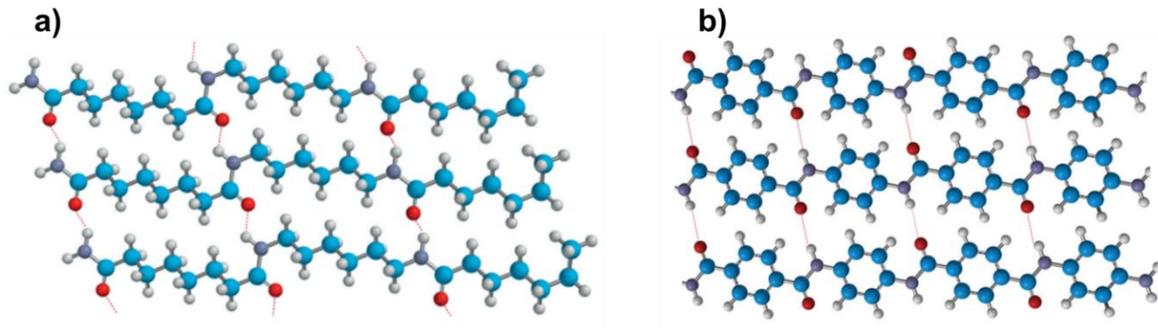
Las propiedades físicas de los polímeros sintéticos están directamente relacionadas con el número y tipo de monómero que los conforma, así como de las interacciones intra e intermoleculares. De esta manera, los polímeros sintéticos pueden estar formados desde apenas unos cientos hasta miles de unidades de monómeros, sin embargo, a pesar de que el proceso de síntesis puede ser controlado, por lo general no es posible la obtención de polímeros con un peso molecular determinado lo que ocasiona una mezcla de polímeros con distintos pesos moleculares que en promedio comúnmente se encuentra en el rango de  $10^5$ - $10^6$ , dentro de ello, es importante mencionar que las poliamidas con pesos moleculares por debajo de  $10^4$  resultan ser altamente quebradizas lo que ocasiona un bajo interés comercial en comparación con sus homólogos con pesos moleculares superiores [67].

Respecto al tipo de monómero, se ha reportado que este determina en gran medida la diversidad estructural y de igual forma, su selección se realiza con base a las propiedades deseadas y aplicación a la que será destinado. La presencia de anillos aromáticos o semi aromáticos en la cadena principal en las poliamidas han mostrado una reducción en la absorción de humedad, mejora en la rigidez y resistencia del polímero, así como un aumento en la temperatura de transición vítrea en comparación con las poliamidas alifáticas, sin embargo, se ha observado que esto a su vez ocasiona una disminución en su resistencia al impacto [65].

Por su parte, el alto módulo de elasticidad y resistencia que exhiben las poliamidas se atribuye principalmente a la perfección estructural, cristalinidad, orientación amorfa y cristalina. El módulo elástico ( $E$ ) es un parámetro mecánico de importancia para su aplicación pues este indica la rigidez del material a la deformación elástica bajo carga, en este sentido, las poliamidas pueden ser rígidas o flexibles dependiendo del valor de  $E$ . Las poliamidas alifáticas comerciales presentan un valor de  $E$  entre 1.2-2.9 GPa lo que indica que estas son principalmente flexibles. Dependiendo del método y condiciones de síntesis es posible modificar el valor del  $E$  a valores superiores e inferiores. Para el caso de las poliamidas aromáticas, estos suelen ser materiales muy rígidos debido a que presentan valores de  $E$  uno o dos órdenes de magnitud más altos que las poliamidas alifáticas. Por otro lado, las poliamidas con un bajo grado de cristalinidad o amorfas presentan una mayor transmisión de luz y mayor dureza, pero al mismo tiempo debido al estado amorfo, su estabilidad térmica se ve afectada de manera negativa, al igual que químicamente, lo que ocasiona su agrietamiento por tensión ambiental [65], [67] [68].

Otro de los factores que tiene gran influencia es la alta presencia de enlaces hidrogeno entre las cadenas de los polímeros, en especial en las poliamidas, es uno de los principales factores que le otorgan su gran resistencia. El contenido de puentes de hidrogeno en la estructura se encuentra influenciado por la flexibilidad de la cadena y la conformación alrededor de los enlaces C-C. Específicamente, en la PA66 el máximo número de enlaces de hidrogeno es formado únicamente si la

poliamida se encuentra en la conformación *anti* en su totalidad (Fig. 8). Por otro lado, el alto contenido de enlaces hidrogeno en el Kevlar se debe a que el anillo aromático y el enlace amida restringen la conformación a aquella en la que es posible el mayor número de enlaces hidrogeno [67].



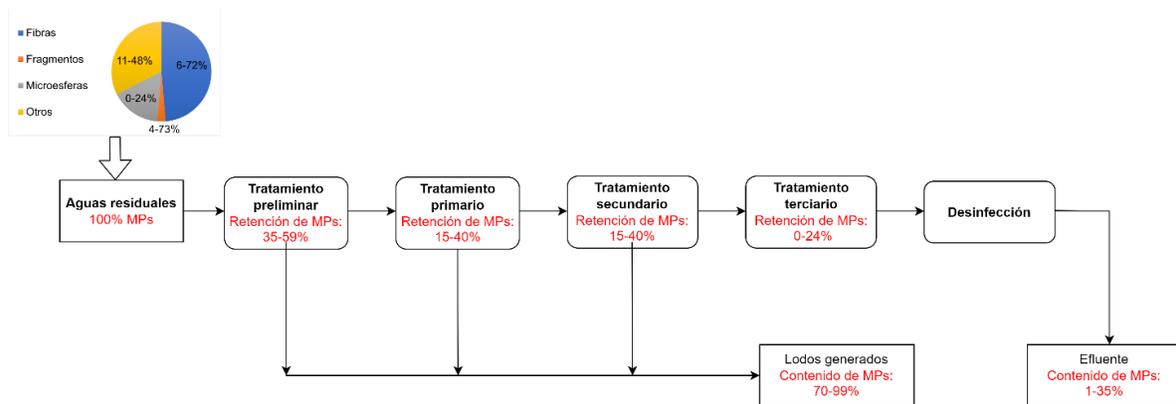
**Figura 8.** Enlaces de hidrogeno de la a) PA66 en conformación total anti y b) Kevlar.

Dentro de las características térmicas en los polímeros la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es uno de los más importantes; la  $T_g$  indica el punto en que el polímero experimenta un cambio de estado vítreo a gomoso, así como una disminución en su módulo de elasticidad ( $E$ ). Comúnmente, las poliamidas alifáticas comerciales presentan un  $T_g$  entre 40-60°C mientras que el  $T_g$  de las poliamidas aromáticas suelen ser 2 veces mayor. A temperaturas generalmente muy por encima de su  $T_g$  las poliamidas y polímeros en general, experimentan un cambio de estado de sólido a líquido debido a la rotura de todas las estructuras cristalinas por efecto de la temperatura, esta temperatura de cambio de estado es mejor conocida como punto de fusión ( $T_m$ ). En este aspecto, también las poliamidas aromáticas experimentan un mayor punto de fusión por encima de 350°C en comparación de las poliamidas alifáticas que regularmente se encuentra por debajo de 300°C [69].

Debido a sus atractivas características, las poliamidas son ampliamente utilizadas en diversas áreas, sin embargo, su alta resistencia, estabilidad térmica, química y biológica, las ha convertido junto con el resto de plásticos en un grave problema de difícil solución mediante el uso de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales.

## 1.6. Sistemas convencionales de eliminación de microplásticos

A pesar de que las plantas de tratamiento o estaciones de depuración de aguas residuales (PTAR o EDAR) son una de las principales barreras para evitar la entrada de diversos contaminantes a los cuerpos de agua, en el caso de los MPs no resulta de esta manera. Se ha reportado que las PTAR son las principales fuentes receptoras de plásticos procedentes de las aguas residuales domésticas, efluentes industriales, aguas pluviales y vertederos, sin embargo, debido a sus características estos no son degradados y/o eliminados por lo general, lo que convierte a las PTAR en una de las principales rutas de liberación de plásticos al medio ambiente [70]. La carga de polímeros sintéticos que entran en las PTAR puede variar significativamente dependiendo de la zona y las actividades industriales desarrolladas, para el caso de fibras esta carga varía entre un 6-72%, fragmentos 11-48%, microesferas pertenecientes a productos cosméticos principalmente 0-24% y otros tipos de MPs entre 11-48% (Fig. 9) [44].



**Figura 9.** Influencia de las etapas de la PTAR en la retención de MPs [44]

Posterior a su entrada a las PTAR los MPs son retenidos, dependiendo de la etapa el porcentaje de retención puede variar significativamente.

- Tratamiento preliminar: En esta etapa se remueve aproximadamente un 35-59% de los MPs entrantes mediante el uso de mallas de cribado como las mallas de reja y tamiz mecánico, así como el desarenado, de igual forma, los MPs

que se encuentran en suspensión son removidos junto con los flotantes, arenillas y grasas a través de flóculos.

- Tratamiento primario: El uso de clarificadores permite la remoción de MPs entre un 15-40%. En este los MPs de baja densidad quedan atrapados en los flóculos de grasa o elementos flotantes que a su vez son removidos, por su parte los MPs más pesados se asientan o quedan atrapados en los lodos que posteriormente son separados por sedimentación. Debido al uso de fuerzas mecánicas durante esta etapa y tratamiento preliminar los MPs son susceptibles a fragmentación y lo que da paso a la formación de MPs de menor tamaño.
- Tratamiento secundario: Al ser una etapa de tratamiento biológico, la retención de MPs es favorecida debido a la formación de flóculos de lodo por las sustancias poliméricas extracelulares de las bacterias presentes. Es importante mencionar que en esta etapa los MPs presentan una baja o nula degradación como consecuencia del limitado número de bacterias capaces de llevar a cabo este proceso, las bajas velocidades de degradación y el corto tiempo de contacto bacteria-MP. Se ha reportado que la remoción de MPs en esta etapa va desde un 3-37%.
- Tratamiento terciario: Esta etapa contribuye principalmente a la reducción de contaminantes orgánicos, turbidez, nutrientes, metales y patógenos en las aguas residuales a través procesos de filtración por gravedad, filtración de arena, filtros de disco, flotación por aire disuelto, filtros biológicamente activos y biorreactores de membrana, sin embargo, de igual forma tienen la capacidad de llevar a cabo la retención de MPs. La eficiencia en la remoción de MPs de estos sistemas varía según el tratamiento: en biorreactores de membrana de tamaños de poro de 0.4  $\mu\text{m}$  hasta un 99%, con filtros de arena rápido llega a alcanzar un 97% y la flotación por aire disuelto puede llegar a situarse en un 95%. A pesar de su importancia, esta etapa suele no ser aplicada en todas las PTAR. La contribución en la remoción de MPs de esta etapa ronda entre un 0-24%.

- Proceso de desinfección: La desinfección consiste en llevar a cabo el tratamiento del agua mediante el uso de radiación UV, ozono o mediante cloración con la finalidad de desactivar posibles patógenos presentes. Al someter a irradiación MPs como el PET, PE, PP, PVC, PA y PS, estos pueden sufrir fotodegradación similar a la ocurrida en condiciones medioambientales. De igual forma, debido a que el ozono es un fuerte oxidante y capaz de generar compuestos con un mayor potencial de oxidación como el radical hidroxilo y superóxido, es posible observar la degradación de los MPs logrando alcanzar eficiencias de hasta un 89.9%, asimismo, mediante este tratamiento se ha observado la modificación de las propiedades físicas y mecánicas de los MPs a través del aumento en la tensión superficial, hidrofiliidad y propiedades de adhesión. Por otro lado, el proceso de cloración al descomponer los polímeros genera subproductos a base de cloro que pueden ser igualmente tóxicos. Posterior a esta etapa, se ha reportado que el efluente puede presentar entre un 1-35% de MPs [44].

Se ha reportado que en promedio aproximadamente el 25% de los plásticos que son introducidos al océano proceden de las PTAR [46], [49]. No obstante, a pesar de que los efluentes de las PTAR son una de las descargas directas de MPs a los medios receptores acuáticos, es importante tomar en cuenta el alto porcentaje de MPs presentes en los lodos de tratamiento ya que estos pueden llegar a contener entre un 70-99.9% del total de MPs. Al ser dispuestos en vertederos su potencial como fuente contaminante se ve incrementada debido al proceso de lixiviación que sufren con el paso del tiempo, lo que los convierte de igual forma en una importante fuente para la incorporación de los MPs a los ambientes marinos.

Friedrich *et al.* [71] reportaron la degradación del nylon 6 mediante el uso del hongo de podredumbre blanca *Bjerkandera adusta*. Los resultados mostraron la desintegración y fragmentación del Nylon 6, así como un decremento en el número de masa molecular media de 16900 a 5600 y cambios en las propiedades térmicas como el punto de fusión en un periodo de 60 días de incubación. Friedrich *et al.* [72] estudiaron el crecimiento de tres cultivos mixtos en PA6 de diferentes pesos

moleculares medios (1400, 2100, 6800 y 11000), los cultivos mixtos mostraron una mayor degradación en oligómeros de nylon 6 con menor peso molecular mientras que al aumentar el peso molecular del polímero se observó una disminución en el consumo de oxígeno y producción de CO<sub>2</sub> hasta la inhibición del crecimiento en aquellos con un peso molecular medio de 11000. Por otro lado, se observó un mayor consumo de oligómeros lineales con respecto a oligómeros cíclicos posterior a su incubación por 28 días.

Yamano *et al.* [73] encontraron que la proteobacteria perteneciente a la familia *Alteromonadaceae* presente en agua de mar es capaz de llevar a cabo la degradación de la PA4 ( $M_n: 15 \times 10^3$ ,  $M_w: 140 \times 10^3$ ) en un 30% posterior a su incubación durante 4 semanas, asimismo, se observó mediante pruebas en campo que al sumergir films de PA4 en diferentes zonas marinas, la degradabilidad del polímero se ve afectada por las diferencias medioambientales de las zonas de estudio, así como la población bacteriana.

Tomita, Ikeda y Ueno [58] estudiaron la degradación de la PA12 y PA66 mediante el uso de la bacteria termófila *Geobacillus thermocatenulatus*, los resultados mostraron una disminución en peso del polímero, asimismo, se observó una disminución en el peso molecular de 41 000 a 11 000 y 43 000 a 17 000 para la PA12 y PA66 posterior a su incubación durante 20 días a 60°C, respectivamente.

Debido a la amplia variedad de compuestos contaminantes presentes en los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, los potenciales efectos tóxicos que estos pueden ocasionar a la salud humana y el medio ambiente, así como su alta resistencia a la degradación por procesos naturales, su remoción y/o eliminación se ha convertido en uno de los temas de mayor importancia en los últimos años para poder asegurar agua de calidad.

## **1.7. Tratamientos de Oxidación Avanzada**

Desde hace años, se han llevado a cabo una gran variedad de estudios para evaluar la degradación de los diferentes MPs, específicamente, con las poliamidas se ha

estudiado su degradación bajo distintas condiciones físicas, presencia de aditivos y compuestos químicos, sin embargo, el objetivo de estos estudios ha estado encaminado principalmente en conocer su comportamiento y posibles mejoras a nivel comercial más que su degradación como contaminante, por el contrario y desde el punto de vista medioambiental, diversos grupos de investigación alrededor del mundo han enfocado sus trabajos en desarrollar nuevos métodos para su tratamiento y degradación como contaminante.

Por otro lado, Jiang *et al.* [74] estudiaron la degradación fotocatalítica de distintos MPs entre ellos la PA66 mediante el uso oxiclورو de bismuto rico en hidróxidos. Los análisis de FTIR no mostraron diferencias entre la PA66 sin degradar y posterior al tratamiento, sin embargo, los análisis por SEM mostraron la formación de diversos huecos en la superficie de las partículas de PA66 como consecuencia de la degradación de la PA66 en las condiciones de estudio.

De igual forma, Lee *et al.* [75] estudiaron la degradación de fibras de PA66 mediante el uso  $\text{TiO}_2$  bajo radiación UV. Los autores observaron una pérdida de masa de la PA66 del 97% en un periodo de 48 h bajo radiación UVC a una concentración de catalizador de 100 mg/L, asimismo, se observó la formación de huecos en la superficie de la fibra atribuidos al ataque de los radicales hidroxilo.

De la misma forma, Zhao *et al.* [57] evaluó el efecto de la presencia de MPs de PA66 en la remoción de contaminantes de un consorcio de lodos aeróbicos granulares. Los resultados mostraron que la presencia de MPs redujeron la eficiencia de remoción de los lodos en la etapa temprana del tratamiento como consecuencia de daños en la estructura de los lodos. El estudio mostró que a mayor concentración de MPs, la tasa de remoción de COD en los primeros 10 días se vio ligeramente afectada al disminuir de 89.69 a 84.94% para los lodos sin presencia de PA66 y a una concentración de 0.5 g/L, respectivamente. Asimismo, se observó que a medida que transcurría el proceso, la tasa de remoción de COD se vio incrementada debido a la adaptación de los lodos a la presencia de la PA66.

Enfocado en la creciente preocupación y necesidad en la eliminación de estos contaminantes se han aplicado una gran variedad de procesos tanto físicos,

químicos y biológicos, así como combinaciones de estos mismos con la finalidad de lograr su eliminación de manera eficiente, sin embargo, la aparición de nuevos contaminantes en un tiempo relativamente corto ha puesto en evidencia que las tecnologías tradicionalmente aplicadas en el tratamiento de aguas residuales, no están diseñadas para compuestos altamente estables como los MPs encontrados en los cuerpos de agua actualmente, ejerciendo de esta manera una mínima o nula influencia sobre ellos.

En este sentido, diversas investigaciones se han centrado en la búsqueda y desarrollo de procesos que permitan llevar a cabo la degradación de estos contaminantes de una manera más eficiente.

### ***Procesos de oxidación Avanzada***

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) fueron propuestos por primera vez a finales de la década de 1980 por Glaze y colaboradores como una novedosa alternativa para la purificación de agua. Su alta eficiencia y eficacia ha convertido a estos procesos en una excelente herramienta para el tratamiento de una amplia variedad de aguas residuales y contaminantes. De manera global, los POAs son definidos como aquellos procesos que implican la generación y uso del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) como un agente altamente oxidante para la degradación de compuestos recalcitrantes presentes en el agua [52], [76].

La importancia del radical  $\cdot\text{OH}$  en estos procesos se debe a que es una especie altamente oxidante con un potencial de oxidación de 2.8 V, solo por debajo del flúor (tabla 4); de igual forma, sus constantes de velocidad de reacción en el orden de  $10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  lo convierten en una especie no selectiva capaz de reaccionar rápidamente por diversas reacciones termodinámicamente favorables y, con ello, degradar compuestos como alquenos, halo alcanos, alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos, alcanos, aromáticos, polímeros, surfactantes, pesticidas, fármacos y colorantes [52], [77], que son de difícil oxidación por oxidantes convencionales como el oxígeno gaseoso, ozono y cloro [76], [78].

A pesar de que el radical  $\cdot\text{OH}$  es el agente oxidante más importante en los POAs, una de las principales limitaciones de esta especie reactiva es su corto periodo de vida. Sin embargo, mediante reacciones secundarias y dependiendo del tipo de proceso, comúnmente se lleva a cabo la generación de radicales y especies activas de oxígeno adicionales con menor reactividad principalmente el anión radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^{\cdot-}$ ), radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) y radicales piroxilos orgánicos ( $\text{ROO}^{\cdot}$ ) que de igual forma, pueden desempeñar un papel importante durante el proceso de degradación [79].

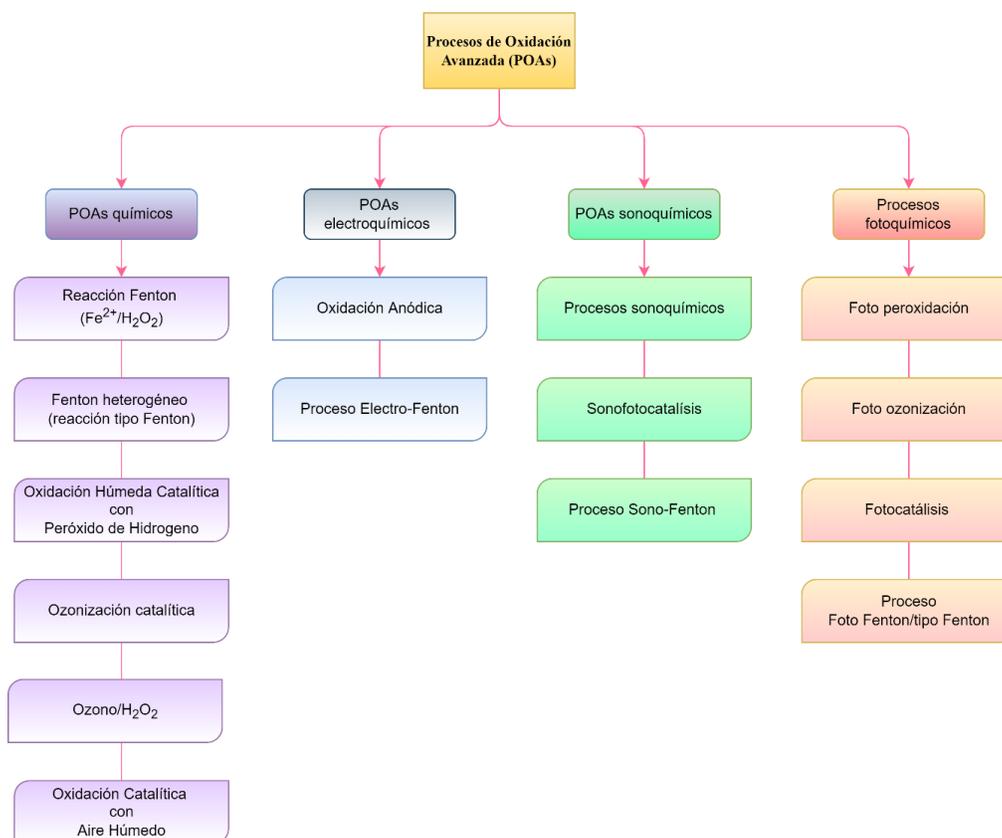
**Tabla 4.** Potencial de oxidación de las especies oxidantes más comunes vs NHE [80].

| <b>Especie</b>                                   | <b>Potencial (V)</b> |
|--|----------------------|
| Flúor ( $\text{F}_2$ )                           | 3.03                 |
| Radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ )           | 2.8                  |
| Radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )       | 2.5-3.1              |
| Oxígeno ( $\text{O}_2$ )                         | 2.42                 |
| Ozono ( $\text{O}_3$ )                           | 2.07                 |
| Peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) | 1.78                 |
| Radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2^{\cdot-}$ )  | 1.7                  |
| Permanganato                                     | 1.68                 |
| Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )              | 1.57                 |
| Cloro ( $\text{Cl}_2$ )                          | 1.36                 |
| Bromo  | 1.09                 |
| Iodo   | 0.54                 |

En este sentido, los POAs han mostrado ser una excelente alternativa para la eliminación de diversos contaminantes recalcitrantes logrando su casi completa oxidación en agua transformándolos en pequeños ácidos orgánicos, dióxido de carbono y iones inorgánicos; no obstante, y dependiendo de la naturaleza del contaminante, no siempre es posible su completa mineralización por lo que en diversas ocasiones este tipo de procesos dan como resultados compuestos de menor peso molecular más fácilmente biodegradables, así como compuestos que ya no representan un riesgo para la salud [81].

## Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

En la actualidad, debido a la amplia variedad de POAs que se utilizan, estos pueden ser clasificados de distintas maneras; una de las más aceptadas y completas es aquella basada en el mecanismo involucrado para la generación de los  $\cdot\text{OH}$  como se muestra a continuación en la figura 10.



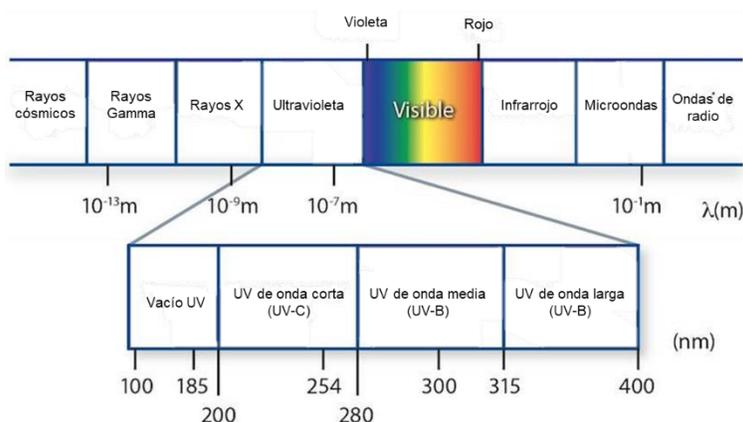
**Figura 10.** Clasificación de los POAs basado en el mecanismo para la generación de radicales hidroxilo [80].

Ya que en el presente trabajo se ha utilizado un proceso de tipo fotoquímico nos detendremos de forma más específica en el estudio de este tipo de procesos principalmente y con mayor énfasis en el proceso foto-Fenton.

## Procesos fotoquímicos

La radiación UV-visible ha mostrado ser una efectiva alternativa en los diferentes POAs, energéticamente amigable y con eficiencias elevadas para la generación de las principales especies reactivas.

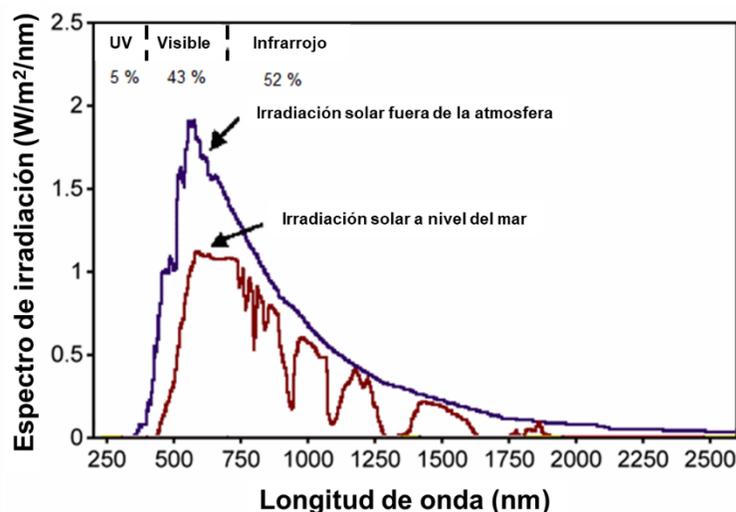
El espectro de radiación visible se encuentra en el rango de 400-800 nm, por su parte, la radiación ultravioleta se divide en 4 regiones (Fig. 11): UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm), UVC (200-280 nm) y UVV (<200 nm) [82].



**Figura 11.** Espectro de radiación electromagnética [83]

Existen en el mercado actual fuentes de iluminación comúnmente utilizadas como las lámparas de mercurio de alta presión y arco de Xe, así como la tecnología LED que han cobrado gran interés gracias a los menores costes y gastos energéticos en comparación de las lámparas tradicionales. En la actualidad, el uso de la radiación solar natural como una fuente para promover la eficiencia de los POAs y con la finalidad de disminuir costos, así como aprovechar los recursos naturales de una manera más sostenible, se está imponiendo en este tipo de tecnologías.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la energía disponible de esta fuente de radiación solar natural presenta una limitante ya que únicamente un 5% corresponde a radiación ultravioleta y el resto al espectro visible y radiación infrarroja (Fig. 12) [82].



**Figura 12.** Espectro de irradiación solar fuera de la atmósfera y a nivel del mar [84].

De igual forma, los procesos foto oxidativos son capaces de ser aplicados en conjunto con el uso de potentes agentes oxidantes como el  $O_3$  y  $H_2O_2$ , así como de una amplia variedad de catalizadores ( $Fe^{3+}$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , etc.) con la finalidad crear una sinergia y de esta manera obtener una mayor eficiencia en el proceso de degradación.

### 1.8. Proceso Fenton y Foto-Fenton

La reacción Fenton fue propuesta por primera vez en el año de 1894 por H. J. H. Fenton en su experimento para llevar a cabo la degradación de ácido tartárico mediante la mezcla de  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$  [85]. Esta mezcla es mejor conocida como reactivo Fenton y ha ganado gran interés desde su descubrimiento debido a su capacidad para la generación de radicales hidroxilo.

En dicho proceso, el  $Fe^{2+}$  es oxidado a  $Fe^{3+}$  y, a la par, el  $H_2O_2$  es reducido a ion hidroxilo y radical hidroxilo (Ec. 1), por su parte, el  $Fe^{3+}$  reacciona con el  $H_2O_2$  presente en el medio para producir radicales perhidroxilo; sin embargo, estos radicales presentan un potencial de oxidación de 2.01 eV, inferior al presentado por el  $\cdot OH$  y asimismo, este radical tiene la capacidad de oxidar al  $Fe^{2+}$  lo que genera

una mayor cantidad de Fe<sup>3+</sup> en solución y a su vez propicia la formación de distintas especies de oxígeno en el medio diferentes al radical hidroxilo como se muestran en las Ec 2-6 [80], [86], [87].



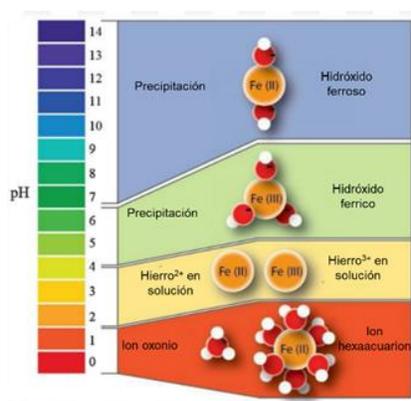
De acuerdo a las velocidades de reacción de  $K_1 = 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $K_2 = 0.001-0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  de las reacciones. 1 y 2, respectivamente, la regeneración del Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> ocurre de manera más lenta por lo que la acumulación del Fe<sup>3+</sup> en el medio se convierte en una de las principales limitantes al reducir significativamente la producción de radicales hidroxilo [86], [88]. En este sentido, el uso de la radiación UV/visible ha desempeñado un papel importante en el proceso al llevar a cabo la foto reducción del Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> mediante el uso de la energía proveniente de la luz y, con ello promover la formación de nuevos  $\cdot\text{OH}$  (Ec. 7) [89].



El proceso Fenton sin la presencia de complejos ligandos comúnmente se desarrolla en medio ácido, ligeramente por debajo de 3 (2.8 es el más utilizado). Esto se debe a la especiación del hierro a diferentes valores de pH. A valores de pH entre 2.5-3 el Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> (Fig. 13) se mantienen en mayor proporción en disolución, siendo la especie de Fe<sup>3+</sup> la que se encuentra mayoritariamente en el medio en forma de Fe(OH)<sup>2+</sup> (Ec. 8-10), que a su vez, exhibe una mayor foto actividad en comparación con el resto de especies de hierro presentes. Asimismo, la formación de complejos coordinados de Fe<sup>3+</sup> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, así como de las especies Fe(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> y Fe(OH)(HO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> permiten funcionar como una fuente constante de Fe<sup>2+</sup> [85], [90], [91].



Por el contrario, a valores de pH <2, la reacción se ralentiza como consecuencia de la formación del complejo  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Aunado a ello, a bajos valores de pH, los iones  $\text{H}^+$  ejercen un efecto negativo al proceso al comportarse como atrapadores de los  $\cdot\text{OH}$ , provocando la formación de iones oxonio  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  que ocasionan que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se vuelva electrófilo, lo que reduce directamente su reactividad con el hierro. Por otro lado, a valores de pH >4 la formación de radicales se ve afectada debido a la formación de hidroxocomplejos férricos que precipitan y disminuyen drásticamente la eficiencia, al mismo tiempo estos hidroxocomplejos formados ocasionan una mayor turbidez en el medio lo que impide la penetración de la luz [91], [92].



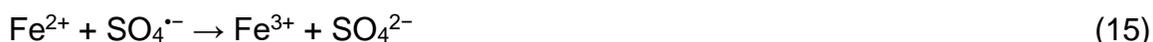
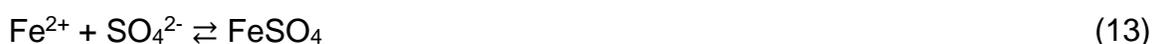
**Figura 13.** Especiación del hierro a diferentes valores de pH [91].

Por otro lado, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  también desempeña un papel importante durante el desarrollo del proceso, de acuerdo a datos reportados en bibliografía a cierta concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la producción de radicales hidroxilo se ve beneficiada alcanzando su máximo, asimismo, valores ligeramente por encima del óptimo tienden a favorecer parcialmente el proceso al permitir la regeneración del  $\text{Fe}^{2+}$ , sin embargo, a la par este puede ejercer un efecto negativo al funcionar como un atrapador del  $\cdot\text{OH}$ , esta interacción ocasiona la generación de radicales  $\text{HO}_2\cdot$  (Ec. 11) los cuales presentan un menor potencial de oxidación y con ello, se ve disminuida la eficiencia del proceso [80], [85], [88], [92].



La presencia de iones inorgánicos comúnmente presentes en las aguas residuales de origen doméstico e industrial han sido reportados como otro de los puntos a tomar en cuenta durante los procesos que involucran el uso del hierro para la generación de los radicales hidroxilo. Estos iones inorgánicos tienen la capacidad ejercer un efecto negativo en el proceso al inhibir o ralentizar la formación de los radicales mediante tres principales vías: precipitación del hierro, secuestro de los  $\cdot\text{OH}$  y/o coordinación con el  $\text{Fe}^{3+}$  disuelto para la formación de complejos con menor reactividad [85], [93]. Entre estos iones inorgánicos se han reportado ampliamente los fosfatos, sulfatos, organosulfatos, fluoruros, carbonatos, bromuros, iones cloro y cobre, entre otros [87].

Por su parte, los iones sulfato tienen la capacidad de formar complejos con el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (Ec. 12-18), sin embargo, a pesar de la formación de complejos capaces de sufrir fotólisis como el  $\text{FeSO}_4^+$ , el rendimiento cuántico para la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  presenta un serio inconveniente al ser de tan solo 0.05, lo que ocasiona la acumulación de  $\text{Fe}^{3+}$  [87], por otro lado, al reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y los radicales hidroxilo, se promueve la formación de radicales los cuales presentan un menor potencial de oxidación como en el caso del radical hidroxiperoxilo:



De igual forma, el ion cloro tiene la capacidad de ser un complejante del hierro y atrapador de los radicales hidroxilo, en las reacciones 19-20 se muestran las principales reacciones involucradas [87].





A pesar de que la interacción de los iones cloro con el hierro y los radicales hidroxilo conducen a la formación de distintos radicales como el  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  y  $\text{HOCl}^-$ , la presencia de este ion ocasiona un efecto negativo en el proceso debido a la selectividad y el menor potencial de oxidación que estos radicales formados exhiben, lo que da como resultado una disminución en la velocidad de degradación y por lo tanto, una caída en la eficiencia.

Por otro lado, la presencia de haluros como el cloro, bromo y yodo en este proceso y resto de POAs, además de ejercer un efecto negativo en la concentración y eliminación de las especies oxidantes, son capaces de llevar a cabo su unión covalente con la materia orgánica presente en el medio como materia orgánica disuelta e incluso los mismos contaminantes a degradar y subproductos de degradación, y, según Yang & Pignatello [94], en esta situación la toxicidad de estos nuevos subproductos va de acuerdo al siguiente orden de unión con el halógeno  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ .

Asimismo, la formación de óxidos de halógenos en el medio son un tema de gran relevancia ya que de igual forma que aquellos subproductos en los que los haluros se han incorporado a su estructura, estos representan un alto potencial como contaminantes y riesgo para la salud humana y medio ambiente debido a su alta toxicidad, potencial como mutágeno y posible carcinógeno [94], [95].

A pesar de las limitaciones que se han reportado sobre el proceso foto-Fenton, diversas investigaciones se han centrado en su aplicación y debido a su efectividad, el proceso foto-Fenton ha sido ampliamente estudiado y utilizado eficientemente en la degradación de diversos contaminantes de manera individual (tabla 5) o en mezclas complejas como las encontradas en los efluentes de la industria textil [96],

industrial del papel [97], de la industria de la coquización [98], industria farmacéutica [99], así como de fábricas de pintado automotriz [100].

**Tabla 5.** Degradación de contaminantes a través del proceso foto-Fenton.

| Condiciones   | Contaminante                    | Porcentaje de remoción | Fuente de irradiación                             | Autor |
|---|---------------------------------|------------------------|---|-------|
| Complejo de citrato de hierro                             | Ciprofloxacino                  | 86%                    | Lámpara de luz negra ( $\lambda_E = 365-410$ nm)  | [101] |
|   | Fluoxetina                      | 80%                    | Lámpara UV ( $\lambda_E = 365$ nm)                | [101] |
| Composite de $Fe_2O_3$ -Diatomea                          | Rodamina B                      | 81%                    | Lámpara UV/vis ( $\lambda_E = 420$ nm)            | [102] |
| Sulfato de hierro   | Hexaxinona                      | 100%                   | Lámpara UV ( $\lambda_E = 365$ nm)                | [103] |
|   | Diuron                          | 76%                    | Lámpara UV ( $\lambda_E = 365$ nm)                | [103] |
| Ferrioxalato  | Esfenvalerato                   | 75%                    | Lámpara UVC ( $\lambda_E = 254$ nm)               | [104] |
| Framework basado en Fe(III)                               | Tris-(2-cloroisopropil) fosfato | 95%                    | Lámpara UVC ( $\lambda_E = <420$ nm)              | [105] |
| Complejo de Fe(III)-ácido etilendiamina-N, N'-disuccínico | ciclofosfamida                  | 100%                   | Lámpara de arco de Xe ( $\lambda_E = 290-800$ nm) | [106] |
|   | 5-fluorouracilo                 | 100%                   | Lámpara de arco de Xe ( $\lambda_E = 290-800$ nm) | [106] |

En el presente trabajo se abordará principalmente la degradación de la PA66 así como su comparación con la PA6, PES y aramida, a través del proceso foto-Fenton.



## **2.- OBJETIVOS**

---

El principal objetivo de esta tesis doctoral es estudiar el uso del proceso foto-Fenton como una alternativa en la degradación de microplásticos provenientes de aguas residuales industriales, específicamente de la familia de las poliamidas.

A continuación, se describen los objetivos específicos planteados para el presente trabajo:

- Evaluar la estabilidad de los microplásticos bajo radiación solar simulada a pH 2.8 y 6.5, en presencia y ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Evaluar el efecto del proceso foto-Fenton y la adición de distintos compuestos en la degradación de la PA66 a nivel laboratorio.
- Caracterizar mediante técnicas analíticas los microplásticos sometidos al proceso foto-Fenton con la finalidad de determinar el grado de degradación.
- Obtener las mejores condiciones de degradación de la PA66 a nivel laboratorio mediante el estudio del efecto del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través del diseño de experimentos tipo Doehlert.
- Estudiar la degradación de la PA66 mediante el proceso foto-Fenton a escala planta piloto bajo radiación LED o radiación LED + solar, mediante el uso de las condiciones optimizadas para conocer su posible comportamiento en condiciones ambientales.
- Comparar el efecto del proceso foto-Fenton en la degradación de la PA66, PA6, aramida y poliéster bajo condiciones optimizadas para conocer su comportamiento y degradación de acuerdo con su estructura.



# **3.- REACTIVOS E INSTRUMENTAL**

---

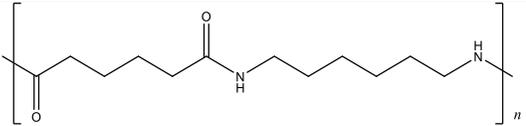
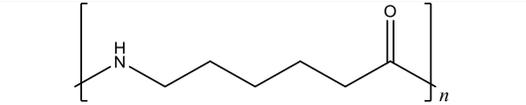
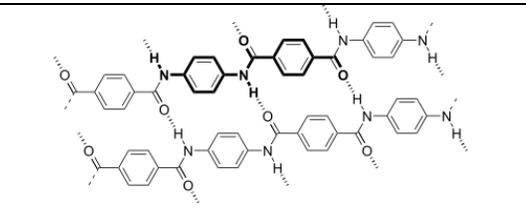
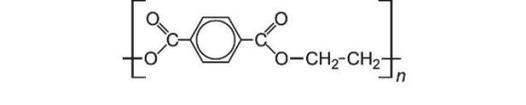


### 3.1. Microplásticos y reactivos

#### *Microplásticos*

Los microplásticos considerados como contaminantes utilizados se listan en la tabla 6. La PA66 empleada para el proceso de degradación fue obtenida de los residuos de fibra de un proceso textil, esta presentaba un amplio rango de tamaños por lo que fue sometida a tamizado por diferentes tamaños de poro (2-0.005 mm) con la finalidad de mantener un tamaño lo más homogéneo posible para su degradación y posterior análisis, así como para mantener el tamaño lo más acercado posiblemente al rango de tamaños de acuerdo a la clasificación de MPs. Las muestras tamizadas seleccionadas para llevar a cabo los ensayos de fotodegradación fueron aquellas con un tamaño entre 0.2-0.02 mm.

**Tabla 6.** Contaminantes empleados para su degradación mediante el proceso foto Fenton.

| Contaminante    | Estructura química   |
|-----------------|--|
| Poliamida 6,6   |  <p>The structure shows a repeating unit of polyamide 6,6 enclosed in brackets with a subscript 'n'. It consists of a hexamethylene diamine chain (—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—NH—) linked to a hexanedioic acid chain (—CO—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—CO—) via amide bonds.</p> |
| Poliamida 6     |  <p>The structure shows a repeating unit of polyamide 6 enclosed in brackets with a subscript 'n'. It consists of a hexamethylene diamine chain (—NH—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—NH—) linked to a hexanedioic acid chain (—CO—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—CO—) via amide bonds.</p>  |
| Aramida         |  <p>The structure shows a complex repeating unit of aramida, featuring multiple benzene rings connected by amide bonds, representing a polybenzamide structure.</p>  |
| Poliéster (PES) |  <p>The structure shows a repeating unit of polyester (PES) enclosed in brackets with a subscript 'n'. It consists of a terephthalate chain (—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CO—) linked to an ethylene glycol chain (—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—) via ester bonds.</p>         |

## Reactivos

En la tabla 7 se enlistan los reactivos y disolventes químicos utilizados en la presente tesis. Los reactivos han sido utilizados sin ningún proceso de purificación previa.

**Tabla 7.** Reactivos y disolventes utilizados en la presente tesis.

| Reactivo                        | Formula química          | Pureza     | Proveedor     |
|---------------------------------|--------------------------|------------|---------------|
| 1,10-fenantrolina               | $C_{12}H_8N_2$           | 99%        | Sigma-Aldrich |
| Acetato de amonio               | $CH_3COONH_4$            | 99%        | Merk          |
| Ácido acético                   | $CH_3COOH$               | 100%       | Merk          |
| Ácido ascórbico                 | $C_6H_8O_6$              | 99%        | Merk          |
| Ácido fórmico                   | $CH_2O_2$                | 85%        | Panreac       |
| Ácido sulfúrico                 | $H_2SO_4$                | 96%        | Panreac       |
| Agua MQ                         | -                        | -          | -             |
| Alcohol bencílico               | $C_7H_8O$                | 98%        | PRS           |
| Cloruro de hierro hexahidratado | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$     | 99%        | Scharlau      |
| Diclorometano                   | $CH_2Cl_2$               | 99%        | Panreac       |
| Etilenglicol                    | $C_2H_6O_2$              | 99%        | Panreac       |
| Hidróxido de sodio              | $NaOH$                   | 100%       | Panreac       |
| Metavanadato de amonio          | $H_4NO_3V$               | 99.9       | Sigma-Aldrich |
| Alcohol bencílico               |                          |            |               |
| Peróxido de hidrogeno           | $H_2O_2$                 | 30 % (p/v) | Panreac       |
| Grafito                         |                          |            |               |
| Poliamida 66                    | $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$ | -          | -             |
| Poliamida 6                     | $(C_6H_{11}NO)_n$        | -          | -             |
| Aramida                         |                          |            |               |
| Tiras de peróxidos              |                          |            | Metria        |

### 3.2. Técnicas espectroscópicas de análisis utilizadas

#### *Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible*

Se empleó un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible (UV-Vis) de doble haz modelo UH5300 de la marca Hitachi (Fig. 14). El equipo esta provisto con una lámpara de flash de Xénon. Las mediciones se realizaron en modo de barrido, así como en concentración dependiendo de la muestra a analizar.



**Figura 14.** Espectrofotómetro UV-vis.

### ***Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)***

Esta técnica se basa en la absorción de luz en la región infrarroja por los enlaces químicos presentes en las moléculas lo que ocasiona movimientos vibracionales y rotacionales de estos mismos. Cada enlace posee una región de absorción específica y característica.

Los análisis por FT-IR se realizaron en el equipo infrarrojo de la marca Bruker modelo IFS 66/S. La resolución del espectro fue de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un rango de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , el espectro se obtuvo en modo ATR. Se realizaron 64 escaneos por espectro.

### **3.3. Técnicas microscópicas y calorimétricas utilizadas**

#### ***Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)***

Esta técnica se basa en la medición de los cambios en las propiedades físicas y químicas que experimenta una muestra en función de la temperatura con respecto al tiempo. Durante este análisis se lleva a cabo la medición de la cantidad de calor de exceso que irradia o absorbe la muestra problema tomando como referencia la diferencia de temperatura entre la muestra y un patrón o material de referencia. El uso de esta técnica hace posible la determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la muestra, así como su punto de fusión ( $M_p$ ) y porcentaje de cristalinidad con una alta sensibilidad y rapidez. Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de polímeros ya que brinda información referente a su estabilidad térmica, degradación térmica, pérdida de agua, etc.

Para su determinación se empleó el calorímetro modelo DSC 1 de la casa comercial Mettler Toledo (Fig. 15). El equipo cuenta con un sensor MultiStar robusto de 56 termopares con un rango de trabajo de 30-500°C. Los análisis se realizaron empleando una cantidad de muestra entre 0.8-1 mg en flujo de nitrógeno en el rango de 30-300°C para la PA66 y PA6 y, 30-500°C para la aramida, ambas con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Los datos fueron colectados y representados mediante el uso del software STARe. Para el análisis de resultados se tomó el segundo barrido, así como el pico presentado para el punto de fusión en el proceso de calentamiento.



**Figura 15.** Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 1.

### ***Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)***

Mediante un cañón de emisión de campo se genera un haz de electrones de alta y baja energía, estos electrones son focalizados para realizar un barrido sobre la superficie de la muestra mientras que una serie de sensores en el microscopio recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la muestra para obtener una imagen que refleje las características superficiales tales como forma, textura y composición química. Esta técnica es de gran utilidad para el análisis de especímenes no conductores, proporciona una mayor resolución que el SEM convencional al permitir trabajar en un rango de energía mucho mayor.

Las imágenes obtenidas por FESEM se realizaron en el microscopio ULTRA 55 de la marca ZEISS (Fig. 16). Previo a su análisis las muestras fueron fijadas en el porta muestra y recubiertas con una fina capa de oro/platino en condiciones de vacío en

un pulverizador catódico de la marca BAL-TEC modelo SCD005, esto con la finalidad de hacer conductivas las muestras. Las muestras fueron analizadas con la magnificación adecuada con un voltaje de aceleración de 2 kV.



**Figura 16.** Microscopio Electrónico Barrido de Emisión de Campo.

### **3.4. Otras técnicas de análisis de control**

#### ***pH-metro***

Para el ajuste y medida de pH se utilizó un pH-metro de la casa comercial Crison modelo Basic 20+ (Fig. 17).



**Figura 17.** pH-metro.

#### ***Dispersión de Luz Dinámica***

La Dispersión de Luz Dinámica (DLS) o Dispersión de Luz cuasi Elástica (QUELS) es una de las técnicas más utilizadas en la medición del tamaño y distribución de partícula. En esta técnica, la muestra es iluminada con un haz de luz y mediante un

detector de fotones rápido se miden las fluctuaciones de luz dispersada por parte de las moléculas o partículas en un ángulo de dispersión theta. Las fluctuaciones de intensidad proporcionan información sobre la velocidad del movimiento Browniano de la partícula y, por lo tanto, el tamaño de partícula es obtenido utilizando la relación Stokes-Einstein. Los análisis fueron realizados en el Zetasizer Nano ZS de la casa comercial Malvern (Fig. 18).

La determinación del tamaño de partícula de las fibras en estudio se realizó para las fibras sin ningún tratamiento, así como para las fibras posterior al proceso de degradación. Las determinaciones se realizaron en agua mili Q, medio de degradación y en diferentes medios de dispersión.

Para el análisis en agua mili Q, se preparó una dispersión de MP de 20 mg/L en agua, se tomó una alícuota de 3 mL y se transfirió a una celda de plástico. Por su parte, el análisis en medio de degradación consistió en tomar una alícuota de 3 mL previo a la irradiación y posterior al proceso de degradación sin ningún pretratamiento de la muestra. Por otro lado, para el análisis de las fibras en diferentes medios se utilizó etilenglicol, ácido fórmico al 5 y 10 %. Se prepararon dispersiones de 20 mg/L en cada medio y se analizaron de la misma forma que en agua y medio de degradación.



**Figura 18.** Analizador de tamaño de partícula Zetasizer Nano ZS.

### ***Determinación de área superficial***

Este método se basa en la adsorción de un gas inerte sobre la superficie del material, por lo general el gas utilizado es  $N_2$  a baja temperatura. El área de superficie específica fue determinada mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), de igual forma se determinó la distribución de porosidad y volumen de poro mediante el modelo BJH (Barreto, Joyner y Halenda) tanto en la curva de adsorción como de desorción.

La determinación se realizó en el equipo ASAP 2020 PLUS de la marca Micromeritics (Fig. 19) se empleó una cantidad de muestra de aproximadamente 250 mg.

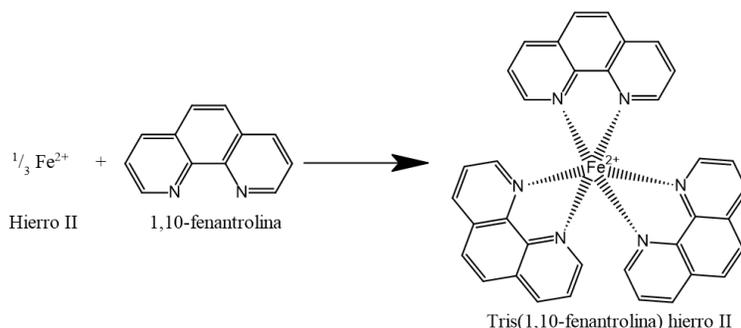


**Figura 19.** Analizador de área superficial ASAP 2020 plus.

### ***Determinación de hierro en disolución***

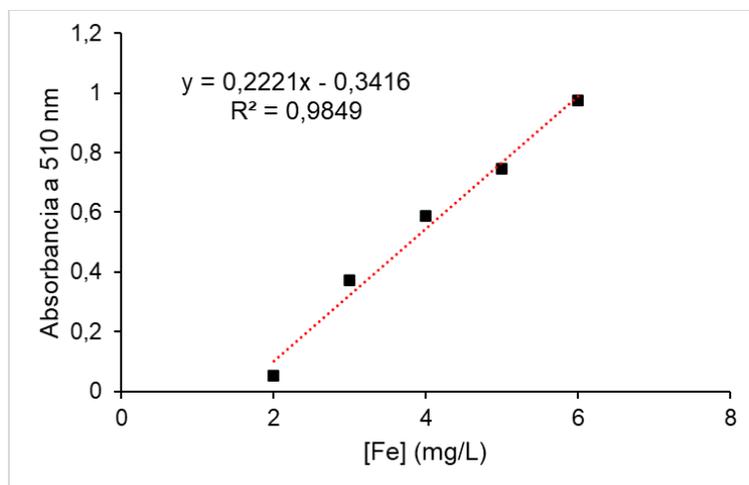
El ion ferroso en disolución a valores de pH entre 2 y 9 reacciona con tres moléculas de 1,10-fenantrolina dando como resultado la formación del complejo Tris-(1,10-fenantrolina) de hierro II (Fig. 20) de color rojo-naranja el cual absorbe a 510 nm. Para asegurar la rápida formación del complejo, así como su correcta cuantificación es necesario el uso de una disolución tampón que proporcione un pH del medio entre 3-3.5. Es importante tomar en consideración que la medida del hierro se ve afectada por la presencia de agentes oxidantes como el  $H_2O_2$  al realizar la oxidación del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , que a su vez no reacciona con la 1,10-fenantrolina para formar el complejo.

Para asegurar que todo el hierro en el medio se encuentre como  $\text{Fe}^{2+}$  se adiciona ácido ascórbico en exceso para reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  y así, obtener la correcta complejación y posterior cuantificación.



**Figura 20.** Formación del complejo Tris-(1,10-fenantrolina) de hierro II.

El complejo formado obedece a la ley de Beer por lo que la concentración del  $\text{Fe}^{2+}$  se determina mediante ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración elaborada a diferentes concentraciones de hierro (Fig. 21).



**Figura 21.** Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del hierro en disolución.

Para su determinación se toma una alícuota de 4 mL y se filtra con un filtro de 0.45 m, se añaden 0.5 mL de disolución de 1,10-fenantrolina (0.1 % p/v en agua destilada) y 0.5 mL de disolución tampón (250 g/L de acetato de amonio y 700 mL/L

de ácido acético en agua destilada. Por último, añadir la cantidad correspondiente a una punta de espátula de ácido ascórbico, agitar con ayuda de un agitador vórtex. Se deja reposar 1 minuto y posteriormente se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a 510 nm. El blanco se realizó siguiendo el procedimiento descrito sustituyendo la muestra por agua destilada.

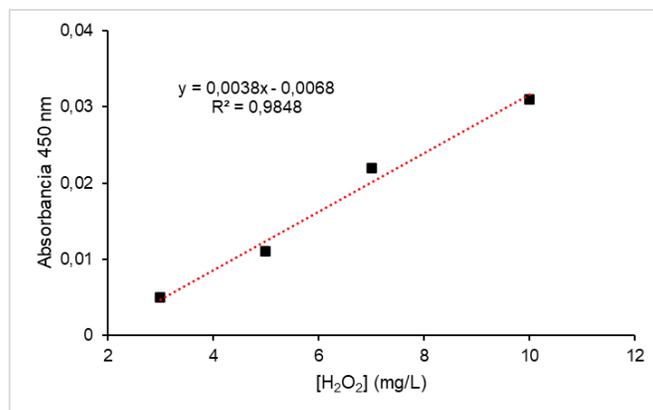
### ***Determinación de peróxido de hidrogeno***

Este método se basa en la reacción del peróxido de hidrogeno con el metavanadato dando paso a la formación de catión peroxivanadio (Ec. 26), este catión presenta una coloración rojo-naranja la cual es posible determinar espectrofotométricamente con un máximo de absorción 450 nm. El método es fiable a concentraciones de inferiores de 3 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a la estabilidad de catión metavanadato.



Para la realización se toma una alícuota de 5 ml del medio y se depositan en un matraz aforado de 10 mL, se añaden 1030 µL de metavanadato de amonio (0.06 M de metavanadato de amonio en 0.36 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se afora con agua y se mide la absorbancia a 450 nm en el espectrofotómetro (Espectrofotómetro UH5300, Hitachi). El blanco es preparado siguiendo el mismo procedimiento sustituyendo la muestra por agua.

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determina mediante ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración elaborada a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 22).



**Figura 22.** Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del peróxido de hidrogeno por el método de metavanadato.

De igual forma, se han utilizado tiras semicuantitativas para la medición rápida del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un rango de 0-100 mg/L (METRIA).

### ***Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)***

La DQO permite determinar la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación completa de los compuestos presentes en el medio y con ello medir la calidad del agua en estudio. Esta mide compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. A pesar de su fiabilidad y amplia aplicación en el análisis de aguas es importante considerar la influencia de la materia no orgánica en el resultado.

Esta técnica se basa en la oxidación química de los compuestos orgánicos en medio ácido hasta dióxido de carbono mediante el uso de un fuerte agente oxidante (dicromato de potasio, ioduro de potasio o permanganato de potasio) y utilizando sulfato de plata como catalizador. El cloruro presente en el medio puede actuar como un interferente, por lo que este es enmascarado por el sulfato de mercurio. Con ello se determina espectrofotométricamente la cantidad de ion dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) remanente en el medio posterior a la oxidación. La DQO se expresa en mg/L que indica la cantidad de oxígeno consumida para oxidar químicamente la materia orgánica en un litro de solución.

Las medidas de DQO se han realizado utilizando kits (10 - 150 mg/l Spectroquant®, Fig. 23) los cuales contienen K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HgSO<sub>4</sub>. Para la realización es

necesario agitar la cubeta para suspender el sedimento presente en el fondo, posteriormente, con ayuda de una pipeta se adicionan cuidadosamente 3 mL de la muestra en la cubeta de manera lenta dejando deslizar el líquido por las paredes manteniendo inclinada en todo momento la cubeta. Una vez adicionada la muestra, se cierra la cubeta y agita vigorosamente tomándola en todo momento por la tapa. Se precalienta el termorreactor (Spectroquant TR 620) a 148 °C de acuerdo a los programas preinstalados, una vez alcanzada la temperatura se introducen las cubetas y se mantienen a dicha temperatura durante 120 min. Terminado el tiempo se extraen las cubetas y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante 10 min, a continuación, se agitan por balanceo y nuevamente, se dejan enfriar a temperatura ambiente por 30 min. Por último, se enciende el espectrómetro de DQO (Spectroquant nova 60) y se leen las cubetas. El resultado final expresado por el equipo se da en mg/L.



**Figura 23.** Kit para DQO, digester y espectrofotómetro para kit de determinación de DQO.

### ***Análisis de Carbono Orgánico Total (COT)***

El análisis de COT es una técnica muy útil que permite cuantificar de manera inespecífica la cantidad de compuestos orgánicos presentes en una muestra de agua.

El valor de COT es obtenido mediante la diferencia entre el Carbono total y el Carbono Inorgánico Total (CIT) ( $COT=CT-TIC$ ). El valor obtenido se da como resultado de la detección de  $CO_2$  mediante un detector infrarrojo no dispersivo. Para

el caso de muestras de agua filtradas el valor obtenido se considera como Carbono Organico Total Disuelto (COT).

Para su análisis, dependiendo de la cantidad de solidos y su tamaño, la muestra es filtrada o analizada sin ningún proceso de filtrado. Posterior a la inyección de la muestra, esta es dirigida a un horno a 680°C en donde se transforma el CT a CO<sub>2</sub> el cual es arrastrado al detector mediante aire de alta pureza. Por otro lado, la determinación del TIC se realiza a la par mediante la mezcla de la muestra con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 25% lo que desplaza el equilibrio de los bicarbonatos a CO<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub> generado es purgado mediante flujo de aire y analizado en el detector.

### ***Determinación de la viscosidad relativa y masa molecular relativa (M<sub>n</sub>)***

Se preparó la dispersión de acuerdo con lo comentado anteriormente y se tomaron 100 mL del medio sin irradiar y posterior a 7 h de irradiación. Se añadieron 100 mL de diclorometano y se dejó reposar durante 2 h para obtener la precipitación de las partículas. A continuación, se evaporó el diclorometano mediante el uso del rotavapor a una temperatura de 60°C y vacío de 290 mmHg, la muestra obtenida fue secada a 100°C durante 1 h. Finalmente, se agregaron 60 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% y se sometió a agitación durante 10 min.

### **Determinación de la densidad por método de picnómetro**

La densidad se determinó para la muestra sin irradiar y posterior a la degradación. De igual forma, se realizó este procedimiento para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin la presencia de la muestra.

Se colocó el picnómetro en un horno a 115°C durante 2 h, posteriormente, se retiró del horno y colocó en un desecador donde permaneció entre 15-20 min. Se llevó a cabo su pesado en una balanza analítica hasta obtener peso constante.

El picnómetro se enrasó con la muestra (agua, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PA66 sin tratamiento y PA66 posterior a degradación) y posteriormente se registró su peso.

La densidad se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\rho_d = \frac{m_{p+d} - m_p}{m_{p+w} - m_p} \rho_w \quad (27)$$

$\rho_d$ = Densidad del fluido

$m_{p+d}$ = Masa del picnómetro con el fluido

$m_p$ = Masa del picnómetro vacío

$m_{p+w}$ = Masa del picnómetro con agua

$\rho_w$ = Densidad del agua (0.997 g/mL a 25°C)

### Determinación de la viscosidad

La viscosidad se determinó mediante el uso del viscosímetro Cannon-Fenske.

De la muestra utilizada para la determinación de la densidad de la PA66 sin tratamiento y posterior a su tratamiento, se tomó una alícuota de 12 mL y se transfirió al viscosímetro Cannon-Fenske. Posterior a la carga del viscosímetro, este se sumergió en un baño María a 30°C durante 15 min para alcanzar una temperatura constante y controlada durante las mediciones. Mediante un bulbo de succión se desplazó el líquido dentro del viscosímetro ligeramente por encima de la marca de aforo A, como se muestra en la figura 24. A continuación, se retiró el bulbo de succión y se comenzó a medir el tiempo en el que líquido fluye del punto A al punto B. Cada medición se realizó por 5 veces manteniendo el viscosímetro dentro del baño María para evitar variaciones de temperatura.

Determinación de la viscosidad:

$$\eta = \frac{\rho_d t_d}{\rho_w t_w} \quad (28)$$

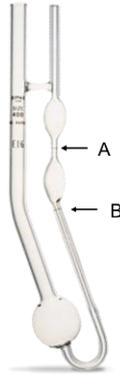
$\eta$ = Viscosidad (cp)

$t$ = Tiempo transcurrido del punto A al B del fluido

$t_w$ = Tiempo transcurrido del punto A al B del agua

$\rho_d$ = Densidad de la muestra

$\rho_w$ = Densidad del agua



**Figura 24.** Viscosímetro Cannon-Fenske.

La viscosidad relativa se calculó de acuerdo con la ecuación 29.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta_t}{\eta_0} \quad (29)$$

$t$ = Tiempo transcurrido del punto A al B del fluido

$t_0$ = Tiempo transcurrido del punto A al B del solvente

$\eta_r$ = Viscosidad relativa

$\eta_m$ = Viscosidad de la muestra (cp)

$\eta_0$ = Viscosidad del solvente (cp)

La masa molecular relativa ( $M_\eta$ ) se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación 30 propuesta por [107]:

$$M_\eta = 11500(\eta_r - 1) \quad (30)$$

# **4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---



#### 4.1. Condiciones de ensayo experimental

Para la realización de los ensayos a escala laboratorio, se emplearon vasos de precipitado de un volumen de 250 mL. Los estudios se realizaron a una concentración inicial de 20 mg/L para el caso de los microplásticos. Se estudio el efecto de la adición de Fe (III) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una concentración final de 5 mg/L y 10 mg/L, respectivamente, efecto del pH a 2.8 y pH del medio de dispersión (6.5). Las dispersiones se sometieron a agitación mediante un agitador magnético durante un periodo de 4 y 7 h en condiciones de oscuridad. El tiempo de 7 h fue utilizado únicamente para las fibras de PA66, PA6, PES y Aramida.

Para el caso de la PA66 fue utilizada la fibra con tamaños de partícula entre 0.2-0.02 mm. Como fuente de hierro se empleó cloruro de hierro (III) hexahidratado a una concentración inicial de 5 mg/L de Fe (III). De igual forma, se adicionaron 10 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (equivalente a la cantidad estequiométrica necesaria la completa oxidación). El pH de la dispersión se ajustó a 2.8 mediante la adición de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio al 0.1 M.

Con la finalidad de mantener la concentración constante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo de todo el experimento, se determinó su concentración mediante el método de metavanadato descrito en la sección 3.4. Para su adición, se empleó una bomba dosificadora (Dinko intruments). La bomba dosificadora se operó a un 1% de su capacidad con tiempo de parada de 60 min y tiempo de funcionamiento de 22 s.

La degradación de la PA66 se realizó considerando dos periodos según las condiciones: cortos y largos. El periodo corto constó de un máximo de 7 h y, por su parte, el periodo largo de un tiempo final de 100 h. En ambos periodos se tomaron alícuotas a determinados tiempos para seguir el proceso de degradación del MP.

Finalizado el tiempo de irradiación, la dispersión fue filtrada al vacío mediante un filtro de nitrocelulosa de 0.45 µm (Millipore). Se realizaron lavados con agua mili Q con el propósito de eliminar el remante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> así como la mayor cantidad de hierro que pudiera permanecer en la superficie de la fibra. Los contaminantes fueron secados a temperatura ambiente.

## 4.2. Plantas piloto y equipos de fotodegradación

### ***Simulador solar***

Para la realización de los experimentos a nivel laboratorio se empleó un simulador solar de la marca Oriel Instruments modelo 81160-1000 (Fig. 25). Este simulador cuenta con una lámpara de Xe de alta presión de 200-500 W la cual genera un espectro de radiación similar al obtenido en la superficie de la tierra procedente de la radiación solar.



**Figura 25.** Simulador solar Oriel.

### ***Planta piloto: Reactor solar con CPC-tecnología LED***

La planta piloto (Fig. 26) está compuesta de tres sistemas, sistema de fotoxidación CPC, sistema de fotoxidación LED y sistema de filtración, este último no se abordará a mayor profundidad en la descripción del sistema debido a que no es de interés en el presente trabajo. Por otro lado, las válvulas instaladas en el sistema permiten trabajar en modo reactor CPC, LED o en conjunto.

El reactor CPC cuenta con 12 tubos de vidrio de borosilicato de 32 mm de diámetro exterior y 1500 mm de longitud conectados en serie mediante codos de polipropileno en los extremos con un área de iluminación total de 1,9 m<sup>2</sup> y un volumen irradiado aproximado de 15 L, se asienta sobre una estructura inclinada a 37° (latitud local).

Este sistema cuenta con un radiómetro modelo SUV5 (rango de medida= 280-400 nm; irradiancia UVA/UVB máxima= 400 W/m<sup>2</sup>; Kipp & Zonen) el cual permite medir la radiación solar.



**Figura 26.** Planta piloto para el tratamiento de aguas residuales Apria Systems (vista lateral y posterior).

Por su parte, el proceso de fotoxidación LED cuenta con dos reactores LED anulares plateados (APRIA). Cada reactor incluye 30 LEDs UV ( $\lambda = 365-370$  nm; irradiancia= 1200 mW) y 30 LEDs visible ( $\lambda = 400-700$  nm; irradiancia 315 lúmenes), dando un total de 60 LEDs distribuidos en 4 tiras de (15 LEDs/tira). El reactor se conforma por dos tubos anulares concéntricos en donde el fluido a tratar pasa a través del tubo externo. Cada fotorreactor está provisto de un ventilador con la finalidad de refrigerar las tiras LED.

La planta piloto cuenta con dos tanques de alimentación de 50 L, cada uno elaborado de polietileno (ITC dosing Pumps) con la versatilidad de operar uno o ambos a la vez. La alimentación de los fotorreactores (LED y CPC) se realiza por medio de una bomba neumática de diafragma de caudal máximo= 10 m<sup>3</sup>/h (Wilden). De igual forma, cuenta con dos tanques de almacenamiento de ácido y peróxido de hidrógeno provistos cada uno con una bomba dosificadora (Eraton dosificación y

medición S.L.) con un caudal y presión máxima de 20 L/h y 3 bar, respectivamente, para el acondicionamiento de la corriente a foto-oxidar.

El sistema cuenta con un medidor de pH (sonda de pH y pH-metro Hanna Instruments), los resultados son visualizables en la pantalla del multímetro ubicado en el armario eléctrico y de maniobra. El sistema de fotooxidación cuenta con un caudalímetro magnético (Optiflux) que monitoriza el caudal volumétrico en el sistema.

De igual forma, la planta piloto cuenta con una serie de válvulas de apertura y cerrado para operar uno o ambos tanques de alimentación, así como para la utilización por separado del fotorreactor CPC y LED o en conjunto.

La planta piloto cuenta con un armario eléctrico y de maniobra en donde la instrumentación transmite las señales que en tiempo real son mostradas en el panel táctil TFT, de igual forma este panel tiene como función permitir la operación y/o control del equipo, registro de variables y monitorización.

### **4.3. Estabilidad de la PA66**

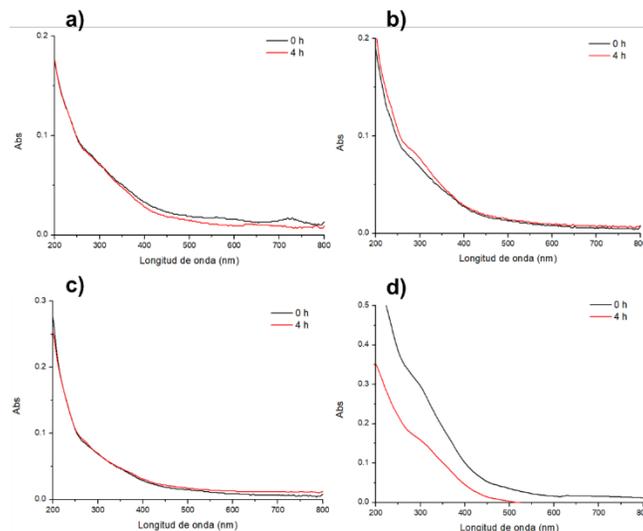
En este apartado se describe el estudio de la estabilidad de la PA66 frente a los reactivos utilizados en el proceso Fenton, a partir de una concentración inicial de PA66 de 20 mg/L y bajo condiciones de oscuridad, para comprobar que la PA66 no sufre ninguna degradación. Además, se realizaron ensayos a diferentes pHs (6.5, pH del medio acuoso y 2.8, pH utilizado en el proceso foto-Fenton) para comprobar posibles fenómenos de hidrólisis. Por último se realizaron ensayos independientes bajo las siguientes condiciones: pH = 2.8, en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L) y Fe(III) (5 mg/L) por separado. En todos los experimentos se utilizó un volumen final de 250 mL y un tiempo de ensayo de 4 h, con medidas analíticas obtenidas antes y después del tiempo de ensayo.

La PA66 fue analizada mediante espectroscopia UV-vis con la finalidad de evaluar la posible formación de subproductos y/o complejos capaces de absorber en el rango UV-vis. Debido a la naturaleza química de los MPs y al relativamente corto

tiempo que han cobrado interés como contaminante, las técnicas para su caracterización y los productos de degradación no han sido establecidas por completo por lo que en el presente trabajo se evaluó, además, la evolución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT) como posible evidencia para determinar el grado de degradación.

En la figura 27 se muestran los espectros UV-vis de los tratamientos para la evaluación de la estabilidad de la PA66. Como se puede observar en la figura 27a, el espectro UV-vis de la PA66 a pH 6.5 no mostró ningún cambio posterior a 4 h de agitación lo que parece ser indicativo de la ausencia de la formación de subproductos por fotólisis detectables en el espectro UV-vis. De igual forma, mediante espectroscopia UV-vis (Fig. 27b) no se observaron cambios ni formación de nuevas bandas de absorción indicativos de la formación de subproductos posterior a la exposición de la PA66 a pH 2.8.

Abastari *et al.* [108] investigaron el efecto del ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (5, 10 y 15 % m/v) sobre la PA66, los resultados mostraron que a concentraciones por debajo de 5% m/v el polímero no sufre fracturas indicativas de su degradación así como la ausencia de cambios en la permeación lo que demuestra que a concentraciones relativamente bajas de ácido así como tiempos cortos de exposición el proceso de hidrólisis por efecto de ácidos presenta un bajo o nulo efecto y, a su vez, demuestra la estabilidad de la PA66.



**Figura 27.** Ensayos de estabilidad de PA66 (20 mg/L): a) pH = 6.8, b) pH = 2.8, c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10 mg/L y d) Fe(III) = 5 mg/L.

Asimismo, el espectro UV-vis de la PA66 en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 27c) a pH = 2.8 durante el periodo de 4 h, no mostró la formación de nuevas bandas atribuibles a la posible generación de subproductos procedentes de su degradación; tampoco parece que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se lleve a cabo por reacción con la PA66 ya que estamos en oscuridad y la capacidad de degradación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo debería observarse cuando se produzca una absorción de radiación electromagnética a longitudes de onda entre 200-300 nm (se produce una rotura del enlace O-O y permite la generación de dos radicales hidroxilo por cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), por la presencia de catalizadores o a través de reacciones redox [109]–[111].

Así, la ausencia de una fuente de radiación como de un catalizador en el proceso de descomposición del peróxido de hidrogeno se ve muy limitado dando como resultado una baja o nula producción de radicales y con ello, el proceso de degradación de la PA66 en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como único reactivo no se lleva a cabo.

Por otro lado, la exposición de la PA66 al Fe(III) a pH 2.8 mostró la presencia de una banda con un máximo a 300 nm la cual se debe a la formación del Fe(OH)<sup>2+</sup> principalmente, como resultado de la completa disociación del FeCl<sub>3</sub> (Ec. 8) [112].

De esta manera como ya se mostró en la introducción (Figura 13) la formación de complejos de hierro esta gobernada por el pH del medio. A las 4 h se observó una disminución de esta banda (Fig. 27d) como consecuencia de la posible disociación del complejo  $\text{FeOH}^{2+}$  con acumulación de sales de hierro sobre la superficie de la fibra. Como se mostrará más adelante en la micrografía de la PA66 (Fig. 29 de la página 98).

Por otra parte, el análisis por DQO mostró valores muy similares en cada uno de los ensayos realizados para comprobar la estabilidad de la PA66 (pH= 6.8, pH=2.8, y a pH 2.8 en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de Fe (III): 67-68  $\text{mgO}_2/\text{L}$  a tiempo cero y 72-74  $\text{mgO}_2/\text{L}$  después de tratamiento a las 4 h, lo que parece indicar que no varió la cantidad de materia orgánica reducible.

Por otro lado, al realizar los análisis para el carbono orgánico total (COT) de las muestras utilizadas en este estudio de estabilidad de la PA66 en diferentes condiciones, se observaron valores inferiores a 1  $\text{mg}/\text{L}$  sin un aparente incremento o disminución independientemente del tratamiento y tiempo. Por este motivo, se llevó a cabo el análisis de la PA66 a diferentes concentraciones (50, 100, 150 y 200  $\text{mg}/\text{L}$ ) para comprobar si existía algún problema debido a la baja concentración de PA66. Los resultados aparecen reflejados en la tabla 8, junto a los valores correspondientes de carbono total (CT), carbono inorgánico (CI) y nitrógeno total (NT) y se puede apreciar que, independientemente de la concentración de PA66, el valor de COT no se ve afectado permaneciendo en valores cercanos a 1  $\text{mg}/\text{L}$  como lo observado en los diferentes tratamientos de estabilidad; esto puede atribuirse a que debido al tamaño del MP este se deposita en el fondo del vial lo cual impide su paso por el muestreador y, por ende, su análisis.

**Tabla 8.** Determinación de COT de PA66 a diferentes concentraciones.

| Concentración<br>(mg/L) | COT   | CT    | CI    | NT     |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|
| 50                      | 0.907 | 0.983 | 0.077 | 0.1245 |
| 100                     | 0.801 | 0.856 | 0.562 | 0.1544 |
| 150                     | 0.987 | 1.036 | 0.048 | 0.1182 |
| 200                     | 0.945 | 0.997 | 0.054 | 0.1369 |

COT: Carbono Orgánico Total, CT: Carbono Total, CI: Carbono Inorgánico, NT: Nitrógeno Total

Asimismo, como consecuencia del tamaño de la aguja de toma de muestra, el paso del MP se ve limitado y si se le suma que, el estudio de estabilidad ha demostrado que no tiene un efecto significativo en la degradación de la PA66 ya que no se generan productos de degradación solubles capaces de ser analizados por el equipo, podemos concluir que el análisis de COT tampoco parece una herramienta adecuada para el seguimiento de la posible degradación de los MPs. Como resultado a los inconvenientes mostrados en los estudios de estabilidad, determinación a diferentes concentraciones y demás pruebas realizadas, el análisis por COT fue descartado para la cuantificación del grado de degradación de la PA66.

# **5.- RESULTADOS y DISCUSIÓN**

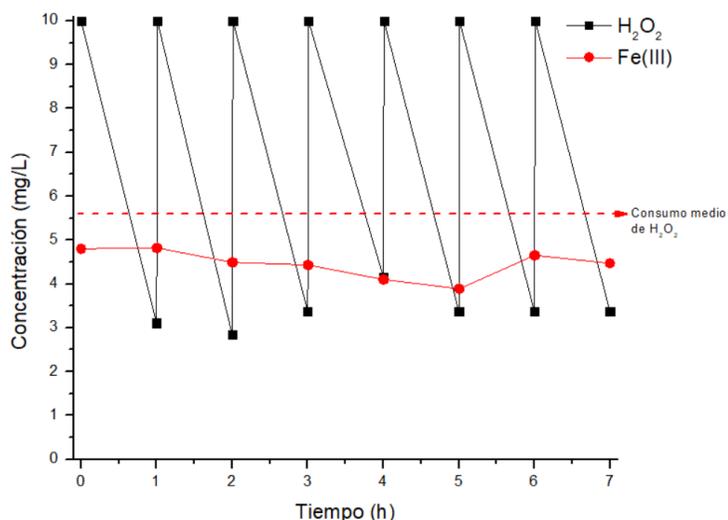
---

### 5.1. Degradación de la PA66 con un proceso foto-Fenton a escala laboratorio

Los ensayos de degradación de la PA66 a escala laboratorio, se realizaron en simulador solar bajo las condiciones que se mencionan en la sección 4.1. y 4.2.

Para realizar un control más exhaustivo del proceso de degradación, se llevó a cabo la determinación del consumo del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la concentración de hierro a lo largo del experimento. Como ya se indicó anteriormente se pretendía mantener una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equivalente a la estequiométrica) suficiente en el medio para que no se pudiera parar el proceso foto-Fenton por falta de peróxido y, como se puede observar en la figura 26 (línea negra), a partir de la primera hora se presenta un consumo del peróxido y posterior a su adición representada por la subida en la concentración cada hora, se muestra que se mantiene este comportamiento a lo largo de las 7 h con un consumo promedio de 5.54 mg/L·h (línea roja discontinua). Este consumo es indicativo de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la rotura del enlace O-O a través del proceso de fotólisis, así como debido a su uso para la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y resto de reacciones secundarias que conducen a la generación de distintas ROS, principalmente el radical hidroxilo (Ec. 1-6).

Debido a lo observado en la figura 28, para posteriores estudios se consideró la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cada hora para evitar su consumo total en las primeras horas de reacción e impedir la disminución y/o supresión en la generación de ERO (especies reactivas de oxígeno o ROS en inglés; al adicionar el reactivo a lo largo del proceso, se impide su consumo debido al proceso de degradación así como por posibles reacciones secundarias no involucradas directamente con el proceso degradación con lo cual se puede lograr una mayor eficiencia de eliminación del contaminante [113].



**Figura 28.** Determinación de la concentración de hierro y consumo de peróxido de hidrogeno en la degradación de la PA66.

Por otro lado, y por razones similares, se determinó la concentración del hierro a lo largo del proceso de tratamiento con foto-Fenton con la finalidad de conocer su posible pérdida y evitar que este funcionara como una limitante en el proceso. En la propia figura 28 (línea roja continua) se puede observar que a medida que transcurre el proceso la concentración de hierro disminuye ligeramente como consecuencia de su aglomeración, precipitación y acumulación en la superficie de la PA66 como se pudo observar posteriormente en micrografías FESEM (figura 29e y 27f). A pesar de que la concentración de hierro no sufre un decremento significativo, a las 5 h de tratamiento se adicionó hierro para mantener constante la concentración inicial y así, permitir la producción de radicales hidroxilo.

No obstante, para posteriores experimentos no se realizó la adición de hierro ya que su acumulación en la superficie del MP puede desempeñar un efecto positivo al llevar a cabo la producción de radicales hidroxilo en la interfase aglomerado-contaminante como lo reporta Xu *et al.* [114] en donde uno de los mecanismos propuestos se basa en la generación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador los cuales entran en contacto con el contaminante adsorbido y por consiguiente ocasionan su degradación.

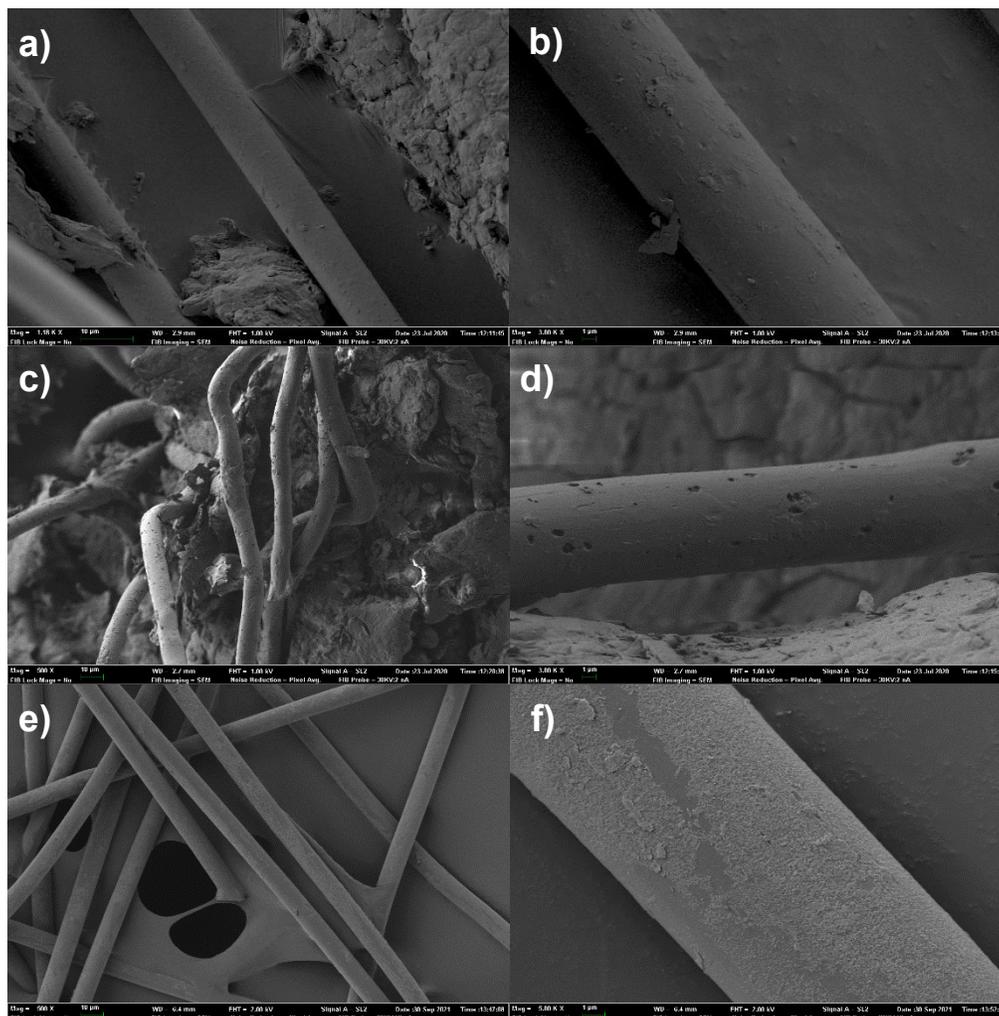
Para la caracterización y evaluación del tratamiento para la degradación de la PA66 se realizaron análisis de diferentes tipos a la muestra de MPs antes y después (7 h) del tratamiento. Para ello se utilizaron las técnicas instrumentales comentadas en el capítulo 3 de esta Tesis, incidiendo por su relevancia en las técnicas que pudieran determinar cambios o bien estructurales, como FESEM, DSC o DLS, o bien determinar cambios de tipo fisicoquímico como espectroscopía IR o temperatura de fusión. Este estudio se complementó con análisis de la densidad, viscosidad y masa molecular relativa que pudiera servir para entender algunos de los resultados obtenidos.

La figura 29 muestra las micrografías FESEM de la PA66 sin tratamiento (a y b), posterior a 7 h de tratamiento foto-Fenton (c y d) y Fenton (e y f). La PA66 a las 0 h (Fig. 29a y b) muestra una superficie lisa con la presencia de fragmentos de entre 1-5  $\mu\text{m}$ . Bishop (2015) reporta que estos fragmentos pueden deberse a la presencia de oligómeros no polimerizados durante el proceso de síntesis de la PA66, así como de aditivos utilizados durante el proceso de fabricación que quedan unidos débilmente a la superficie del polímero.

Por su parte, la figura 29c y d muestra el MP tratado mediante el proceso foto-Fenton por un periodo de 7 h. La superficie del MP muestra claramente signos de daño como consecuencia del tratamiento al observar la formación de huecos o imperfecciones de 0.1-1  $\mu\text{m}$  de diámetro en toda la estructura debido al ataque de los radicales hidroxilo en la superficie de la PA66, principalmente en la región amorfa del polímero.

Debido a que la región amorfa presenta un menor grado de empaquetamiento en comparación con la región cristalina, la difusividad y permeabilidad del oxígeno es mayor lo que la vuelve más susceptible al ataque por radicales, y a ser degradada [116], [117]. El daño a la superficie de la PA66 es consistente con lo reportado por Jiang *et al.* [54] y Sørensen *et al.* [117] al tratar fotocatalíticamente esferas de PA66 con oxiclورو de bismuto rico en grupos hidroxilo bajo luz visible y el uso de radiación UV, respectivamente. Los polímeros en estudio mostraron la formación de grietas y huecos en la superficie debido al ataque de los radicales hidroxilo en la

superficie lo que ocasionó la rotura de las cadenas del polímero, sin embargo, para alcanzar dicho grado de degradación con respecto al uso de catalizador se reporta el uso de altas concentraciones, así como de largos tiempos de irradiación lo que en términos económicos representa una limitante para su aplicabilidad en aguas residuales reales.

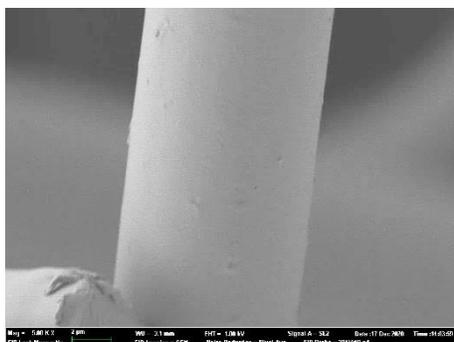


**Figura 29.** Muestras de PA66 a y b) sin tratamiento, c y d) tratadas con proceso foto-Fenton y, e y f) tratadas con proceso Fenton.

Por otro lado, también mediante microscopia electrónica se observó la presencia de pequeñas partículas depositadas en los huecos formados en la superficie de la PA66 los cuales pueden deberse a la agregación del hierro como lo observado por Lee *et al.* [75] en la degradación de la PA66 con  $\text{TiO}_2$ . La imagen 29e y f muestra la

PA66 posterior a su tratamiento mediante el proceso Fenton; las micrografías muestran la superficie de la PA66 sin la presencia de daños superficiales significativos en comparación con la imagen 29c y d. Sin embargo, se observó la presencia de partículas de diferentes tamaños cubriendo gran parte del MP lo cual puede deberse a la acumulación del hierro en la superficie de la PA66 como lo observado con los agregados de hierro en los huecos formados de la PA66 tratada por el proceso foto-Fenton.

Con la finalidad de corroborar la presencia de estos fragmentos y descartar que fueran parte de la estructura de la PA66 se realizó el lavado de la fibra (Fig 30). El lavado consistió en suspender 20 mg/L de PA66 una vez tratada con el proceso Fenton, en 250 mL de agua y sometida a agitación magnética; la imagen FESEM mostró que posterior al lavado los fragmentos ya no se encontraban presentes en la superficie del MP lo que corroboró su unión débil al polímero, además de que su separación no ocasionó la formación de imperfecciones o daños que pudieran indicar que su desprendimiento afecta la estructura integral del polímero.



**Figura 30.** Micrografía FESEM de la PA66 posterior a su lavado.

A pesar de que el proceso Fenton ha sido utilizado en la degradación de una gran variedad de compuestos, sus limitantes como la acumulación de  $Fe^{3+}$  en el medio, la baja producción de radicales en comparación con el proceso foto-Fenton [86], [88], [91] y, aunado a la alta estabilidad de la PA66, el efecto que este ejerció sobre el MP fue muy bajo o nulo para ser perceptible mediante las técnicas utilizadas.

Para corroborar la idea expresada anteriormente de la rotura de las cadenas de polímero como parece indicar la micrografías de la figura 29c y d, se realizó la determinación de la viscosidad ( $\eta$ ) y masa molecular relativa ( $M_n$ ) mediante el procedimiento descrito en la sección 3.4, con la finalidad de conocer hasta que nivel se producía la rotura de las cadenas del polímero como resultado del proceso de degradación y con ello, la disminución de la masa molecular relativa del MP.

En la tabla 9 se muestran los resultados de la determinación de la densidad y viscosidad para el disolvente ( $H_2SO_4$ ) y para el disolvente con PA66 sin tratamiento y posterior a su degradación por el proceso foto-Fenton. Según los valores obtenidos, la adición de la PA66 sin tratar provoca un ligero aumento en la densidad y viscosidad del  $H_2SO_4$ . Sin embargo, la adición de la PA66 posterior al tratamiento foto-Fenton mostró una ligera disminución en la densidad y viscosidad en comparación con la PA66 sin tratamiento; de acuerdo a la ISO 307:2007, esto podría ser debido a la presencia de algunos aditivos como retardantes de llama y modificadores que tienen la propiedad de disminuir el valor de la viscosidad del disolvente, especialmente el  $H_2SO_4$ .

**Tabla 9.** Densidad, viscosidad y densidad relativa del  $H_2SO_4$  (95 %) solo y con PA66 sin tratamiento y con posterior degradación por el proceso foto-Fenton (FF).

|                                  | Densidad<br>(g/mL) 25°C | $\eta$ (cp) 25°C | Densidad<br>relativa 25°C |
|----------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------|
| <b><math>H_2SO_4</math> 95 %</b> | 1.83                    | 22.3593          | -                         |
| <b>+ PA66</b>                    | 1.8305                  | 22.61            | 1.011                     |
| <b>+ PA66 + FF 7 h</b>           | 1.8287                  | 21.78            | 0.9742                    |

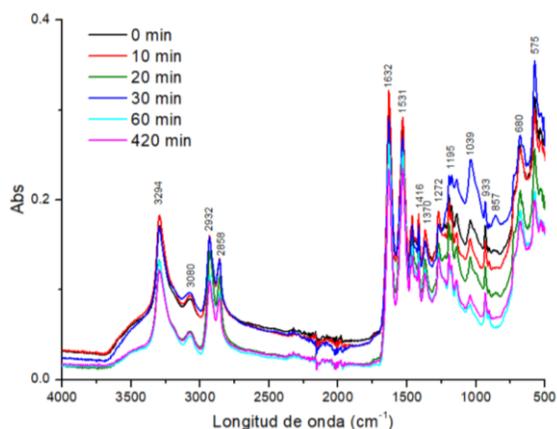
Así, como resultado del tratamiento foto-Fenton y como se muestra en la figura 29c y d, el proceso ocasionó la degradación de la PA66 a través de la rotura de cadenas del polímero lo que posiblemente condujo a la liberación de aditivos presentes en la superficie y regiones internas del polímero. Por este motivo, se observó una

disminución en el valor de la viscosidad del disolvente con el MP tratado con foto-Fenton en comparación con el valor del disolvente sin la presencia del polímero. Así y todo, los valores varían de forma muy poco significativa por lo que tampoco parece ser un dato relevante para comprobar la evolución de la degradación de la PA66.

Por otro lado, debido a la formación de huecos en la superficie del MP posterior al proceso foto-Fenton se realizó el análisis DLS para evaluar la degradación o el desprendimiento de fragmentos de distintos tamaños que pudiesen pertenecer a los huecos formados. Considerando las características del MP, los análisis por DLS se realizaron en agua, ácido fórmico y glicerol. Al utilizar MPs con un tamaño de partícula entre 0.2-0.02 mm en todos los medios, su tamaño y posibles fragmentos generados no fueron posibles de determinar. A pesar de la aparente dispersión del MP en el medio, su tamaño ocasionó su sedimentación al fondo de la celda de lectura siendo esta más rápida que la velocidad de lectura del equipo y que a su vez, presentó una gran diferencia entre las repeticiones efectuadas por el equipo lo que impidió realizar una correcta medición. Por otro lado, como se observó en las micrografías, no se detectó la presencia de partículas con tamaños inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (tamaño promedio de los huecos formados en la superficie del MP) que pudieran atribuirse principalmente a fragmentos desprendidos de la superficie del MP y que indicaran un proceso de desgaste debido a la agitación mecánica más que un proceso de degradación. Así pues, también se descartó esta técnica como posible referencia, en estas condiciones, para evaluar la degradación de PA66.

Así pues, sólo la micrografía FESEM parece aportar algún tipo de información respecto a la evolución de una posible degradación de la PA66 por un tratamiento foto-Fenton de estas características, aunque esta información sólo es de tipo estructural. Para intentar explicar esta degradación estructural claramente observable en microscópico electrónico y relacionarla con el proceso de oxidación avanzada que estábamos aplicando sobre el microplástico, se utilizó la espectroscopía infrarroja (FT-IR) para evaluar los grupos funcionales presentes en el PA66, así como posibles cambios o nuevos grupos funcionales pertenecientes a la formación de subproductos de degradación.

En la figura 31 y tabla 10 se muestran los espectros FT-IR de la PA66 sin tratamiento y a diferentes tiempos de degradación haciendo un mayor énfasis en la primera hora del proceso, de igual forma en la tabla 10 se muestran los principales picos del espectro FT-IR y sus asignaciones. Como se puede observar en el espectro FT-IR a medida que transcurre el proceso se apreció una disminución en la intensidad de todos picos observados, esta disminución en la intensidad se atribuye a una disminución en los grupos funcionales como consecuencia de la rotura de las cadenas del polímero [119] haciéndose más notorio este proceso en la banda a  $3472\text{ cm}^{-1}$  en la región de hidroxilos debido a la formación de hidroperóxidos como resultado de la oxidación de la PA66 por los radicales hidroxilo, el pico muestra un decremento después de 20 min de irradiación y un fuerte incremento a los 30 min, desde la primera hora hasta el término del tratamiento mostró un descenso significativo el cual puede deberse principalmente a la descomposición de los hidroperóxidos formados en los primeros minutos de la degradación [120].



**Figura 31.** Espectro FT-IR de la PA66 sin tratamiento y con tratamiento foto-Fenton.

Por otro lado, es importante resaltar que el espectro presentó la banda a  $1138\text{ cm}^{-1}$  asignada a la fase amorfa de la PA66; sin embargo, no se observó la presencia del segundo pico característico de esta fase el cual se encuentra a  $924\text{ cm}^{-1}$  [121]. De acuerdo a la bibliografía, la ausencia de esta banda puede atribuirse a su solapamiento con la bandas pertenecientes a la fase cristalina las cuales presentan una mayor intensidad y amplitud [59], [122]; por otro lado, la disminución de

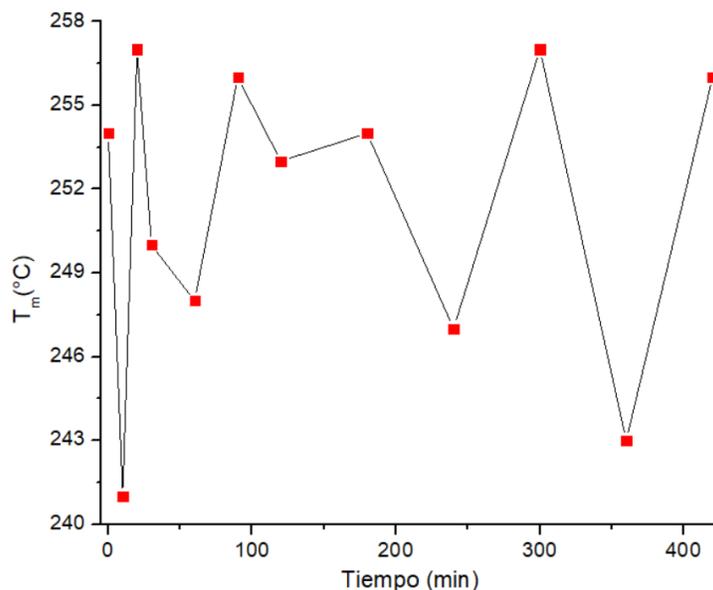
intensidad de las bandas también se vio reflejada en aquellas atribuidas a las zonas amorfas como consecuencia de la rotura de las cadenas del polímero por los radicales hidroxilo. Asimismo, las bandas atribuidas a las regiones cristalinas mostraron el mismo comportamiento; sin embargo, debido a su mayor empaquetamiento se ha reportado que estas pueden sufrir una menor degradación con respecto a las zonas amorfas [116], [117].

Además de los cambios observados con respecto a la disminución de la intensidad, región de hidroperóxidos y bandas pertenecientes a la cristalinidad de la PA66, no se observó la formación de nuevas bandas en la PA66 bajo tratamiento en comparación con la PA66 sin tratamiento, lo cual se debe posiblemente a que la muestras sin degradar y degradadas presentan en su mayoría los mismos grupos funcionales. Jank y Wilkie [123] reportaron el mismo comportamiento en la degradación térmica de la poliamida 6 pura y con arcilla, los espectros no mostraron diferencias significativas en la composición y grupos funcionales característicos de la PA6 posterior a su degradación; sin embargo, Tofa *et al.* [124] estudiaron la degradación fotocatalítica de films de polietileno de baja densidad en donde encontraron la formación de nuevos grupos oxigenados por FT-IR, indicativo del proceso de degradación del polímero.

**Tabla 10.** Asignación de grupos funcionales de la PA66 en espectroscopía IR.

| <b>Longitud de onda<br/>(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Grupo funcional</b>   | <b>Ref.</b>        |
|---|--|--------------------|
| 3472  | Hidroperóxidos   | [120]              |
| 3294  | Estiramiento de enlace NH  | [75]               |
| 3080  | Vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-H                          | [125]              |
| 2932  | Vibración de estiramiento asimétrico del CH <sub>2</sub> / fase cristalina α | [122], [126]       |
| 2858  | Vibración de estiramiento asimétrico del CH <sub>2</sub> / fase cristalina α | [122], [126]       |
| 1632  | Estiramiento de la amida I (estiramiento de C=O)                             | [75]               |
| 1531  | Amida II (estiramiento de C-N y flexión de N-H)                              | [125]              |
| 1463  | Deformación del enlace N-H/movimiento de tijera del CH <sub>2</sub>          | [59]               |
| 1434  | Vibración de enlace de NH  | [75]               |
| 1415  | Flexión de enlace C-H  | [127]              |
| 1370  | Agitación del enlace N-H   | [125], [128]       |
| 1272  | Estiramiento de enlace C-N   | [125], [128]       |
| 1195  | Fase cristalina α/estiramiento de enlace C-N /vibración de CH <sub>2</sub>   | [59]               |
| 1138  | Fase amorfa  | [121]              |
| 933   | Fase cristalina α /enlace C-C  | [59], [129], [130] |
| 680   | Enlace C-C   | [75]               |
| 575   | Flexión de O=C-N   | [125], [128]       |

Por último, y con la finalidad conocer el efecto en las propiedades físicas de la PA66 de los defectos observados después del tratamiento con foto-Fenton de la PA66, se evaluó posibles cambios en el punto de fusión de la PA66 mediante DSC. En la figura 32 se muestra el punto de fusión de la PA66 a diferentes tiempos de degradación mediante el proceso foto-Fenton. La PA66 sin tratar mostró un punto de fusión de 254°C el cual se encuentra en concordancia con a lo reportado en bibliografía [131]. Una vez iniciado el tratamiento foto-Fenton, la PA66 mostró descensos e incrementos en su punto de fusión sin un aparente comportamiento. Por su parte, los descensos del punto de fusión a los diferentes tiempos son atribuidos principalmente a la ruptura de las cadenas del polímero como resultado del ataque de los radicales hidroxilo a los enlaces C-N los cuales muestran una menor energía de disociación de enlace reportada de 335 kJ/mol respecto a la presentada por el enlace C-C (368 kJ/mol), lo que los vuelve más susceptible a la rotura y por consiguiente a la degradación de la PA66 [132], lo que ocasiona la liberación de fragmentos de bajo peso molecular que exhiben un menor punto de fusión en comparación con la PA66 [133], [134].



**Figura 32.** Temperatura de fusión de la PA66 a diferentes tiempos de degradación a través del proceso foto-Fenton.

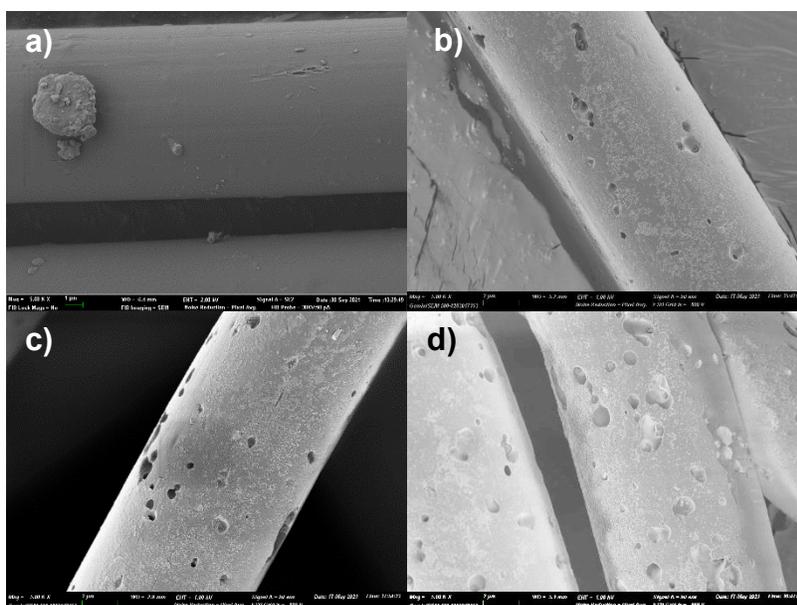
Asimismo, se ha reportado que cambios morfológicos que afectan el cristalito o las unidades cristalinas pequeñas y menos estables provocan el desplazamiento del punto de fusión hacia temperaturas inferiores en los polímeros [126] como el observado a diferentes tiempos de degradación. Por otro lado, se ha reportado que el incremento en el punto de fusión puede estar relacionado con el proceso de recristalización de los pequeños fragmentos liberados de polímero durante la fotodegradación. Rasselet *et al.* [135] reportaron que mediante la degradación oxidativa del ácido poliláctico a diferentes temperaturas se llevó a cabo la rotura de las cadenas del polímero, así como un descenso del Tg, de igual forma se observó el incremento en el punto fusión del polímero a todas las temperaturas en estudio lo que puede estar relacionado principalmente con el proceso de engrosamiento del cristal que con la formación de nuevos cristales.

#### **5.1.1. Degradación de PA66: Efecto del tiempo de radiación**

Como se ha reportado, la degradación de MP en condiciones ambientales es un proceso largo que incluso puede tomar décadas [136]. Por este motivo y con la finalidad de conocer la influencia del proceso foto-Fenton sobre la PA66 en periodos de tiempo relativamente largos, se llevaron a cabo estudios de degradación en un periodo máximo de 100 h. La figura 33 muestra la superficie de la PA66 por FESEM, antes y después del proceso de degradación durante un periodo significativamente largo a escala de laboratorio como son 100 h.

La micrografía de la PA66 sin tratamiento (Fig. 33a) muestra una superficie lisa con la presencia de una zona de defectos atribuidos al proceso de fabricación, asimismo, se observa la presencia de partículas de diferentes tamaños que como ya se ha mencionado se atribuyen en su mayoría a la presencia de oligómeros unidos débilmente a la superficie o contaminantes debido a aditivos. Por otro lado, las figuras 33 b-d muestran la PA66 posterior al proceso foto-Fenton bajo tratamiento por 33, 73 y 100 h. Se observa una evidente formación de defectos en forma de huecos como resultado del ataque de los radicales a la superficie de la

PA66 lo que causa la rotura de las cadenas de polímero en las regiones amorfas. El diámetro de los huecos formados a los diferentes tiempos fue medido mediante el uso del *software ImageJ*. A las 33 h de tratamiento (Fig. 33b) los defectos formados presentaron un diámetro promedio de  $566 \pm 219$  nm, para la PA66 tratada por 77 (Fig. 33c) y 100 h (Fig. 33d) el diámetro promedio fue estimado en  $527 \pm 201$  nm y  $833 \pm 384$  nm, respectivamente. Como se puede observar, el diámetro promedio de los huecos a las 33 h y 77 h no mostró un cambio significativo, sin embargo, el daño a la PA66 es más evidente a las 100 h debido al significativo incremento del diámetro de los huecos.

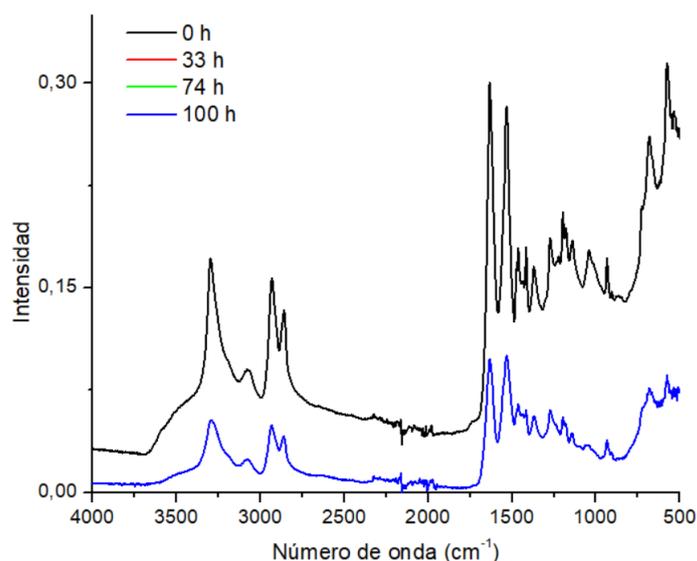


**Figura 33.** Degradación de PA66 en tiempos largos a) 0h, b) 33, c) 74 y c) 100 h.

Este resultado indica que a mayor tiempo de tratamiento es posible alcanzar un mayor grado de degradación del MP. Como se ha descrito, el ataque de radicales a la fase amorfa permite la rotura de las cadenas del polímero lo que ocasiona la formación de defectos. En este sentido, el incremento en el tiempo de degradación y el continuo ataque de los radicales ocasiona daños en la superficie del polímero, así como en los huecos previamente formados lo que provoca su inestabilidad y susceptibilidad al continuo ataque por partes de las ROS lo cual puede ser el principal factor para el incremento del diámetro observado a las 100 h de

degradación. Al mismo tiempo, el continuo ataque permite la formación de nuevos defectos que en etapas tempranas muestra diámetros inferiores a 300 nm los cuales de acuerdo con lo observado continuarán incrementando a mayores tiempos de degradación.

En la figura 34 se muestra el análisis por FT-IR de la PA66 tratada por periodos largos. Los espectros mostraron un comportamiento similar al observado en los estudios de degradación a nivel laboratorio por lo que es posible apreciar las bandas características de la PA66 en todos los espectros, no obstante, se observó que los espectros de la PA66 a las 0 y 33 h presentaron la misma intensidad en todas su bandas por lo que mostraron su solapamiento; por su parte, los espectros de la PA66 a las 77 y 100 h de igual forma presentaron un solapamiento de sus espectros; sin embargo, estos últimos mostraron una disminución en la intensidad de todas las bandas con respecto a la PA66 a 0 y 33 h de tratamiento.

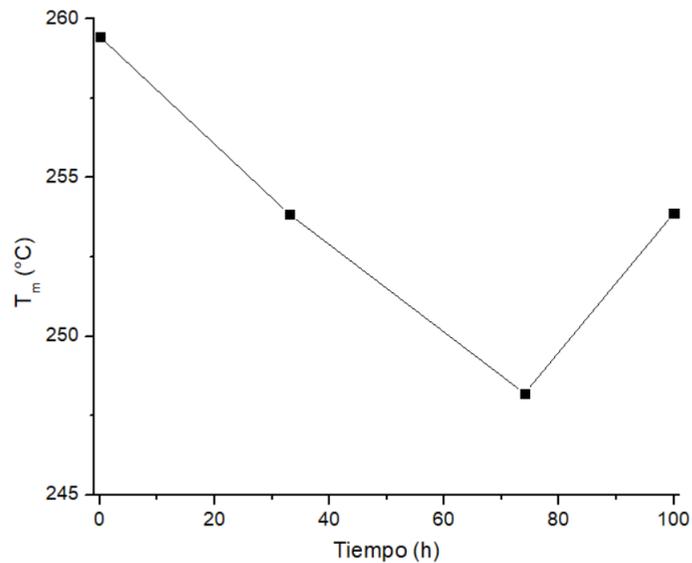


**Figura 34.** Espectro FTIR de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton en periodos largos.

Este descenso en la intensidad es indicativo de una disminución en la concentración de los grupos funcionales como resultado de la rotura de las cadenas del polímero por los radicales hidroxilo ocasionando su degradación, de igual forma, es

importante mencionar que, a las 0 y 33 h, el espectro mostró una mayor intensidad de la banda a  $3472\text{ cm}^{-1}$  en comparación con la PA66 a las 77 y 100 h de tratamiento lo cual puede deberse al mayor grado de oxidación que éstas sufren como lo observado de acuerdo a las micrografías (Fig. 33c y d). Por otro lado, a pesar de que la PA66 tratada durante 100 h mostró un mayor daño superficial de acuerdo a las imágenes por microscopia (Fig. 33d) en comparación con la tratada durante 77 h (Fig. 33c), el espectro no mostró ningún cambio significativo lo cual puede deberse posiblemente a la sensibilidad de la técnica empleada.

En cuanto a la modificación de propiedades físicas de la PA66 relacionadas con la degradación con el tratamiento foto-Fenton, la figura 35 muestra la variación en el punto de fusión de la PA66 a periodos largos de degradación mediante el proceso foto-Fenton. La PA66 sin tratamiento presentó un punto de fusión de  $259^{\circ}\text{C}$  el cual se encuentra dentro de los rangos establecidos para este polímero. Posterior a 33 h de tratamiento la PA66 mostró un descenso en su punto de fusión a  $253^{\circ}\text{C}$ , este decremento continuó hasta las 77 h en donde se alcanzó el menor punto de fusión a  $248^{\circ}\text{C}$ , estos descensos han sido atribuidos a la rotura de las cadenas del polímero como consecuencia del ataque de los radicales hidroxilos, de acuerdo a la bibliografía la menor energía de disociación que presentan los enlaces C-N ( $335\text{ kJ/mol}$ ) en comparación con los enlaces C-C ( $368\text{ kJ/mol}$ ) los hace más susceptibles al ataque por lo que la rotura puede llevarse a cabo en este enlace principalmente [132].



**Figura 35.** Temperatura de fusión de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton durante periodos largos de degradación.

Sin embargo, al máximo tiempo de degradación en estudio (100 h), se observó un incremento en el punto de fusión de la PA66 (253°C) el cual puede estar relacionado con diferentes factores como la recristalización de los fragmentos liberados mediante el proceso de degradación, así como del engrosamiento del cristal [135].

De acuerdo a Gewert *et al.* [137] se calculó el tiempo de exposición a la irradiación solar bajo la irradiación media europea con base a los resultados del tratamiento de la PA66 por periodos largos. En la tabla 11 se muestra la radiación total expuesta y los días simulados para 33, 77 y 100 h. Como se observa en la figura 33d y la tabla 10, bajo radiación media europea son necesarios 36.5 días para alcanzar la máxima degradación de la PA66 como la observada a 100 h de tratamiento bajo las condiciones en estudio.

**Tabla 11.** Irradiación total y días simulados bajo radiación media europea de la PA66 tratada mediante el proceso foto-Fenton por periodos largos.

| Tiempo (h) | Irradiación total (irradiación de la lampara = 60 W/m <sup>2</sup> ) | Días simulados bajo irradiación media europea |
|------------|--|---|
| 33         | 1.98 kWh/m <sup>2</sup>  | 12.05   |
| 74         | 4.4 kWh/m <sup>2</sup>   | 27  |
| 100        | 6 kWh/m <sup>2</sup>   | 36.5  |

En contraste a los resultados obtenidos por Sørensen *et al.* [117] reportaron la degradación de fibras de PA bajo radiación UV. La fibra mostró un grado de degradación similar al observado en la PA66 en periodos largos de tratamiento (100 h), sin embargo, la degradación mostrada fue alcanzada en un periodo de 56 días de tratamiento el cual es equivalente a 531 días bajo la radiación media europea. Los resultados muestran la clara influencia del proceso foto-Fenton sobre la degradación de la PA66 en donde a pesar de no alcanzar una completa degradación el proceso muestra un significativo decremento en el tiempo de degradación del MP que en condiciones naturales puede requerir periodos más largos. La contaminación de los cuerpos de agua por los MPs se ha convertido en uno de los temas de mayor relevancia en los últimos años, su estabilidad y resistencia a la degradación bajo condiciones naturales los hacen más y más peligrosos para el medio ambiente y seres vivos. por este motivo, es necesario llevar a cabo estudios a mayor profundidad para el desarrollo y uso de procesos más efectivos para su eliminación del medio ambiente.

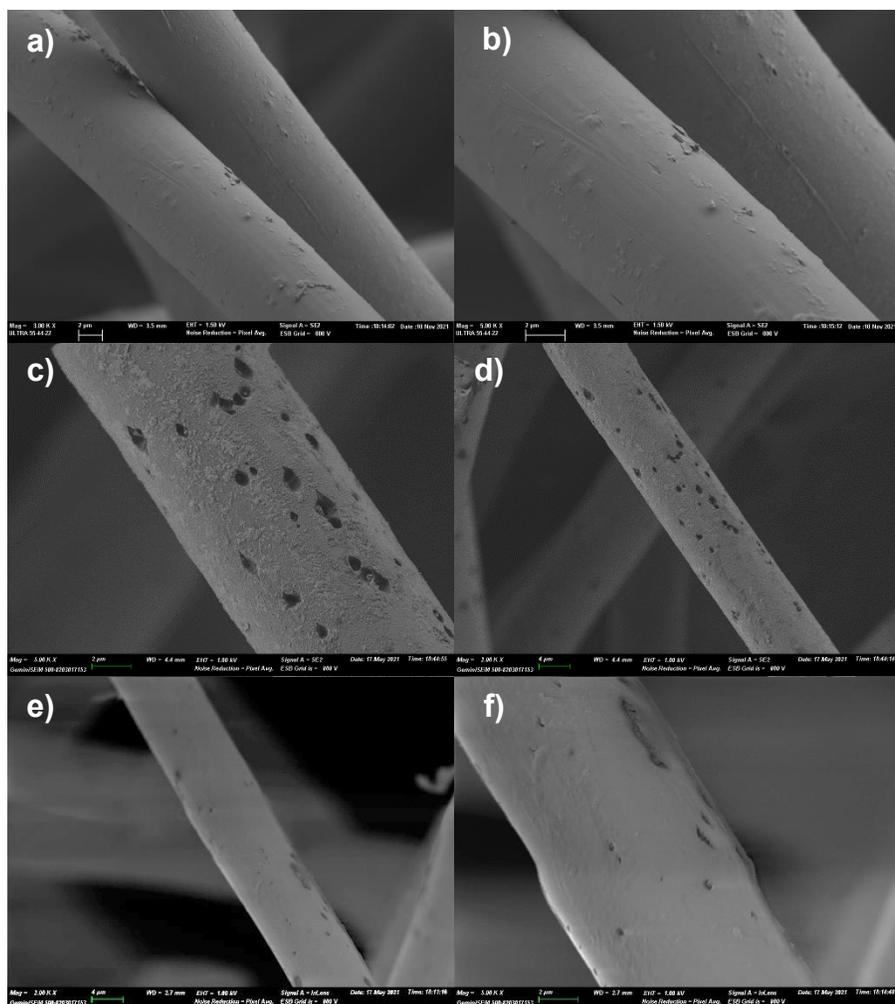
### 5.1.2. Degradación de PA66: Efecto de la salinidad

Debido a que la mayor parte de los MPs son liberados al medio ambiente y, por consiguiente, su destino final son las aguas marinas, es de suma importancia considerar la baja y lenta degradación que sufren en estos ambientes; por este

motivo, es necesario conocer la influencia de factores como la salinidad sobre el proceso de degradación de la PA66 con foto-Fenton con la finalidad de conocer su posible aplicabilidad en aguas reales.

Con este propósito y en base a las condiciones en estos medios, se realizaron estudios para evaluar el efecto de la concentración de NaCl tomando como referencia la concentración presente en aguas marinas (35 g/L) [138]. Para ello se evaluó la degradación de la PA66 en agua de baja salinidad (3 g/L, denominada PA66N3) y agua con alta salinidad (30 g/L, como PA66N30). En la figura 36a y b se observa la superficie de la PA66 por FESEM sin tratamiento alguno y en la micrografía se puede observar una superficie mayormente lisa con la presencia de partículas de diferentes tamaños atribuidos a oligómeros unidos débilmente al polímero, así como de contaminación debido a aditivos utilizados en su síntesis como ya se ha indicado anteriormente. De igual forma se observa la presencia de daños en la superficie del MP, no obstante, su presencia no se considera significativa para afectar o influir el proceso de degradación.

Por otro lado, se ha reportado ampliamente que la presencia del ion cloruro dentro de los POAs ejerce un efecto negativo al funcionar como un atrapador de los radicales hidroxilo (Ec. 24) lo que ocasiona la producción de radicales aniónicos los cuales presentan una menor reactividad y tienen la capacidad de reaccionar con el peróxido de hidrogeno, de igual forma, su presencia genera la formación de complejos con el  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ocasionando de esta manera una interferencia directa en la formación de radicales hidroxilo y por ende, una baja degradación así como una disminución en la velocidad de reacción del proceso [87], [110], [139].



**Figura 36.** Degradación de PA66 a y b) sin tratamiento, en presencia de NaCl c y d) 3 g/L y, e y f) 30 g/L.

En la figura 36c y d se observa la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton en presencia de 3 g/L de NaCl (PA66N3). En las imágenes se observa la presencia de partículas inferiores a 100 nm sobre la superficie de la PA66 debido a la formación de aglomerados de hierro que se depositan sobre la superficie y huecos formados tras el proceso de degradación. Asimismo, se observa la superficie de la PA66N3 con un daño significativo en comparación con la PA66 sin tratamiento (Fig. 36a y b), los huecos formados presentaron diámetros entre 500-850 nm los cuales se encuentran ligeramente por encima de los diámetros obtenidos sin la presencia de NaCl en el medio. Se ha reportado que la adición de bajas concentraciones de NaCl

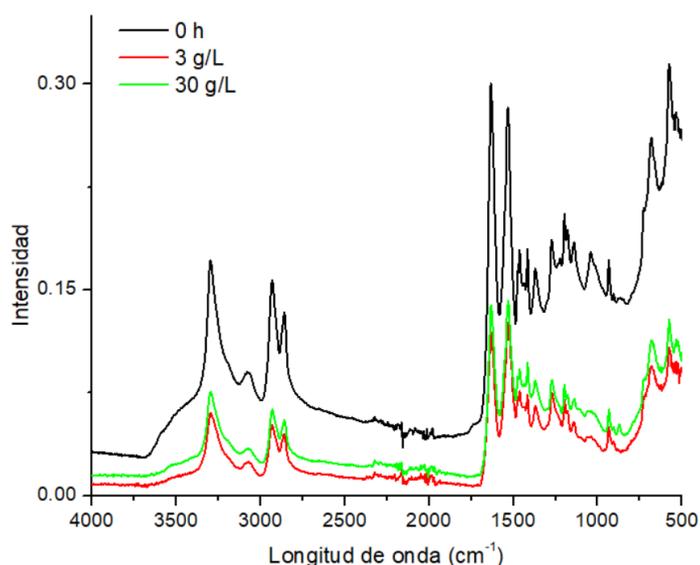
promueven la formación del  $\text{Fe}(\text{Cl})_2^{2+}$  (Ec. 19) a la par con el  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ; el alto coeficiente de absorción del complejo  $\text{FeCl}_2^{2+}$  y el mayor rendimiento cuántico de fotólisis UV (Ec. 20) que este presenta permiten mantener la actividad [140] al no interferir significativamente en el proceso de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  y por consiguiente, la producción de radicales hidroxilo. De esta manera, la constante producción de radicales hidroxilo y su continuo ataque a las zonas previamente oxidadas ocasionan el incremento en el diámetro de los defectos como lo observado al evaluar la degradación de la PA66 en periodos largos de tratamiento (100 h).

Por el contrario, en presencia de altas concentraciones de NaCl (Fig. 40e y f), a pesar de observar la formación de daños sobre la superficie de la PA66N30, se observó una notoria disminución en comparación con la PA66N3; la alta concentración de iones  $\text{Cl}^-$  promueve la complejación del  $\text{Fe}^{3+}$  dando como resultado una mayor liberación de radicales  $\text{Cl}^\cdot$  en relación con los radicales hidroxilo formados. A su vez los radicales  $\text{Cl}^\cdot$  reaccionan con los iones  $\text{Cl}^-$  (Ec. 22) presentes en el medio generando la formación de radicales  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  lo que los convierte en la especie predominante en el medio pero sin embargo, debido al menor potencial de oxidación y selectividad que estos radicales, exhiben la degradación del MP se ve ralentizado [141].

Maciel *et al.* [142] reportaron un comportamiento similar al evaluar el efecto de la concentración de NaCl en la degradación de fenol mediante el proceso Fenton y foto-Fenton. A través del uso del proceso Fenton se observó que concentraciones de NaCl en el rango de 0-2.5 g/L no afectan significativamente el proceso de degradación al alcanzar el 100 % de remoción del TOC, sin embargo, concentraciones por encima de 10 g/L y 50 g/L únicamente permitieron alcanzar un 30 y 20 % de remoción del TOC, respectivamente. Por su parte, el proceso foto-Fenton mostró que concentraciones por debajo de 10 g/L no influyen de manera significativa en la degradación al alcanzar el 100 % de remoción del TOC, no obstante, a una concentración de 50 g/L el proceso se vio afectado al alcanzar aproximadamente un 50% de remoción del TOC.

De acuerdo con los resultados obtenidos y a los referenciados, es importante considerar la presencia de iones que puedan afectar negativamente el proceso y con ello lograr la mayor eficiencia en la degradación del contaminante.

En la figura 37 se muestran los espectros FT-IR de la PA66 sin tratamiento, PA66N3 y PA66N30. Los espectros muestran la presencia de las bandas características de la PA66 de acuerdo con lo reportado en bibliografía, sin embargo, la PA66 tratada diferentes concentraciones de NaCl presentaron una disminución en la intensidad de las bandas en el siguiente orden 0 h > PA66N3 > PA66N30 como resultado del proceso de degradación del MP.



**Figura 37.** Espectros FTIR de la PA66 bajo tratamiento foto-Fenton en presencia de NaCl.

Por otro lado, el espectro de la PA66 sin tratamiento presentó una mayor intensidad en la banda ubicada a  $3472\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la PA66N3 y PA66N30 en las cuales esta banda mostró una casi completa desaparición, esta banda ha sido atribuida previamente a la formación de hidroperóxidos por lo que su casi completa desaparición es indicativo de la ruptura de las cadenas del polímero viéndose reflejado de esta manera en los daños observados por microscopia (Fig. 36d). Cabe

resaltar que este resultado corrobora lo obtenido mediante microscopia al observar una mayor degradación en la PA66N3.

### 5.1.3. Degradación de PA66: Efecto de la adición de atrapadores de radicales

Con la finalidad de conocer la presencia y efecto de las especies reactivas de oxígeno (ERS), principalmente el radical hidroxilo y anión superóxido durante la degradación de la PA66 a través del proceso foto-Fenton, se llevó a cabo la adición de sustancias capaces de interferir en su formación llamadas por ello “atrapadores de radicales”. Estas sustancias son denominadas atrapadores, por sus características ya que tienen la capacidad de reaccionar de manera rápida y específica con las especies reactivas, lo que conduce a la formación de especies estables incapaces de interferir en el proceso y con ello, eliminar el efecto de dicho radical. En el presente trabajo se empleó el 2-propanol y *p*-benzoquinona como atrapadores del radical hidroxilo (HO•) y el anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), respectivamente. El **2-propanol** ha sido reportado como uno de los mejores atrapadores del radical hidroxilo y presenta una constante de reacción de  $1.9 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [143].

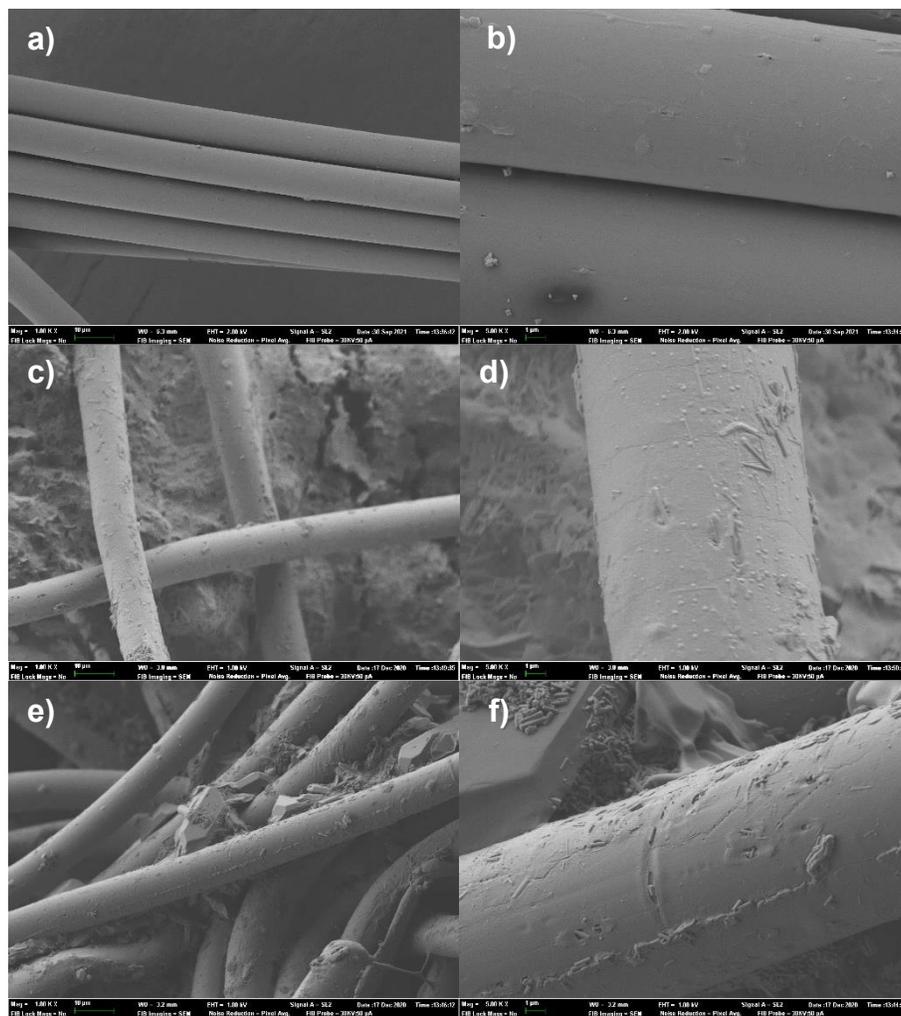
Por su parte, la ***p*-benzoquinona** tiene una constante de reacción con el anión superóxido de  $10^8\text{-}10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [144].

En la figura 38a y b se muestra micrografías FESEM de la PA66 a las 0 h (sin tratamiento) a diferentes magnificaciones en donde se vuelven a observar pequeñas partículas de tamaños inferiores a 5  $\mu\text{m}$  debido a la presencia de oligómeros así como la presencia de imperfecciones en la superficie del MP cuya identidad ya se ha interpretado en apartados anteriores.

La figura 38c y d muestra micrografías FESEM de la PA66 posterior al tratamiento foto-Fenton en presencia del 2-propanol como atrapador de radicales hidroxilo. La micrografía muestra la presencia de daños a lo largo de la superficie del MP, los huecos formados presentan diferentes tamaños con un diámetro comprendido entre

1-5  $\mu\text{m}$ ; asimismo, se observa la presencia de agregados depositados en la superficie del MP debido al proceso de aglomeración del hierro sobre la PA66.

Por otro lado, la figura 38d muestra la presencia de defectos en una aparente etapa temprana de formación, que parece ser debido a la supresión de los radicales hidroxilo lo que ralentiza el proceso de degradación en comparación con el proceso sin la adición de atrapador del radical.



**Figura 38.** PA66 a y b) sin tratamiento, bajo tratamiento foto-Fenton en presencia de atrapadores: c) y d) 2-propanol; e) y f) *p*-benzoquinona.

Moraes *et al.* [145] reportó que la adición del 2-propanol en la degradación fotocatalítica del 4-pentaclorofenol mediante el uso de TiO<sub>2</sub> y xerogel ternario de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbono mostró una degradación alrededor de 2 y 7 veces inferior, respectivamente, con respecto al proceso sin la adición del atrapador de radicales hidroxilo lo que indica la importancia y aportación de los radicales en la degradación. Por otro lado, las figuras 38e y f muestran el tratamiento por foto-Fenton de la PA66 en presencia de la *p*-benzoquinona. La benzoquinona tiene la capacidad de atrapar los aniones superóxido por medio del mecanismo de transferencia electrónica como se muestra en la Ec. 30 [143]:



A pesar de la eliminación del anión superóxido se observa daño superficial en el MP similar al observado tras la adición del 2-propanol. Al estar únicamente presentes los radicales hidroxilo se genera el ataque y la rotura de las cadenas del polímero preferentemente a las zonas amorfas lo que ocasiona los daños observados a lo largo de la PA66 resultando en la formación de huecos; cabe mencionar que al igual que lo ocurrido tras la adición del 2-propanol, se observa una menor degradación de la PA66 posterior a las 7 h de tratamiento.

Ding, Zhao y Zhang [146] mostraron que la adición de la *p*-benzoquinona en la degradación fotocatalítica del pentaclorofenato de sodio mediante Bi<sub>2.1</sub>WO<sub>6</sub> afecta negativamente el proceso al observar una reducción en la decoloración de un 90 a 58%, lo que indica que el anión superóxido contribuye en el proceso de degradación en conjunto con el resto de ERS presentes en el medio.

Esta disminución en el grado de degradación del MP tras la adición de un supresor de radicales hidroxilo, así como del anión superóxido indica que ambas ERS desempeñan un papel importante en conjunto para llevar a cabo la degradación de la PA66 por lo que para su tratamiento es necesario especial atención en mantener la ausencia de estos compuestos o aquellos capaces de ejercer una función similar que puedan impedir o suprimir la actividad de las ERS.

## **5.2. Degradación de PA66 con un proceso foto-Fenton en planta piloto**

Una vez establecida la estabilidad de la PA66 a nivel de procesos propios y naturales como pueden ser la fotólisis y la hidrólisis, evaluado con diferentes técnicas analíticas la evolución de la degradación de la PA66 y realizado a escala de laboratorio distintos procesos de degradación de la PA66 con foto-Fenton, el siguiente paso era comprobar si dicho proceso foto-Fenton podría ser realizado con luz solar en vez de la utilización de una lámpara UV-Vis como la del simulador solar, lo que conllevaría un menor coste económico y una clara utilización de los recursos naturales y energías renovables.

Para ello se utilizará la planta piloto descrita con anterioridad en el apartado 4.2. y que además nos puede permitir comparar la eficacia del proceso foto-Fenton para degradar microplásticos como la PA66 utilizando no sólo la luz solar sino otra fuente de radiación como las lámparas de tipo LED.

El uso de métodos estadísticos a nivel laboratorio e industrial ha demostrado ser una herramienta muy útil al permitir la optimización del proceso, así como para evitar pérdidas aprovechando de manera más eficiente los recursos económicos y humanos.

### **5.2.1. Optimización del proceso de degradación de PA66 para planta piloto: Diseño de experimentos tipo Doehlert**

Entre todos los métodos estadísticos existentes para el diseño de experimentos, destacan los de superficie de respuesta, ya que permiten estudiar el efecto de diferentes variables y sus interacciones mediante un número reducido de experimentos.

Con la finalidad de conocer las mejores condiciones para llevar a cabo la degradación de la PA66, se llevó a cabo el diseño de experimentos tipo Doehlert considerando dos variables en el proceso: Fe (III) en 5 niveles (10-50 mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

en 3 niveles (50-150 mg/L). Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron elegidas de acuerdo con la estequiometría de la reacción de oxidación entre PA66 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Los experimentos necesarios para comprobar la importancia de estas dos variables en la respuesta buscada (degradación de la PA66) se minimizan con este tipo de diseño experimental (9 en nuestro caso) y se pueden observar en la tabla 12 y 13 (con valores codificados y con los experimentales).

**Tabla 12.** Variables empleadas en el diseño experimental Doehlert y sus niveles.

| Variable                      | Niveles | Valor  |        | Incremento |
|-------------------------------|---------|--------|--------|------------|
|                               |         | mínimo | máximo |            |
| Fe                            | 5       | 10     | 50     | 10         |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 3       | 50     | 150    | 50         |

**Tabla 13.** Matriz de valores codificados y experimentales para el diseño de experimentos Doehlert con dos factores.

| K=2             | Número de experimentos | Valores codificados |                   | Valores experimentales          |  |
|-----------------|------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|--|
|                 |                        | X1<br>(5 niveles)   | X2<br>(3 niveles) | X1 (5 niveles)<br>Fe (III) mg/L | X2 (3 niveles)<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg/L |
|                 | 1                      | 0                   | 0                 | 30                              | 100  |
|                 | 2                      | 1                   | 0                 | 50                              | 100  |
|                 | 3                      | 0.5                 | 0.866             | 40                              | 150  |
|                 | 4                      | -1                  | 0                 | 10                              | 100  |
|                 | 5                      | -0.5                | -0.866            | 20                              | 50   |
|                 | 6                      | 0.5                 | -0.866            | 40                              | 50   |
|                 | 7                      | -0.5                | 0.866             | 20                              | 150  |
| Replica central | 8                      | 0                   | 0                 | 30                              | 100  |
| Replica central | 9                      | 0                   | 0                 | 30                              | 100  |

Como variable respuesta, se utilizó la relación entre el número de defectos en una región determinada de la PA66 analizada por micrografía FESEM (defectos/ $\mu\text{m}^2$ ).

Las condiciones experimentales de cada experimento, así como los resultados de la variable de respuesta se resumen en la tabla 14. Debido a las características y con base a resultados previos, la variable de respuesta fue establecida como el número de defectos creados/ $\mu\text{m}^2$  los cuales se determinaron mediante el

tratamiento de las imágenes obtenidas por microscopia a través del *software ImageJ*.

**Tabla 14.** Puntos experimentales empleados del DDE y variable de respuesta.

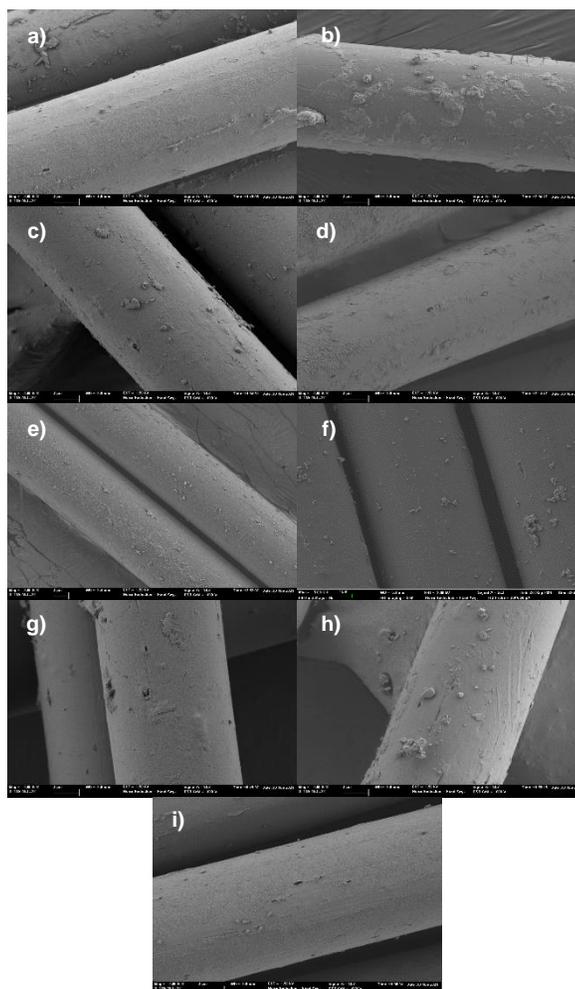
|               | <b>Experimento</b> | <b>Fe</b> | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | <b>Defecto/<math>\mu\text{m}^2</math></b> |
|---------------|--------------------|-----------|-----------------------------------|---|
|               | 1                  | 30        | 100                               | 0.031                                     |
|               | 2                  | 50        | 100                               | 0.007                                     |
|               | 3                  | 40        | 150                               | 0.082                                     |
|               | 4                  | 10        | 100                               | 0.079                                     |
|               | 5                  | 20        | 50                                | 0.063                                     |
|               | 6                  | 40        | 50                                | 0.04                                      |
|               | 7                  | 20        | 150                               | 0.09                                      |
| Punto central | 8                  | 30        | 100                               | 0.082                                     |
| Punto central | 9                  | 30        | 100                               | 0.071                                     |

Todos los experimentos se realizaron en simulador solar (para ahorrar en reactivos y agua), a pH=2.8 y durante 4 h de tratamiento. La concentración inicial del contaminante se mantuvo constante de acuerdo con los estudios previos (20 mg/L).

Como se muestra en la tabla 13 y se puede observar en la figura 39, la variabilidad de las respuestas (defectos/ $\mu\text{m}^2$ ) es amplia y no presenta una elevada reproducibilidad (observar los valores de réplica idénticos al experimento 1).

Como era de esperar, la elevada concentración de hierro III (50 mg/L) parece provocar un depósito de éste importante sobre la superficie del microplástico (figura 39 b) y además funciona como un atrapador de los radicales hidroxilo (Ec. 1) lo que

afecta directamente la degradación del polímero [147], y además, actúa impidiendo la interacción directa de los radicales hidroxilo con las superficie y el paso de la luz se vio limitado lo que impidió la generación de ERS en la interfase entre la superficie de la PA66 y el hierro depositado.



**Figura 39.** Micrografías de la PA66 posterior a tratamiento foto-Fenton de acuerdo con el DDE, número de experimento a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8 e i) 9 a una concentración inicial de PA66:20 mg/L y pH 2.8.

Por otro lado, una elevada concentración de  $H_2O_2$  (150 mg/L) no parece provocar efecto negativo en la degradación (figura 39 c) y g)) independientemente de la cantidad de hierro presente y, por otro lado, si parece promover la generación de

radicales OH, reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  y generación de complejos de hierro (Ec. 1-5) útiles para el proceso de degradación de la PA66.

Con valores intermedios tanto de hierro III (entre 10-30 mg/L) como de peróxido de hidrógeno (100 mg/L), la respuesta muestra una degradación máxima similar a la observada en el experimento 3 ((figura 39 d) y h) y i)).

Por otro lado, se observó que al disminuir la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 mg/L) y aumentar la concentración de Fe(III) de acuerdo al experimento 5 ((figura 39 e)), la PA66 mostró una ligera disminución en los defectos formados con respecto al experimento de máxima degradación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 13, se puede inferir que a concentraciones por encima de 40 mg/L de Fe(III) el proceso presenta una mayor inhibición en la degradación de la PA66, sin embargo, el uso de concentraciones entre 50 y 150 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no ocasionaron un proceso secuestro total de los radicales hidroxilo por lo que el rango de trabajo respecto a este reactivo puede ser amplio siempre y cuando no se mantenga una alta concentración de Fe(III) respecto al  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La optimización sólo es posible establecerla si se estudia la superficie de respuesta (defectos/ $\mu\text{m}^2$ ) desde el punto de vista de las dos variables. Según dicha relación se obtuvo el siguiente modelo cuadrático la siguiente relación lineal optimizada ajustada por mínimos cuadrados:

$$\begin{aligned} \text{Defectos}/\mu\text{m}^2 = & 0.100 + 0.00054 \text{ Fe} - 0.00084 \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.000046 \text{ Fe*Fe} \\ & + 0.000005 \text{ H}_2\text{O}_2*\text{H}_2\text{O}_2 + 0.000007 \text{ Fe*H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

El valor de coeficiente de correlación fue de 0.73, lo que indica una baja concordancia entre los valores experimentales y calculados. Al realizar un análisis de Pareto para identificar la significancia de los valores individuales y su combinación, se observó que las variables en estudio no fueron significativas ya que

todas presentaban un valor de  $p \gg 0.05$  lo que indica que nuestras variables no parecen tener una relevancia significativa en la respuesta.

Con base a los resultados obtenidos se determinó que las condiciones óptimas del proceso para la degradación de la PA66 eran las reflejadas en la tabla 15.

**Tabla 15.** Condiciones óptimas para la degradación de la PA66 de acuerdo al DDE.

| Solución | Fe      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Defectos/ $\mu\text{m}^2$<br>Ajuste | Deseabilidad<br>compuesta |
|----------|---------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 1        | 18.0808 | 150                           | 0.0969844                           | 1                         |

Estas condiciones fueron utilizadas para la degradación de la PA66 comparando luz solar y LEDs así como para la comparación de la degradación de 4 distintos polímeros.

### 5.2.2. Resultados de la degradación de PA66 en planta piloto

Al igual que los ensayos realizados en simulador solar, para los ensayos en planta piloto se utilizó una concentración inicial de contaminante de 20 mg/L. Se mantuvo una concentración 20 mg /L de hierro (III) la cual fue adicionada en forma de cloruro de hierro hexahidratado. Al medio se adicionaron 150 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y, por último, el pH se ajustó a 2.8 mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio.

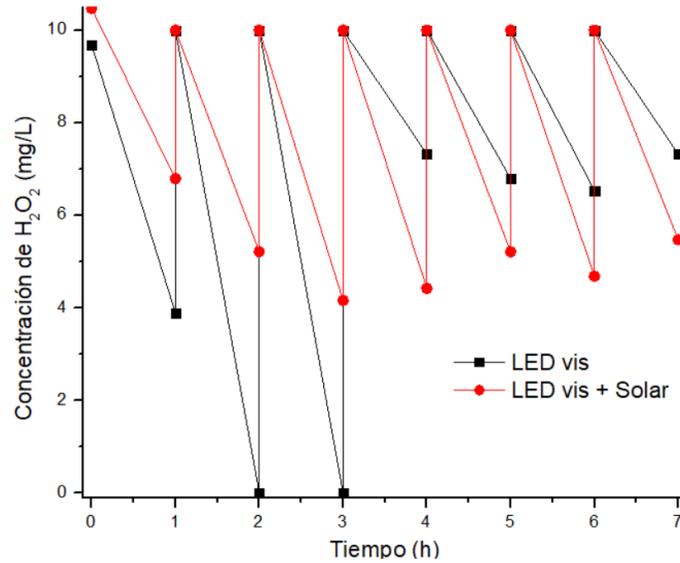
La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinó mediante el método de metavanadato como se describió con anterioridad. Para mantener constante la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se llevó a cabo su adición manualmente cada hora después de control durante el periodo de irradiación. A tiempos establecidos, se extrajeron alícuotas y filtraron al vacío con filtros de nitrocelulosa de 0.45  $\mu\text{m}$  (Millipore). La muestra se lavó y secó a temperatura ambiente para su posterior análisis.

La planta piloto se operó en modo solar, solar+LED UV, solar+LED Vis y LED UV a un volumen de trabajo de 28 L para asegurar la correcta recirculación de la dispersión en la planta piloto. Se estableció un caudal de trabajo de 1.5 m<sup>3</sup>/h, pH de 2.8 y temperatura de trabajo de los reactores LED de 35 °C. Durante los ensayos realizados con el uso de la tecnología LED, se utilizaron ambos reactores UV o Vis dependiendo del ensayo en curso, cada reactor se ajustó al 100 % de capacidad mediante el panel de control. Los ensayos utilizando el reactor solar se realizaron principalmente entre los meses de mayo-julio de 10 a 17 h.

Para ello se evaluó la degradación de la PA66 bajo dos condiciones de irradiación:

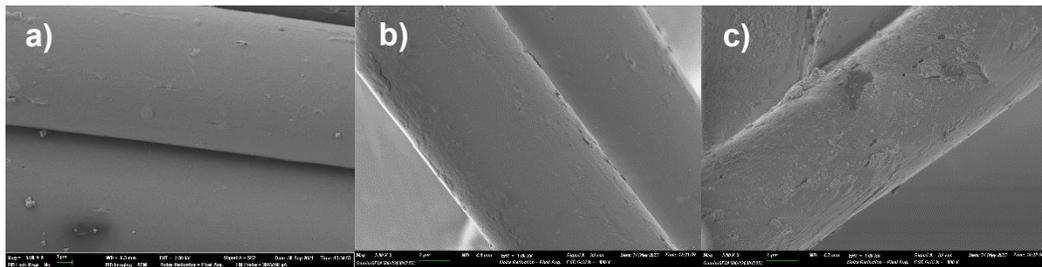
- la primera fue mediante el uso de tecnología LEDvis como única fuente de irradiación
- la segunda mediante tecnología LEDvis más radiación solar en CPCs

En la figura 40 se muestra el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo de ambos experimentos. La línea en color negro muestra una disminución en la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde la primera hora indicativo de su descomposición como consecuencia del proceso de fotólisis lo que conduce a la rotura del enlace O-O y permite la generación de dos radicales hidroxilo, asimismo, esta disminución se relaciona con su uso para la oxidación del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> y reacciones secundarias que conducen a la generación de distintas ROS, principalmente el radical hidroxilo. A la segunda y tercera hora de reacción se observó un consumo total del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lo que puede indicar el periodo de mayor descomposición y, por lo tanto, mayor producción de ROS. Posteriormente, el consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostró una reducción en comparación con las primeras 3 h con un consumo casi constante durante las últimas 4 h.



**Figura 40.** Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante la degradación de PA66 bajo radiación LED vis (línea negra) y LED vis + solar (línea roja).

Por su parte, las micrografías de la PA66 bajo tratamiento con radiación LED vis (Fig. 41b) mostraron la presencia de defectos, así como un aparente desgaste en la superficie y la presencia de agregados posiblemente debido a oligómeros, así como de agregados de hierro, sin embargo, la micrografía mostró un mayor daño en el MP bajo el tratamiento con radiación LED vis + solar (Fig. 41c) en comparación con el tratamiento únicamente con radiación LED vis.



**Figura 41.** Degradación de PA66 bajo el proceso foto-Fenton a) 0 h, b) radiación LED visible y c) radiación LED visible + solar.

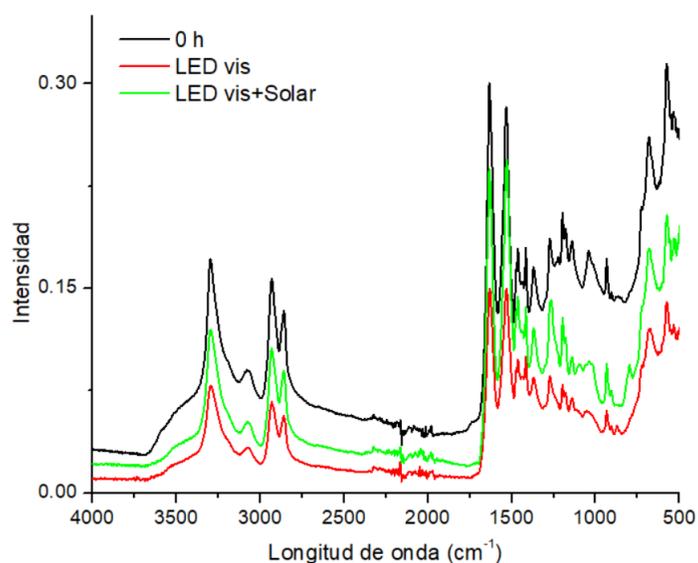
Souza *et al.* [148] reportaron el tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante el tratamiento foto-Fenton a través de la comparación del uso de radiación

ultravioleta, LED vis y radiación solar. Los resultados mostraron que los tres tratamientos en estudio presentaron una disminución por encima del 80% del COD, sin embargo, el tratamiento LED vis mostró una ligera disminución con respecto al tratamiento ultravioleta y solar atribuido principalmente a la falta de emisión de longitudes de onda por debajo de 400 nm lo que influye directamente en un bajo rendimiento en la fotorreducción del  $\text{Fe}^{3+}$  y, por lo tanto, en la generación de radicales hidroxilo. En este sentido, el uso de radiación LED vis en conjunto con radiación solar permite obtener una mayor degradación del MP al hacer uso de dos fuentes de radiación lo que influye positivamente en la fotorregeneración del  $\text{Fe}^{2+}$  y de esta manera, una mayor degradación del MP como lo observado.

Es importante destacar que la PA66 posterior al tratamiento en planta piloto mostró una menor degradación en comparación con los ensayos realizados a nivel laboratorio. Como ha sido reportado, la intensidad de radiación juega un papel muy importante en los procesos fotocatalíticos, mientras que a escala laboratorio la radiación es concentrada en una zona específica permitiendo aprovechar de manera más eficiente la fuente de irradiación para la degradación de los contaminantes, en el caso del uso de radiación solar la irradiación no es constante por lo que presenta variaciones a lo largo del día haciendo necesario que sea concentrada de la mejor manera considerando distintos factores en las condiciones experimentales y el diseño de la planta, asimismo, es importante tomar en cuenta que solo el 5 % de la radiación solar corresponde a radiación UV [149].

Por su parte, el análisis por FT-IR al igual que lo observado a nivel laboratorio mostró que la PA66 posterior al tratamiento bajo radiación LED vis y radiación LED vis + solar presentaron las bandas características de la PA66 (Fig. 42), exhibiendo un mismo comportamiento con respecto a la disminución de la intensidad de las bandas, esto se ha atribuido a la ruptura de las cadenas del polímero como consecuencia del ataque de los radicales hidroxilo lo que a su vez ocasiona una disminución en la concentración de grupos funcionales de acuerdo a lo reportado por Li *et al.* [119]; sin embargo, no se apreció la formación de bandas adicionales que pudieran atribuirse a la formación de subproductos de degradación. No

obstante, se observó el mismo comportamiento en la región de los hidroxilos a la longitud de onda de  $3472\text{ cm}^{-1}$  el cual fue atribuido a la formación de hidroperóxidos debido a la oxidación de las cadenas de PA66 por los radicales hidroxilo. A pesar de que el espectro muestra una mayor disminución de esta banda con el tratamiento bajo radiación LED vis en comparación con el tratamiento LED vis + solar, como se observó mediante microscopía, este último mostró un mayor daño en la superficie durante el mismo tiempo de tratamiento debido al efecto del uso de ambas fuentes de irradiación.

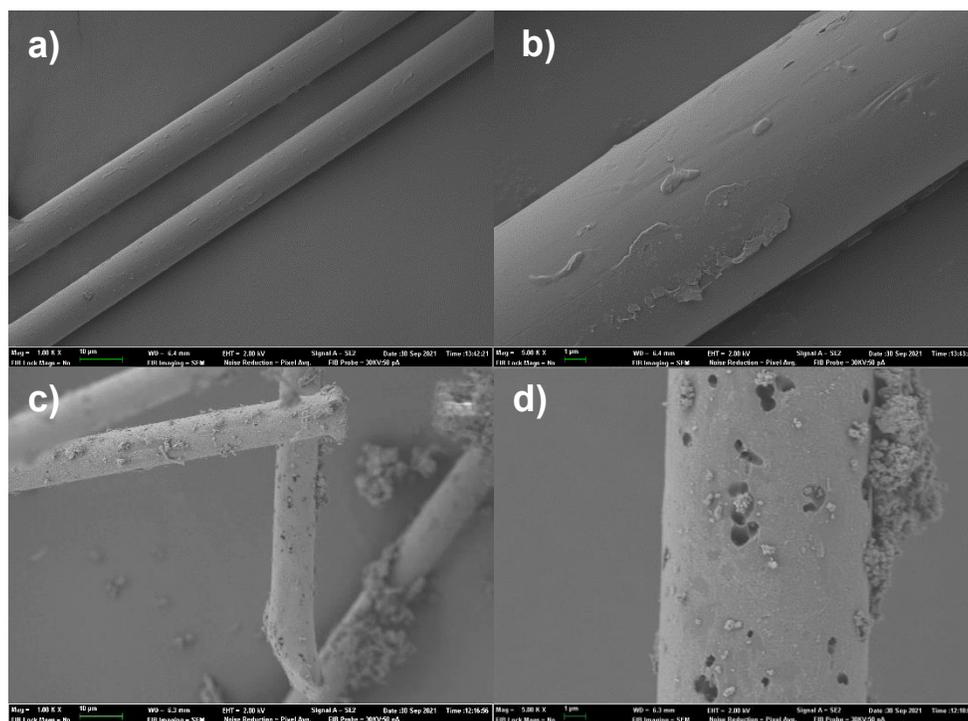


**Figura 42.** Espectro FTIR de la PA66 tratada bajo radiación LED vis LED vis + solar.

Para completar este estudio y debido a la limitada información ofrecida por el análisis FT-IR, la alta complejidad de los polímeros y con la finalidad de evaluar el grado de degradación de la PA66 por técnicas aún no exploradas ampliamente en este tipo de contaminantes, se llevó a cabo la degradación de la PA66 en planta piloto mediante radiación LED vis + solar en un periodo de 10 h realizando su evaluación pre y postratamiento a través de la determinación del área superficial del MP.

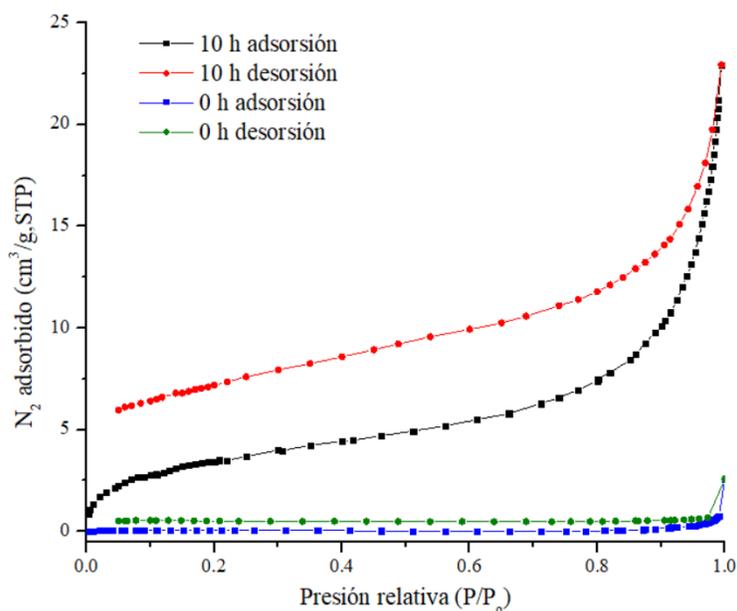
La figura 43 muestra las micrografías de la PA66 a las 0 h y posterior al tratamiento foto-Fenton por 10 h. La superficie de la PA66 sin tratamiento (Fig. 43a y b) muestra

una superficie lisa con la presencia de partículas y laminas debido a oligómeros y posibles restos de reactivos utilizados en el proceso de fabricación como se ha discutido en anteriores secciones. La superficie del MP no muestra signos de daños que pudiesen enmascarar el proceso de degradación. Por otro lado, la figura 43c y d muestra la PA66 posterior al tratamiento, el MP muestra la presencia de una alta cantidad de partículas de diferentes tamaños, principalmente esféricas. Como se ha mencionado estas partículas han sido atribuidas a la deposición de agregados de hierro formados durante el proceso de degradación. Lee *et al.* [75] reportaron el mismo comportamiento de deposición del  $\text{TiO}_2$  en el tratamiento fotocatalítico de la PA66 bajo radiación ultravioleta. Asimismo, las imágenes muestran la presencia de prominente daño a largo de toda la superficie de PA66 en forma de huecos con un diámetro estimado entre 200-500 nm. Como se puede apreciar a mayor tiempo de exposición al tratamiento foto-Fenton, la PA66 exhibe un mayor daño superficial en comparación con la fibra tratada por 7 h bajo las mismas condiciones.



**Figura 43.** Degradación de PA66 a y b) sin tratamiento y c y d) después del proceso foto-Fenton en planta piloto LED vis + radiación solar por 10 h.

Por otro lado, la evidente formación de defectos a lo largo de la superficie de la PA66 puede sugerir un incremento en su área superficial, por este motivo se llevaron a cabo isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . La figura 44 muestra las isothermas de la PA66 sin tratamiento y posterior al tratamiento foto-Fenton (10 h). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, la PA66 a las 0 y 10 h de tratamiento mostraron isothermas del tipo II y III, respectivamente. Por su parte las isothermas tipo III han sido descritas para sólidos con baja capacidad de adsorción característico de materiales como el polietileno, por su lado, la isoterma del tipo II corresponde a sólidos no porosos o macroporosos en donde a bajas presiones los sitios disponibles son llenados como una monocapa y a altas presiones relativas se lleva a cabo la formación de nuevas capas sobre la monocapa previamente formada a bajas presiones lo que ocasiona un incremento en el espesor de adsorbato (MP) hasta alcanzar la presión de condensación [150].



**Figura 44.** Isotherma de adsorción y desorción de la PA66 (línea azul y verde) sin tratamiento y posterior a tratamiento foto-Fenton por 10 h (línea roja y negra).

Como se muestra en la tabla 16, de acuerdo al modelo BET, la PA66 sin tratamiento presentó un área superficial específica de  $0.132 \text{ m}^2/\text{g}$  la cual es inferior con respecto a la obtenida de la muestra tratada por 10 h mediante el proceso foto-Fenton ( $12.06$

m<sup>2</sup>/g) lo que representa un incremento de 90 veces el área superficial. El incremento observado del área superficial específica es principalmente atribuido a los defectos formados en la superficie de la PA66 como consecuencia de su degradación (Fig. 43) que a su vez incrementa los sitios disponibles para la adsorción de N<sub>2</sub>, corroborando de esta manera los resultados obtenidos mediante microscopía. A pesar de que la PA66 no muestra el mismo comportamiento en planta piloto como a nivel laboratorio, este tipo de estudios son importantes para tener un mejor entendimiento acerca del proceso de degradación y posibles mejoras en el tratamiento y caracterización.

**Tabla 16.** Área superficial y tamaño de poro de la PA66 sin tratamiento y posterior a tratamiento foto-Fenton.

| Muestra | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) | Tamaño de poro (Å) |
|---------|---|--------------------|
| 0 h     | 0.132   | 159.6              |
| 10 h    | 12.06   | 55.35              |

### 5.3. Comparación en la degradación de diferentes MPs con un proceso foto-Fenton

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de MPs en el medio ambiente se ha convertido en una de las problemáticas de mayor importancia a nivel mundial ya que se distribuyen desde zonas rurales hasta regiones en donde la actividad humana se ve limitada. Dentro de estos ambientes se pueden encontrar una gran variedad de MPs de diferente composición por lo que es necesario evaluar posibles procesos para la degradación de los diferentes MPs.

En la actualidad las fibras de poliéster se han reportado como las fibras sintéticas más utilizadas a nivel mundial con una producción que alcanzó los 57.1 millones de

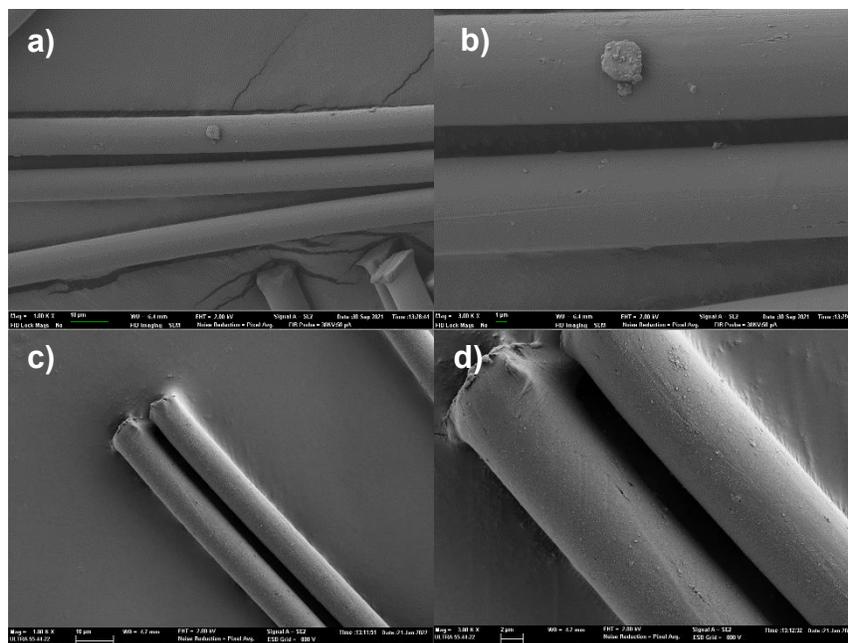
toneladas para el 2020 [151]. Entre los diferentes poliésteres en el mercado, el tereftalato de polietileno (PET) es el más conocido y utilizado a nivel mundial. De manera general, su estructura está compuesta de una parte alifática y otra aromática lo que le confiere atractivas propiedades como una alta estabilidad térmica y química, alta durabilidad, alta resistencia a la tracción, transparencia y que, aunado a su bajo costo de producción y versatilidad para su modificación física y química, ha generado que sus aplicaciones sigan extendiéndose a lo largo de los años desde su uso para envases, films plásticos, fibras, muebles, así como en la industria de la construcción, por mencionar algunos [152]–[154]. Por su parte, las fibras de aramida son polímeros sintéticos que poseen grupos funcionales amida en donde al menos el 85% de estos grupos están unidos directamente a dos anillos aromáticos. Esta fibra comercialmente es conocida bajo el nombre de Nomex, Kevlar, Twaron y Technora producidas DuPont y Teijin. Las fibras de aramida poseen una alta tenacidad, alta fuerza de resistencia al estiramiento, estabilidad térmica y química, baja densidad, etc., por lo que se han convertido una de las fibras con mayor importancia en la ingeniería [155]–[157].

La producción y consumo de estos polímeros ha ido aumentando con el paso de los años lo que a su vez ha ocasionado un fuerte incremento en los residuos generados, haciendo necesario evaluar nuevos procesos para su eliminación y con ello, reducir los efectos negativos que pueden provocar al ser humano y medio ambiente.

Debido a la importancia de las fibras anteriormente mencionadas, en esta sección se evaluó la degradación la PA66, aramida, poliéster (PE) y poliamida 6 (PA6), a través del proceso foto-Fenton con base a las mejores condiciones encontradas de acuerdo a la sección 5.2.1.

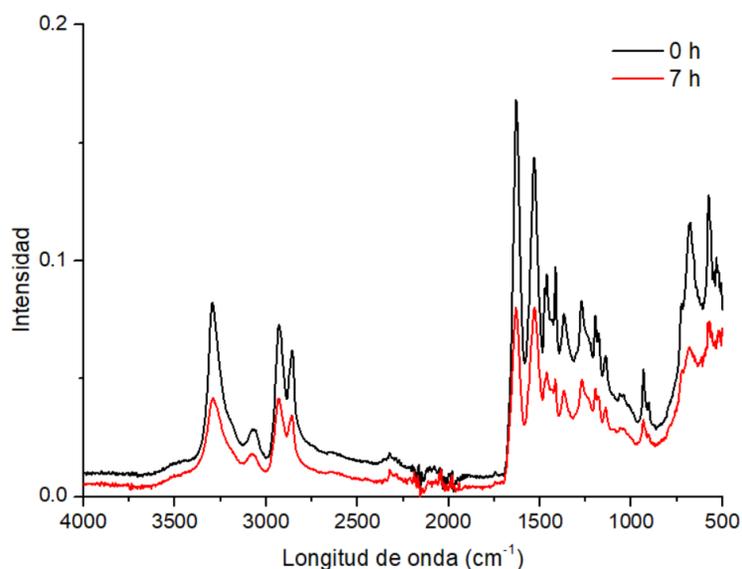
### 5.3.1. Degradación de la PA66 con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas

En la figura 45a y b se presentan las micrografías de la PA66 sin tratamiento, al igual que en anteriores micrografías mostradas, se puede observar que el MP presenta una superficie mayormente lisa con la presencia de partículas de diferentes tamaños atribuidas a oligómeros y contaminación de reactivos y aditivos utilizados durante el proceso de síntesis, a pesar de no recibir ningún tratamiento previo, el MP muestra la presencia de pequeños defectos, sin embargo estos se encuentran en zonas puntuales por lo que su presencia no es considerada como un factor de relevancia en el proceso de degradación, corroborando lo observado en micrografías previas de la PA66 sin tratamiento. Por otro lado, las micrografías de la PA66 posterior al tratamiento foto-Fenton (Fig. 45c y d) muestran que a pesar de exhibir una superficie lisa se aprecia la presencia de defectos a lo largo de toda su superficie, no obstante, a diferencia de la PA66 degradada de acuerdo a la sección 4.2, esta muestra una menor cantidad de defectos formados, así como una significativa reducción en el diámetro de los defectos lo cual se atribuye al aumento en la relación  $\text{Fe(III)}:\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:2 a 1:5. Se ha reportado ampliamente que el aumento en la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por encima de ciertos valores dependiendo de las condiciones del proceso puede ejercer un efecto negativo al funcionar como un atrapador de radicales hidroxilo (Ec. 6) lo que ocasiona la generación de ERS con menor potencial de oxidación como el  $\text{HO}_2^\cdot$  [80], [85], [88], [92].



**Figura 45.** Micrografías de la PA66 a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton.  
 Condiciones: PA66: 20 mg/L, Fe(III): 18 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 150 mg/L y pH 2.8.

En la figura 46 se muestran los espectros FT-IR de la PA66 sin tratamiento y posterior a su degradación. En ambos espectros se pueden observar las bandas características de la PA66 de acuerdo a lo reportado en bibliografía (Tabla 9). Sin embargo, en los espectros se puede observar que posterior al tratamiento, la PA66 muestra una menor intensidad en todas las bandas, como se ha mencionado, este descenso está relacionado con una disminución en la concentración de los grupos funcionales [119] como resultado de la rotura de los enlaces C-N y C-C debido al ataque de los radicales hidroxilo, generando de esta manera, la degradación de las cadenas del polímero.

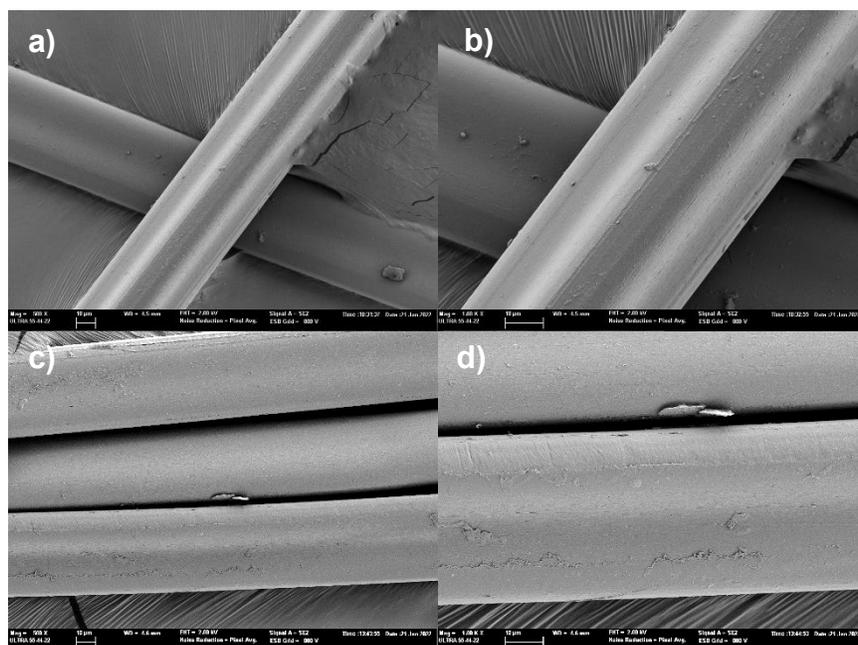


**Figura 46.** Espectros FTIR de la PA66 sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo con condiciones óptimas.

### 5.3.2. Degradación de la PA6 con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas

Continuando con la evaluación de la degradación de distintos MP, se evaluó la degradación de la PA6, en la figura 47 se muestran las micrografías de la PA6 sin tratamiento, las imágenes muestran una superficie mayormente lisa con la presencia de surcos a lo largo de toda la estructura de la fibra sin signos de daños o defectos significativos, de igual forma se aprecia la presencia de partículas de distintas morfologías con tamaños inferiores a 2  $\mu\text{m}$  que se atribuyen a la presencia de oligómeros y posiblemente contaminación por parte de los reactivos y aditivos utilizados durante la síntesis. Por otro lado, en la figura 47c y d se muestran las micrografías de la PA6 posterior al tratamiento foto-Fenton, en las imágenes de igual forma se observa una superficie lisa, sin embargo, a diferencia de la PA6 sin tratamiento la fibra muestra signos de desprendimiento de capas externas en distintas zonas (Fig. 47d) lo cual se relaciona directamente con la degradación de la PA6 como consecuencia del ataque de los radicales hidroxilo a los enlace C-N [158], principalmente, los cuales presentan una menor energía de enlace de

disociación (335 kJ/mol) en comparación con el enlace C-C (368 kJ/mol) [132] y por consiguiente, presentan una mayor susceptibilidad al ataque y la rotura.

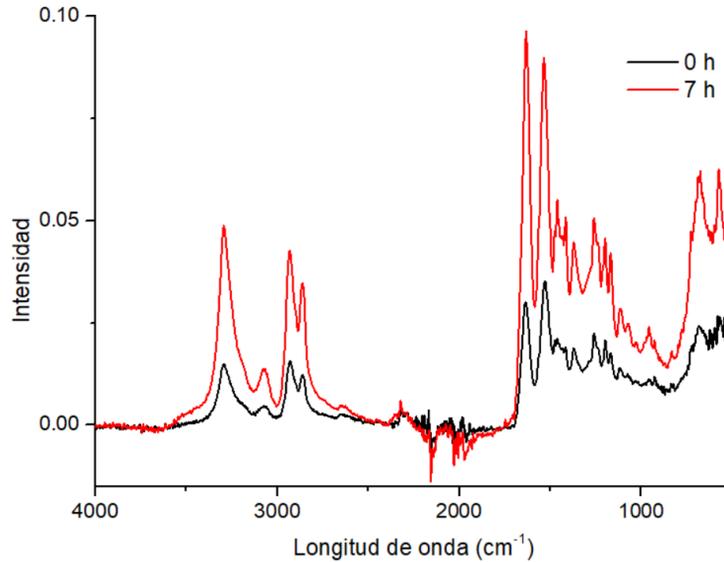


**Figura 47.** Micrografía de la PA6 a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. Condiciones: PA6: 20 mg/L, Fe(III): 18 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 150 mg/L y pH 2.8.

Por este motivo, se realizó la medición del diámetro de las fibras, las fibras sin tratamiento presentaron un diámetro de  $44.833 \pm 1.162 \mu\text{m}$ , por su parte las fibras posterior al tratamiento presentaron un diámetro de  $44.704 \pm 2.5 \mu\text{m}$ , los resultados muestran que el diámetro de las fibras no presentó una reducción significativa posterior al tratamiento a pesar de observar un desprendimiento de capas externas. Este resultado puede indicar que el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como ya se ha mencionado anteriormente ha suprimido gravemente la producción de radicales hidroxilo necesarios para la degradación del polímero por lo que el ataque a la fibra bajo las condiciones en estudio se lleva a cabo de manera lenta, haciendo necesario cambios en las condiciones de degradación para lograr una mayor producción de ERS, especialmente radicales hidroxilo, así como mayor tiempo de tratamiento para alcanzar una mayor eficiencia en la degradación de la fibra.

Asimismo, como se puede observar en las imágenes, la PA6 mostró una degradación ligeramente menor en comparación con la PA66 lo cual puede deberse a la diferencia en la cantidad de enlaces C-N. La PA66 se obtiene por la condensación de la hexametil diamina y el ácido adípico mientras que la PA6 se obtiene de la apertura del anillo de caprolactama lo que genera que la PA66 presente el doble de enlaces C-N en su unidad repetitiva en comparación con la PA6 la cual solo presenta uno [132], aunado a ello, la menor energía de disociación del enlace C-N (335 kJ/mol) y, su alta concentración en la PA66 la hacen más susceptible al ataque de los radicales hidroxilo y por lo tanto, a ser degradada.

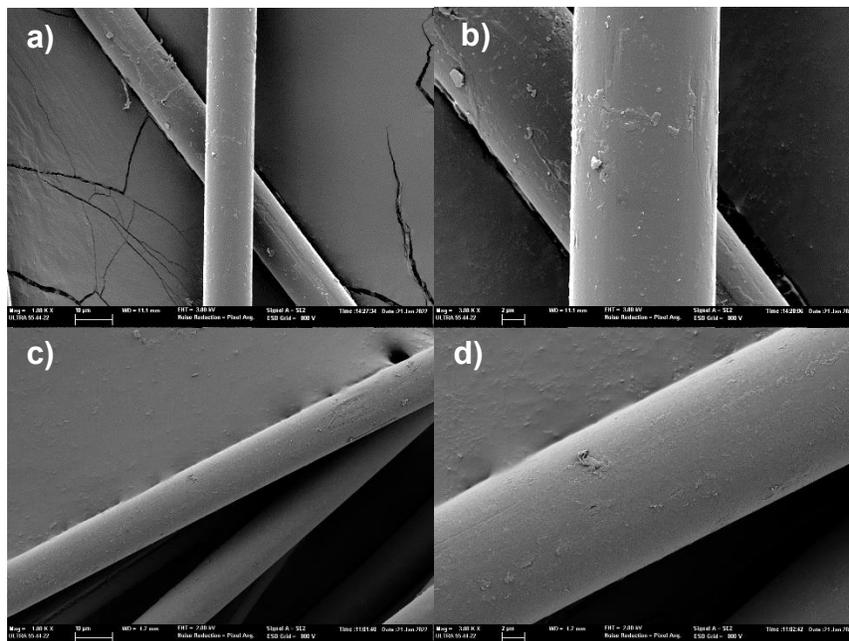
Por otro lado, la figura 48 muestra los espectros FTIR de la PA6 sin tratamiento y bajo tratamiento. La banda a  $3293\text{ cm}^{-1}$  se asignó a las vibraciones de estiramiento del  $\text{-NH}_2$  y N-H. La banda  $2933\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del  $\text{CH}_2$ . Por su parte, la banda a  $1633\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración de estiramiento del C-O (amida I). Las bandas a  $1535$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$  se deben a las deformaciones del enlace N-H (amida II) y  $\text{CH}_2$ , respectivamente. La vibración del enlace C-N (amida III) se ubicó  $1260\text{ cm}^{-1}$ . El incremento en la absorbancia de un pico en FTIR ha sido atribuido al aumento de grupos funcionales, contrario a ello, una disminución se ha relacionado con un descenso en la presencia de dicho grupo funcional [119], [159]. Sin embargo, en el espectro de la PA6 tratada se puede observar un aumento general en todos los picos el cual se puede relacionar principalmente con el método de tratamiento y análisis de la muestra más que un proceso de aumento o disminución en la cantidad de grupos funcionales como consecuencia de la degradación y formación de subproductos.



**Figura 48.** Espectros FTIR de la PA6 sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo a condiciones óptimas.

### 5.3.3. Degradación de la Aramida con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas

Por otro lado, en las figuras 49a y b se muestran las micrografías de la aramida sin tratamiento en donde se observa una superficie mayormente lisa con la presencia de defectos en forma de surcos y fragmentos de distintos tamaños debido a la presencia de oligómeros, así como de posible contaminación durante el proceso de síntesis. Por su parte, en las figuras 49c y d se muestran las micrografías de la aramida posterior al tratamiento foto-Fenton, en las imágenes se observa que a pesar del tratamiento, la fibra no muestra la presencia de daños superficiales en comparación de la fibra sin tratamiento.



**Figura 49.** Micrografía de aramida a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton. Condiciones: Aramida: 20 mg/L, Fe(III): 18 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 150 mg/L y pH 2.8.

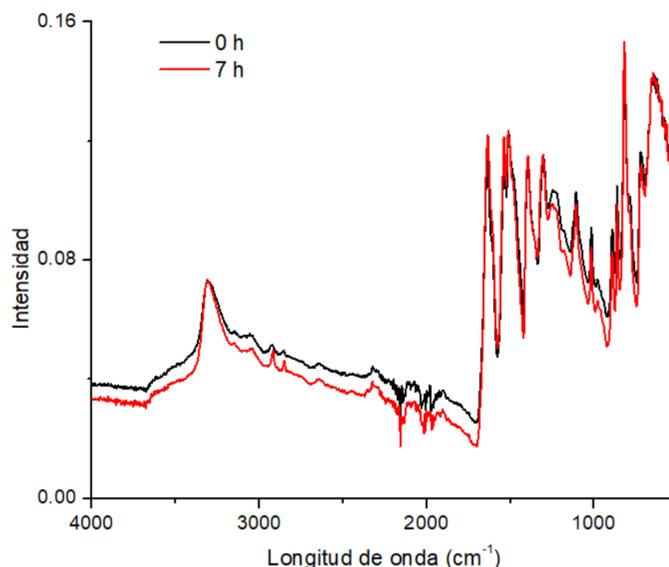
Villar-Rodil *et al.* [160] evaluó la degradación térmica de la fibra Nomex en un rango de 25-900°C, los resultados por microscopia mostraron que ambas fibras (sin tratamiento y tratada) presentaban estrías a lo largo de la superficie, sin embargo, posterior al tratamiento térmico se observó una reducción en su profundidad debido al alisamiento ocasionado por la degradación de la fibra lo que a su vez generó una disminución en su diámetro de 20 a 16  $\mu\text{m}$  al ser tratada a 900°C. En contraste, las mediciones de la fibra inicial y posterior al tratamiento foto-Fenton en el presente trabajo mostraron diámetros de  $12.194 \pm 0.671\mu\text{m}$  y  $12.441 \pm 0.899 \mu\text{m}$ , respectivamente. Los resultados revelan que el tratamiento no generó ningún cambio observable mediante microscopía a nivel superficial. Esto puede atribuirse como se mencionó anteriormente en la degradación de la PA66, ya que debido al incremento en la relación Fe(III):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:2 a 1:5, el exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede estar desempeñándose como atrapador de los radicales hidroxilo lo que impide el ataque y rotura de las cadenas del polímero [80], [85], asimismo, debido a que se emplearon las mejores condiciones obtenidas para la degradación de la PA66, el

ambiente oxidativo generado en el proceso puede estar limitado para la degradación de este polímero haciendo necesario la búsqueda de condiciones específicas para la aramida ya que a pesar de ser una poliamida, esta presenta sustanciales diferencias químicas con respecto a la PA66 al poseer anillos aromáticos en su estructura los cuales modifican sus propiedades y le confieren una mayor estabilidad en comparación con los compuestos alifáticos [65], [161].

Como complemento a los análisis por microscopía se realizó el análisis mediante FT-IR, en la figura 50 se muestran los espectros FT-IR de la aramida sin tratamiento y posterior a su tratamiento. La banda a  $714\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a las vibraciones fuera del plano del enlace N-H (amida V). La banda ubicada a  $820\text{ cm}^{-1}$  se asignó a la deformación del enlace C-H de los anillos aromáticos. Por su parte, la banda a  $1240\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento del enlace C-N, flexión en el plano del enlace N-H y estiramiento del enlace C-C (amida III). La banda a  $1305\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-N de aminas aromáticas. La banda a  $1536\text{ cm}^{-1}$  se debe a los modos acoplados de flexión en el plano del enlace N-H y de estiramiento del C-N del grupo C-N-H (amida II). A  $1608\text{ cm}^{-1}$  se observó la banda originada por las vibraciones de estiramiento del C=C de anillos aromáticos. La banda a  $1636\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la vibración del enlace C=O (amida I). La banda a  $3055\text{ cm}^{-1}$  se asignó a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H en compuestos insaturados. La banda a  $3313\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H en amidas secundarias en forma trans con un hidrogeno enlazado [157], [162], [163].

Villar-Rodil *et al.* [160] reportó que el tratamiento térmico de la fibra Nomex a temperaturas por encima de  $600^{\circ}\text{C}$  generó una desaparición total de las bandas relacionadas a los grupos amida como consecuencia del proceso de degradación de la fibra. De igual forma, Derombise *et al.* [157] reportó una disminución en la intensidad de la banda atribuida a la amida I ( $1636\text{ cm}^{-1}$ ) al evaluar la degradación del Twaron en distintas condiciones (pH 9, pH 11, agua desionizada y agua de mar) a una temperatura de 20 y  $80^{\circ}\text{C}$ , siendo esta última la que mayor influencia desempeño en la degradación de la fibra. La disminución en la intensidad de la

banda se observó principalmente en los primeros 7 días como consecuencia de la hidrólisis del enlace C-N en donde posteriormente se observó un equilibrio hasta el término del ensayo (365 días).



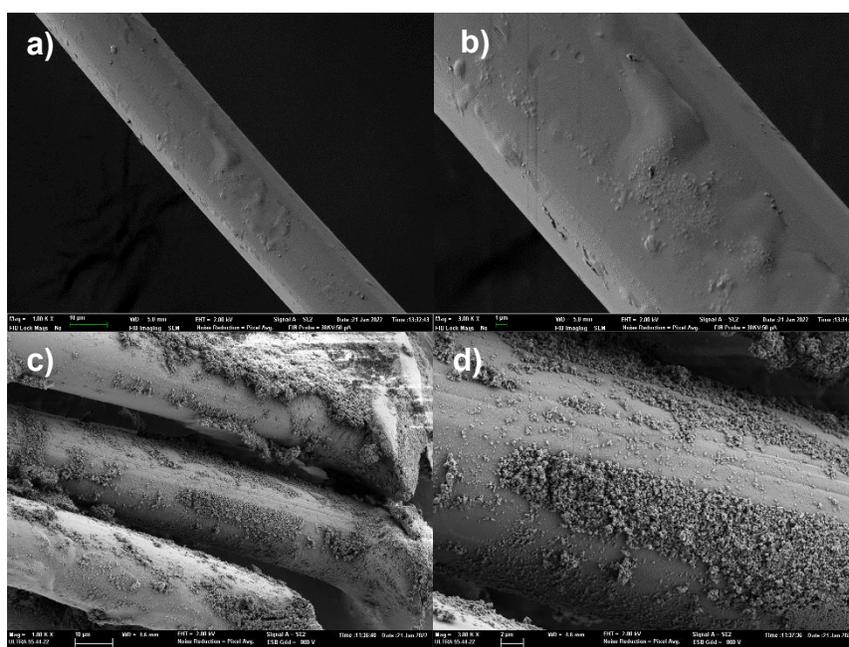
**Figura 50.** Espectros FTIR de la aramida sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo con condiciones óptimas.

En contraste a lo reportado, los resultados obtenidos mediante FTIR no mostraron una disminución en las bandas correspondientes a los grupos amida indicativo de que el tratamiento no ocasionó la ruptura de los enlaces C-N. Asimismo, de acuerdo a las imágenes por microscopía no se observó una degradación apreciable, así como una reducción en el diámetro de la aramida posterior al tratamiento, lo cual se atribuye principalmente a su estructura altamente estable compuesta por anillos aromáticos que presentan una mayor estabilidad en comparación con las cadenas alifáticas [65], [161], [164]

#### **5.3.4. Degradación del Poliéster (PES) con foto-Fenton en las mejores condiciones encontradas**

En la figura 51a y b se muestran las micrografías de la fibra de PES sin tratamiento y posterior al tratamiento foto-Fenton. En las micrografías de la fibra sin tratamiento

se observó la presencia de diversas protuberancias a lo largo de la superficie, así como de partículas unidas a la estructura del polímero que pueden deberse a oligómeros no condensados completamente durante el proceso de síntesis de la fibra, asimismo, se observa la presencia de pequeños huecos sobre la superficie, sin embargo, estos muestran ser mayormente superficiales por lo que su presencia se atribuye principalmente al proceso de síntesis del polímero. Por otro lado, las imágenes por microscopía del PE (Figura 51 c y d) posterior al tratamiento mostraron una fibra con una alta presencia de partículas de diferentes tamaños las cuales de acuerdo con resultados previos han sido atribuidas a la aglomeración y depósito del hierro sobre la superficie del polímero. Es importante resaltar que a pesar de observar la presencia de surcos a lo largo de la superficie no se observaron daños significativos que pudieran deberse al ataque de los radicales hidroxilo sobre las capas externas del polímero.



**Figura 51.** Micrografía del poliéster a y b) sin tratamiento y, c y d) proceso foto-Fenton.  
Condiciones: PES: 20 mg/L, Fe(III): 18 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 150 mg/L y pH 2.8.

En contraste, Sørensen *et al.* [117] reportaron la degradación del PET bajo radiación UV, los resultados mostraron que en un periodo de 14 días las fibras presentaron la

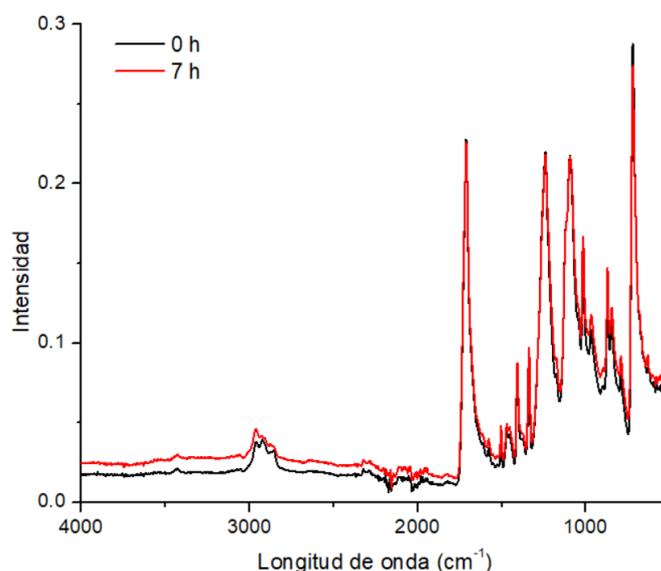
formación de pequeños huecos a lo largo de su superficie debido a la rotura del enlace C-C y C-O lo que condujo a la formación de distintos productos de degradación los cuales mostraron un aumento en su concentración con el transcurso del experimento, sin embargo, el aumento en el tiempo de exposición (56 días) no ocasionó un mayor cambio superficial al observado en los primeros 14 días.

Por otro lado, Marcelino *et al.* [165] evaluaron la capacidad de degradación del TiO<sub>2</sub> depositado sobre tereftalato de polietileno (TiO<sub>2</sub>-PET), los análisis mediante microscopía y análisis EDS revelaron que el TiO<sub>2</sub>-PET utilizado en la degradación de carbendazima y cafeína posterior a 5 ciclos, presentó una superficie similar al TiO<sub>2</sub>-PET sin uso, así como un contenido similar de titanio lo que indicó que las reacciones fotocatalíticas no ocasionaron cambios a nivel morfológico y químico del TiO<sub>2</sub>-PET.

Con base a los resultados obtenidos, la inapreciable o nula degradación del PE puede deberse a distintos factores, entre ellos se puede mencionar las condiciones de degradación evaluadas de acuerdo a las mejores condiciones obtenidas para el tratamiento de la PA66 de acuerdo al DDE, en donde aparentemente el aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en relación con el Fe(III) genera un efecto negativo al funcionar como un atrapador de los radicales hidroxilo ocasionando la producción de especies reactivas con un menor potencial de oxidación como el OH<sub>2</sub><sup>•</sup> (E= 1.7 eV). Este proceso limita directamente la concentración de radicales hidroxilo en el medio necesarios para generar su rotura y por consiguiente la degradación del PE, de igual forma, la adición de distintos aditivos juega un papel muy importante en la estabilidad de los polímeros, el uso de antioxidantes en polímeros de alto interés comercial como el PE ha sido ampliamente reportado al tener la capacidad de interrumpir los ciclos de oxidación mediante la remoción de los radicales propagadores (ROO<sup>•</sup> y R<sup>•</sup>) a través de procesos redox, así como por medio de la inhibición de la generación de estos radicales [166]. En este sentido, la posible presencia de estos aditivos en la fibra bajo tratamiento podrían ser la principal causa por la cual el ataque de los radicales hidroxilo no generaron un daño apreciable

mediante microscopia al ser inhibidos o evitar su posible propagación sobre las cadenas del polímero y con ello, impedir la rotura de los enlaces C-C y C-O.

Por otro lado, en la figura 52 se muestra el espectro FTIR del PE sin tratamiento y posterior al tratamiento foto-Fenton. De acuerdo a Li *et al.* [119] la presencia de la banda a  $3426\text{ cm}^{-1}$  se debe a la alta cantidad de grupos -OH terminales como consecuencia de la rotura de los enlaces de la cadena del polímero. Sin embargo, en la figura 52 se observa que el PE sin tratamiento y tratado muestran una banda similar en la misma posición con un ligero incremento en la absorbancia de esta banda por parte del PE degradado atribuido a la rotura de un número limitado de enlaces en la cadena del polímero ya que mediante microscopía no fue apreciable un alto grado de degradación en la superficie del polímero. Las bandas a  $2924$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento del enlace C-H y las bandas  $1471$  y  $721\text{ cm}^{-1}$  al enlace C-H.



**Figura 52.** Espectros FTIR del polímero sin tratamiento y bajo tratamiento foto-Fenton de acuerdo a condiciones óptimas.

Por su parte, la banda a  $1712\text{ cm}^{-1}$  se atribuyó a la presencia de grupos carbonilo, Yuwendi *et al.* [167] reportaron que la presencia de esta banda es indicativo de la formación de productos de degradación del MP. Las bandas  $1655$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  se

atribuyen al CH<sub>2</sub>. Las bandas a 1455 y 1373 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tijera del enlace C-H del CH<sub>2</sub> y al -CH<sub>3</sub> perteneciente al inicio de la cadena del polímero, respectivamente. Li *et al.* [119] reportó que la reducción de la banda a 1455 cm<sup>-1</sup> se debe a un decremento en la concentración de los -CH<sub>2</sub>, indicativo de la degradación de la cadena, sin embargo, en los resultados presentados en este trabajo no se observó este efecto, incluso se apreció un ligero aumento en las bandas anteriormente mencionadas. Las bandas a 1240 y 1094 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al estiramiento del enlace C-O del grupo éter de los grupos éter aromáticos y alifáticos [151]. La banda a 721 cm<sup>-1</sup> corresponde a la absorción del (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n≥4) en una larga cadena de alquilos [168].

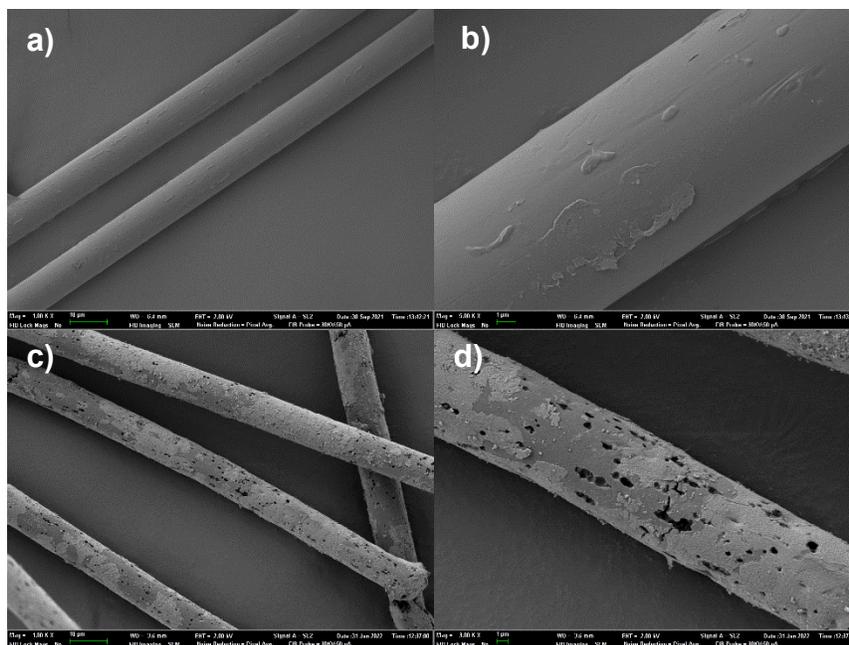
Es importante destacar que en ambos espectros se puede apreciar la presencia de las bandas características del PE, no obstante, no se observaron cambios significativos en los espectros FTIR que indicaran la degradación del PE lo cual se encuentra en concordancia con los resultados observados en microscopia al no detectar la presencia de daños o erosión en la superficie de la fibra, en contraste con lo observado experimentalmente, se ha reportado en bibliografía la degradación del PES a través de distintos procesos bajo diversas condiciones mediante el uso de radiación UVC, UV, visible, distintos catalizadores, medios, etc. Sin embargo, debido a las características del polímero y de acuerdo a las condiciones estudiadas en este trabajo no ha sido posible llevar a cabo la degradación de este MP por lo que es necesario evaluar a mayor profundidad los factores con mayor influencia sobre la degradación de este polímero de acuerdo a sus características.

#### **5.4. Degradación de PA66 con un proceso foto-Fenton en condiciones óptimas y tiempos de irradiación elevados**

Como se observó en la degradación de los distintos MPs bajo las mejores condiciones encontradas en la degradación de la PA66, no fue posible lograr una eficiente degradación de los MPs en un periodo corto (7 h), por este motivo, se

evaluó la degradación de la PA66 bajo las mismas condiciones en un periodo de 100 h.

En la figura 53a y b se observan las micrografías de la PA66 sin tratamiento, las imágenes muestran que la fibra presenta una superficie mayormente lisa, sin embargo, se aprecia la presencia de pequeñas partículas a lo largo de la superficie atribuido principalmente a oligómeros unidos débilmente y contaminación procedente de los reactivos y aditivos utilizados, así como regiones con aparente desprendimiento de capas debido a un proceso incompleto en la formación de la fibra. Por otro lado, en las micrografías se puede observar la presencia de defectos en la superficie del MP formados posiblemente durante la síntesis y procesado del material. A pesar de su presencia, debido a la baja cantidad observada con respecto a la superficie del polímero, no fue considerada como un factor de relevancia que pudiera tener una influencia significativa en la degradación de la PA66 como lo observado en estudios previos. Por otro lado, en la figura 53c y d se muestran las micrografías de la PA66 posterior al tratamiento foto-Fenton durante 100 h. Las imágenes muestran que la superficie de la PA66 presenta una alta cantidad de daños en forma de huecos con la presencia de depósitos de hierro, así como de partículas con tamaños inferiores a  $2\ \mu\text{m}$  debido a la aglomeración de hierro. Los huecos formados a lo largo de la superficie mostraron distintas formas y tamaños con un diámetro promedio de  $765 \pm 510\ \text{nm}$ , valor muy similar con respecto al determinado en la degradación de la PA66 de acuerdo a la sección 5.1. El daño observado se ha atribuido principalmente a la ruptura de los enlaces C-N debido al ataque de los radicales hidroxilo. A diferencia de los resultados mostrados en la sección 5.1 en un periodo de 7 h bajo las mismas condiciones, se puede observar que el incremento en el tiempo de tratamiento mostró una notable mejora en la degradación del MP. El incremento en el tiempo de tratamiento limitó el posible efecto como atrapador de radicales hidroxilo del  $\text{H}_2\text{O}_2$  observado a las 7 h de tratamiento, lo que promovió el continuo ataque de los radicales hidroxilo y generó de esta manera la ruptura de las cadenas del polímero en las zonas amorfas, principalmente.



**Figura 53.** Micrografías de la PA66 a y b) sin tratamiento y, c y d) bajo tratamiento foto-Fenton durante 100 h.

De acuerdo con los resultados observados, es importante considerar las condiciones de tratamiento de los diferentes MP para poder llevar a cabo su eficiente degradación a nivel laboratorio y que estos procesos para su eliminación tengan un alto potencial de aplicabilidad a aguas residuales reales.



# **6.- CONCLUSIONES**

---



Las principales conclusiones que se derivan del presente trabajo de Tesis Doctoral son las siguientes:

Los ensayos de estabilidad de la PA66 frente a los reactivos utilizados en el proceso Fenton de manera individual (Fe(III), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2.8 y pH del medio, 6.8) mostraron que este polímero presenta una alta estabilidad al no observar la presencia de subproductos de degradación mediante espectroscopia UV-vis, así como cambios a través de las técnicas de DQO y COT.

El uso del proceso foto-Fenton demostró ser una técnica con alto potencial de aplicación en la degradación de la PA66 muy por encima del proceso Fenton. El tratamiento foto-Fenton permitió generar daño superficial en forma de huecos sobre la superficie de la PA66. Este daño se vio reflejado mediante variaciones en su punto de fusión y disminución en los grupos funcionales posterior al tratamiento, sin embargo, debido a los posibles aditivos utilizados durante su síntesis no fue posible determinar su peso molecular relativo promedio por lo que se procedió a utilizar como técnicas de caracterización MEB, FT-IR, DSC y determinación del área superficial, principalmente.

Con base a las condiciones y técnicas de caracterización se evaluaron distintas condiciones de degradación. El aumento en el tiempo de tratamiento de la PA66 de 7 a 100 h mediante del proceso foto-Fenton a nivel laboratorio promovió un mayor grado de degradación del polímero viéndose reflejado principalmente en el número de defectos creados, así como en el aumento en el diámetro de estos como resultado de un mayor tiempo de exposición a las ROS, especialmente el radical hidroxilo. Los cálculos realizados mostraron que este grado de degradación es posible alcanzarlo en un periodo de 36.5 días bajo la radiación media europea lo que indica el claro efecto positivo del proceso foto-Fenton (PA66: 20 mg/L, Fe(III): 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 10 mg/L y pH 2.8) sobre la PA66 al disminuir significativamente el tiempo de degradación de acuerdo a lo reportado.

La presencia del NaCl demostró que a altas concentraciones (30 g/L) desempeña un efecto negativo al disminuir la degradación de la PA66 debido a que funciona como secuestrador de las ROS y formación de radicales derivados del cloro. Por el

contrario, a bajas concentraciones de NaCl (3 g/L), este ejerce una mínima influencia en el proceso de degradación del polímero por lo que el tratamiento de estos contaminantes en agua residuales con presencia de altas concentraciones de NaCl debe ser un factor a considerar con la finalidad de obtener la mayor eficiencia de degradación. Por otro lado, la presencia del 2-propanol y la *p*-benzoquinona como secuestradores del radical hidroxilo y el anión superóxido, respectivamente, demostraron que ambas especies juegan un papel importante en la rotura de las cadenas de la PA66. Los resultados mostraron que la adición de estos atrapadores permitieron la formación de defectos en la superficie del polímero, pero en menor grado en comparación con el tratamiento de la PA66 sin la adición de dichos atrapadores por lo que su degradación mediante el proceso foto-Fenton se lleva a cabo de manera conjunta y no únicamente por una especie.

Mediante el DDE se pudo observar que concentraciones de Fe(III)>40 mg/L ocasionan la inhibición del proceso foto-Fenton al disminuir drásticamente el grado de degradación de la PA66. Por el contrario, concentraciones de Fe(III)<30 mg/L a concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 50-150 mg/L permiten mantener actividad fotocatalítica en el proceso, sin embargo, dichas condiciones mostraron un menor grado de degradación con respecto a los ensayos iniciales de degradación de la PA66 debido a un posible efecto de secuestro de las ROS.

La degradación de la PA66<sub>7</sub> también se observó en una planta piloto usando radiación LED vis con y sin adicionar radiación solar. El uso de radiación LED vis + solar generó una mayor degradación como consecuencia del uso de dos fuentes de irradiación útiles para la fotorreducción del Fe(III) y fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Asimismo, se demostró que la generación de los daños superficiales influyó notoriamente en el área superficial del polímero al aumentar alrededor de 90 veces el área superficial específica de la PA66 tratada con el proceso foto-Fenton con respecto a la PA66 sin tratamiento, este resultado indica de igual forma que esta técnica puede ser una herramienta de gran utilidad en la caracterización de este tipo de materiales.

De acuerdo a las óptimas condiciones de degradación obtenidas del DDE se comparó la degradación de 4 MPs a través del proceso foto-Fenton. Los resultados

mostraron que bajo dichas condiciones no es posible llevar a cabo la degradación del poliéster y aramida, atribuido principalmente a la presencia de anillos aromáticos en su estructura que les confieren una mayor estabilidad en comparación con la PA6 y PA66 las cuales presentaron un ligero daño superficial, siendo esta última la más susceptible a degradación debido a la alta cantidad de enlaces C-N en su estructura. Esto hace necesario un estudio a mayor profundidad sobre las mejores condiciones para el tratamiento individual de cada MP en estudio mediante el proceso foto-Fenton, así como para su posible aplicación en una mezcla de estos mismos.

A pesar de que la PA66 no mostró un alto grado de degradación en periodos cortos de tratamiento bajo las óptimas condiciones de acuerdo al DDE, el incremento en el tiempo de tratamiento mejoró sustancialmente su degradación al incrementar el tiempo de exposición del MP al ataque de las ERS, especialmente los radicales hidroxilo. Un incremento en el tiempo de tratamiento de dicho MP por el proceso foto-Fenton puede conducir a un mayor grado de degradación e incluso a una completa eliminación.



# **7.- PERSPECTIVAS**

---

- Estudiar y establecer el mecanismo de degradación de la PA66 por efecto de los radicales hidroxilo generados a partir del proceso foto-Fenton para una mayor comprensión y eliminación del contaminante.
- Evaluar la presencia de MPs en aguas residuales reales mediante el uso de técnicas analíticas como las estudiadas en el presente trabajo para estudiar su degradación mediante el proceso foto-Fenton
- Establecer un protocolo de la técnica de determinación de área superficial específica como una alternativa de potencial uso en el proceso de degradación de los MPs.
- Evaluar la formación de los subproductos generados a partir de la degradación de la PA66 y PA6 con la finalidad de determinar y evitar la posible formación de compuestos de mayor toxicidad.



# **8.- BIBLIOGRAFÍA**

---



- [1] N. Khatri and S. Tyagi, "Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas," *Front. Life Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 23–39, 2015, doi: 10.1080/21553769.2014.933716.
- [2] USGS, "How Much Water is There On, In, and Above the Earth?," *The USGS Water Science School*, 2014. <https://www.usgs.gov/media/images/distribution-water-and-above-earth> (accessed Apr. 08, 2021).
- [3] Z. Huang, X. Yuan, and X. Liu, "The key drivers for the changes in global water scarcity: Water withdrawal versus water availability," *J. Hydrol.*, vol. 601, no. January, p. 126658, 2021, doi: 10.1016/j.jhydrol.2021.126658.
- [4] ONU, "Decenio internacional para la acción 'el agua fuente de vida' 2005-2015," *Decenio internacional para la acción "el agua fuente de vida" 2005-2015*, 2015. <https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/scarcity.shtml> (accessed Oct. 07, 2021).
- [5] R. K. Turner, "Water Pollution," *Valuat. Soc. Cost*, pp. 97–119, 2014, doi: 10.1016/B978-075067294-8/50004-X.
- [6] J. Cerda Lorca and G. Valdivia C., "John Snow, la epidemia de cólera y el nacimiento de la epidemiología moderna," *Rev. Chil. Infectol.*, vol. 24, no. 4, pp. 331–334, 2007, doi: 10.4067/s0716-10182007000400014.
- [7] J. O. Ighalo, A. G. Adeniyi, J. A. Adeniran, and S. Ogunniyi, "A systematic literature analysis of the nature and regional distribution of water pollution sources in Nigeria," *J. Clean. Prod.*, vol. 283, p. 124566, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124566.
- [8] R. K. Turner, "Water Pollution," *Valuat. Soc. Cost*, pp. 97–119, 2014, doi: 10.4135/9781483346526.n601.
- [9] V. Karthika, U. Sekaran, G. B. Jainullabudeen, and A. Nagarathinam, *Advances in bioremediation of industrial wastewater containing metal pollutants*. Elsevier Inc., 2022.

- [10] EEA, “Textiles in Europe’s circular economy — European Environment Agency,” 2021. <https://www.eea.europa.eu/publications/textiles-in-europes-circular-economy/textiles-in-europe-s-circular-economy> (accessed Jun. 06, 2022).
- [11] European Parliament, “The impact of textile production and waste on the environment (infographic) | News | European Parliament,” *Eur. Parliam.*, pp. 1–6, 2020, Accessed: Jun. 06, 2022. [Online]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographic>.
- [12] R. Geyer, “A Brief History of Plastics,” in *Mare Plasticum - The Plastic Sea: Combatting Plastic Pollution Through Science and Art*, M. Streit-Bianchi, M. Cimadevila, and W. Trettnak, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 31–47.
- [13] P. Chalmin, “Field Actions Science Reports The history of plastics: from the Capitol to the Tarpeian Rock,” *F. Actions Sci. Reports; J. F. actions*, vol. 2019, no. Special issue 19, pp. 6–11, 2019, [Online]. Available: <http://journals.openedition.org/factsreports/5071>.
- [14] A. Shrivastava, “Introduction to Plastics Engineering,” *Introd. to Plast. Eng.*, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1016/b978-0-323-39500-7.00001-0.
- [15] O. M. Basmage and M. S. J. Hashmi, *Plastic Products in Hospitals and Healthcare Systems*, vol. 1. Elsevier Ltd., 2020.
- [16] A. L. Andrady and M. A. Neal, “Applications and societal benefits of plastics,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 1977–1984, 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0304.
- [17] Plastics Europe, “Plastics – the Facts 2020,” 2020. [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>.

- [18] PlasticsEurope, "World Plastics Materials Demand 2015 by Types," 2015. [Online]. Available: [https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The Plastic Industry Berlin Aug 2016 - Copy.pdf](https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf).
- [19] R. J. Crawford and P. J. Martin, *General properties of plastics*. 2020.
- [20] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell, "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 179–199, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- [21] H. F. Brinson and L. C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. 2008.
- [22] A. Raudaskoski, T. Lenau, T. Jokinen, A. V. Gisslén, and A.-L. Metze, *Designing plastics circulation - electrical and electronic products*. Copenhagen: Nordig Council of Ministers, 2019.
- [23] G. Martinho, A. Pires, L. Saraiva, and R. Ribeiro, "Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 6, pp. 1213–1217, 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.02.010.
- [24] R. Kingslake and R. Barry Johnson, "The Work of the Lens Designer," *Lens Des. Fundam.*, pp. 1–23, 2010, doi: 10.1016/b978-0-12-374301-5.00005-x.
- [25] L. Czuba, "Application of Plastics in Medical Devices and Equipment," in *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, Elsevier Inc., 2014, pp. 9–19.
- [26] M. M. Houck, "Ways of identifying textile fibers and materials," *Identif. Text. Fibers*, pp. 6–26, 2009, doi: 10.1533/9781845695651.1.6.
- [27] R. Sinclair, *Understanding Textile Fibres and Their Properties: What is a Textile Fibre?* Elsevier Ltd, 2015.
- [28] Y. Q. Zhang *et al.*, "Microplastics from textile origin-emission and reduction

- measures,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 15, pp. 5247–5271, 2021, doi: 10.1039/d1gc01589c.
- [29] B. Henry, K. Laitala, and I. G. Klepp, “Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 652, pp. 483–494, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.166.
- [30] M. C. Ariza-Tarazona, J. F. Villarreal-Chiu, V. Barbieri, C. Siligardi, and E. I. Cedillo-González, “New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO<sub>2</sub> semiconductor,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9618–9624, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.208.
- [31] M. Kumar, P. Borah, and P. Devi, “Priority and emerging pollutants in water,” *Inorg. Pollut. Water*, pp. 33–49, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-818965-8.00003-2.
- [32] R. J. Mueller, “Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling,” *Process Biochem.*, vol. 41, no. 10, pp. 2124–2128, 2006, doi: 10.1016/j.procbio.2006.05.018.
- [33] K. Vargas-Berrones, L. Bernal-Jácome, L. Díaz de León-Martínez, and R. Flores-Ramírez, “Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-,” *Sci. Total Environ.*, vol. 726, p. 138493, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138493.
- [34] A. Khoironi, H. Hadiyanto, S. Anggoro, and S. Sudarno, “Evaluation of polypropylene plastic degradation and microplastic identification in sediments at Tambak Lorok coastal area, Semarang, Indonesia,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 151, no. December 2019, p. 110868, 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.110868.
- [35] D. Eerkes-Medrano, R. C. Thompson, and D. C. Aldridge, “Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs,” *Water Res.*, vol. 75, pp. 63–82, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.012.

- [36] M. Steer and R. C. Thompson, "Plastics and Microplastics: Impacts in the Marine Environment," in *Mare Plasticum - The Plastic Sea: Combatting Plastic Pollution Through Science and Art*, M. Streit-Bianchi, M. Cimadevila, and W. Trettnak, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 49–72.
- [37] OECD, "Policies to Reduce Microplastics Pollution in Water," 2021. doi: 10.1787/7ec7e5ef-en.
- [38] S. Mariano, S. Tacconi, M. Fidaleo, M. Rossi, and L. Dini, "Micro and Nanoplastics Identification: Classic Methods and Innovative Detection Techniques," *Front. Toxicol.*, vol. 3, no. February, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3389/ftox.2021.636640.
- [39] A. Chamas *et al.*, "Degradation Rates of Plastics in the Environment," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [40] C. Wang, J. Zhao, and B. Xing, "Environmental source, fate, and toxicity of microplastics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 407, no. May 2020, p. 124357, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124357.
- [41] S. Wolff, J. Kerpen, J. Prediger, L. Barkmann, and L. Müller, "Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy," *Water Res. X*, vol. 2, p. 100014, 2019, doi: 10.1016/j.wroa.2018.100014.
- [42] B. Worm, H. K. Lotze, I. Jubinville, C. Wilcox, and J. Jambeck, "Plastic as a Persistent Marine Pollutant," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 42, pp. 1–26, 2017, doi: 10.1146/annurev-environ-102016-060700.
- [43] J. and F. D. 2017 Boucher, "What is the issue ? Why is this important ? What can be done ?," 2018. [Online]. Available: <https://www.iucn.org/resources/issues-briefs/marine-plastics>.
- [44] L. Hou, D. Kumar, C. G. Yoo, I. Gitsov, and E. L. W. Majumder, "Conversion and removal strategies for microplastics in wastewater treatment plants and

- landfills,” *Chem. Eng. J.*, vol. 406, no. April 2020, p. 126715, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126715.
- [45] J. Barrett *et al.*, “Microplastic Pollution in Deep-Sea Sediments From the Great Australian Bight,” *Front. Mar. Sci.*, vol. 7, no. October, pp. 1–10, 2020, doi: 10.3389/fmars.2020.576170.
- [46] J. Li, H. Liu, and J. Paul Chen, “Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection,” *Water Res.*, vol. 137, pp. 362–374, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
- [47] H. Zang, J. Zhou, M. R. Marshall, D. R. Chadwick, Y. Wen, and D. L. Jones, “Microplastics in the agroecosystem: Are they an emerging threat to the plant-soil system?,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 148, no. July, p. 107926, 2020, doi: 10.1016/j.soilbio.2020.107926.
- [48] M. Lehtiniemi, S. Hartikainen, P. Näkki, J. Engström-Öst, A. Koistinen, and O. Setälä, “Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary microplastics by small predators,” *Food Webs*, vol. 17, p. e00097, 2018, doi: 10.1016/j.fooweb.2018.e00097.
- [49] Y. Deng, Y. Zhang, B. Lemos, and H. Ren, “Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. October 2016, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1038/srep46687.
- [50] A. A. Horton and D. K. A. Barnes, “Microplastic pollution in a rapidly changing world: Implications for remote and vulnerable marine ecosystems,” *Sci. Total Environ.*, vol. 738, p. 140349, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140349.
- [51] Y. Xiang *et al.*, “Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 422, no. June 2021, p. 126843, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126843.
- [52] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater

- Treatment,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [53] A. Bakir, S. J. Rowland, and R. C. Thompson, “Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions,” *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 140, pp. 14–21, 2014, doi: 10.1016/j.ecss.2014.01.004.
- [54] R. Jiang, G. Lu, Z. Yan, J. Liu, D. Wu, and Y. Wang, “Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, no. October 2020, p. 124247, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124247.
- [55] C. Campanale, C. Massarelli, I. Savino, V. Locaputo, and V. F. Uricchio, “A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 4, 2020, doi: 10.3390/ijerph17041212.
- [56] S. Rist and N. B. Hartmann, “Aquatic Ecotoxicity of Microplastics and Nanoplastics: Lessons Learned from Engineered Nanomaterials,” in *Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?*, M. Wagner and S. Lambert, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 25–49.
- [57] L. Zhao *et al.*, “Exposure to polyamide 66 microplastic leads to effects performance and microbial community structure of aerobic granular sludge,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 190, no. December 2019, p. 110070, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110070.
- [58] K. Tomita, N. Ikeda, and A. Ueno, “Isolation and characterization of a thermophilic bacterium, *Geobacillus thermocatenulatus*, degrading nylon 12 and nylon 66,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 25, no. 20, pp. 1743–1746, 2003, doi: 10.1023/A:1026091711130.
- [59] N. Vasanthan, “Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 3, pp. 387–390, 2012, doi: 10.1021/ed200398m.

- [60] H. Zeng and Z. Guan, "Direct Synthesis of Polyamides via Catalytic Dehydrogenation of Diols and Diamines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 5, pp. 1159–1165, 2011, doi: 10.1021/ja106958s.
- [61] A. S. Pouzada, *Selection of thermoplastics*. Elsevier Inc., 2021.
- [62] C. Silva, A. Cavaco-Paulo, and V. A. Nierstrasz, "Enzymatic hydrolysis and modification of core polymer fibres for textile and other applications," *Adv. Text. Biotechnol.*, pp. 77–97, 2010, doi: 10.1533/9780857090232.2.77.
- [63] L. W. McKeen, *Polyamides (Nylons)*. 2017.
- [64] D. Feldman, "Polyamide nanocomposites," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 255–262, 2017, doi: 10.1080/10601325.2017.1282700.
- [65] V. Venoor, J. H. Park, D. O. Kazmer, and M. J. Sobkowicz, "Understanding the Effect of Water in Polyamides: A Review," *Polym. Rev.*, vol. 61, no. 3, pp. 598–645, 2021, doi: 10.1080/15583724.2020.1855196.
- [66] J. Wesolowski and K. Płachta, "The Polyamide Market," *Fibers Text. Easter Eur.*, vol. 24, no. 6, pp. 125–131, 2016, doi: 10.5604/12303666.1215537.
- [67] J. R. Ouellette and D. J. Rawn, "Synthetic polymers," in *Organic Chemistry Structure, Mechanism, and Synthesis*, Elsevier Inc., 2014, pp. 993–1020.
- [68] N. Vasanthan, *Polyamide fiber formation: Structure, properties and characterization*, vol. 1. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [69] A. Tomasini and H. H. León-Santiesteban, *Nylon uses in biotechnology*, Fourteenth., vol. 2011, no. June 2011. Elsevier Ltd., 2015.
- [70] E. D. Okoffo, S. O'Brien, J. W. O'Brien, B. J. Tscharke, and K. V. Thomas, "Wastewater treatment plants as a source of plastics in the environment: A review of occurrence, methods for identification, quantification and fate," *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 5, no. 11, pp. 1908–1931, 2019, doi: 10.1039/c9ew00428a.

- [71] J. Friedrich, P. Zalar, M. Mohorčič, U. Klun, and A. Kržan, "Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6," *Chemosphere*, vol. 67, no. 10, pp. 2089–2095, 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.038.
- [72] V. Andreoni, G. Baggi, C. Guaita, and P. Manfrin, "Bacterial degradation of 6-aminocaproic acid polyamides (nylon 6) of low molecular weight," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 31, no. 1, pp. 41–53, 1993, doi: 10.1016/0964-8305(93)90013-R.
- [73] N. Yamano, N. Kawasaki, S. Ida, and A. Nakayama, "Biodegradation of polyamide 4 in seawater," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 166, pp. 230–236, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.032.
- [74] R. Jiang, G. Lu, Z. Yan, J. Liu, D. Wu, and Y. Wang, "Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride," *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, no. July 2020, p. 124247, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124247.
- [75] J. M. Lee, R. Busquets, I. C. Choi, S. H. Lee, J. K. Kim, and L. C. Campos, "Photocatalytic degradation of polyamide 66: Evaluating the feasibility of photocatalysis as a microfibre-targeting technology," *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 12, pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/w12123551.
- [76] V. K. Saharan, D. V. Pinjari, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, *Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview*. Elsevier Ltd., 2014.
- [77] S. Malato-Rodríguez, "Solar Detoxification and Disinfection," *Encycl. Energy*, vol. 5, pp. 587–596, 2004, doi: 10.1016/b0-12-176480-x/00323-5.
- [78] H. Kaur, G. Hippargi, G. R. Pophali, and A. K. Bansiwai, *Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater*. Elsevier Inc., 2019.
- [79] C. Amor, L. Marchão, M. S. Lucas, and J. A. Peres, "Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review," *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 2, 2019, doi:

10.3390/w11020205.

- [80] M. Kurian, "Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review," *Clean. Eng. Technol.*, vol. 2, no. November 2020, p. 100090, 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100090.
- [81] J. Domenzain-Gonzalez, J. J. Castro-Arellano, L. A. Galicia-Luna, and L. Lartundo-Rojas, "Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/4981631.
- [82] M. I. Litter, "Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment," *Environ. Photochem. Part II*, vol. 2, no. September, pp. 325–366, 2005, doi: 10.1007/b138188.
- [83] UVFAB, "UV Spectrum and Applications | Semiconductor Equipment | UV Ozone Cleaners and Wafer Process Equipment," 2021. <https://www.uvfab.com/uv-spectrum-and-applications/> (accessed Dec. 01, 2021).
- [84] M. Bozzetti, G. De Candia, M. Gallo, O. Losito, L. Mescia, and F. Prudeniano, "Analysis and design of a solar rectenna," *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, no. Mim, pp. 2001–2004, 2010, doi: 10.1109/ISIE.2010.5637486.
- [85] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–84, 2006, doi: 10.1080/10643380500326564.
- [86] D. al deen Aljuboury A, P. Palaniandy, H. A. Aziz, and S. Feroz, "A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment Article Type : Research Article A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment," no. September, 2014.
- [87] A. Machulek, F. H., F. Gozzi, V. O., L. C., and J. E. F. Moraes, "Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of

Organic Pollutants,” in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, no. February, 2012.

- [88] R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia, and M. Vedrenne, “Ferrioxalate-Mediated Processes,” *Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat. Emerg. Green Chem. Technol.*, pp. 89–113, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8.
- [89] C. Segura, C. Zaror, H. D. Mansilla, and M. A. Mondaca, “Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 3, pp. 679–686, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.018.
- [90] J. De Laat and H. Gallard, “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 16, pp. 2726–2732, 1999, doi: 10.1021/es981171v.
- [91] K. O’Dowd and S. C. Pillai, “Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104063, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104063.
- [92] I. Gulkaya, G. A. Surucu, and F. B. Dilek, “Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton’s treatment of a carpet dyeing wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 763–769, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.006.
- [93] M. Li, K. Wang, Y. Tian, G. Ren, and L. Song, “Effect of inorganic ions on Fenton’s reagent catalytic degradation of phenol in water,” *Proc. - Int. Conf. Comput. Distrib. Control Intell. Environ. Monit. CDCIEM 2011*, pp. 1144–1147, 2011, doi: 10.1109/CDCIEM.2011.501.
- [94] Y. Yang and J. J. Pignatello, “Participation of the halogens in photochemical reactions in natural and treated waters,” *Molecules*, vol. 22, no. 10, 2017, doi: 10.3390/molecules22101684.
- [95] M. Włodarczyk-Makuła and E. Wiśniowska, “Halogenated Organic Compounds in Water and in Wastewater,” *Civ. Environ. Eng. Reports*, vol. 29,

- no. 4, pp. 236–247, 2019, doi: 10.2478/ceer-2019-0057.
- [96] D. Izlen, “Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater,” vol. 304, no. November 2021, pp. 1–6, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114234.
- [97] E. C. Dogan *et al.*, “Fenton and photo-Fenton processes integrated with submerged ultrafiltration for the treatment of pulp and paper industry wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 105878, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105878.
- [98] A. N. Saber, R. Djellabi, I. Fellah, N. Abderrahim, and C. L. Bianchi, “Synergistic sorption/photo-Fenton removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons from coking wastewater over CuO-Montmorillonite,” *J. Water Process Eng.*, vol. 44, no. August, p. 102377, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102377.
- [99] S. Talwar, A. K. Verma, and V. K. Sangal, “Synergistic degradation employing photocatalysis and photo-Fenton process of real industrial pharmaceutical effluent utilizing the Iron-Titanium dioxide composite,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 146, pp. 564–576, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.11.029.
- [100] C. Wang, B. Wei, H. Zhu, Y. He, G. Ran, and Q. Song, “Engineering FeS<sub>2</sub> nanoparticles on tubular g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photo-Fenton treatment of paint wastewater,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 4, no. xxxx, pp. 3–7, 2021, doi: 10.1016/j.ccllet.2021.09.051.
- [101] J. A. d. L. Perini, B. C. e. Silva, A. L. Tonetti, and R. F. P. Nogueira, “Photo-Fenton degradation of the pharmaceuticals ciprofloxacin and fluoxetine after anaerobic pre-treatment of hospital effluent,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 7, pp. 6233–6240, 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7416-4.
- [102] P. Van Viet, D. Van Chuyen, N. Q. Hien, N. N. Duy, and C. M. Thi, “Visible-light-induced photo-Fenton degradation of rhodamine B over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite materials,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 5, no. 3, pp. 308–315, 2020, doi: 10.1016/j.jsamd.2020.07.007.

- [103] A. S. Martins, V. M. Vasconcelos, T. C. R. Ferreira, E. R. Pereira-Filho, and M. R. V. Lanza, "Simultaneous degradation of diuron and hexazinone herbicides by photo-fenton: Assessment of concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> by the response surface methodology," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 9–14, 2015, doi: 10.1515/jaots-2015-0101.
- [104] R. Colombo, T. C. R. Ferreira, S. A. Alves, and M. R. V. Lanza, "Photo-Fenton degradation of the insecticide esfenvalerate in aqueous medium using a recirculation flow-through UV photoreactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, pp. 370–375, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.078.
- [105] H. Liu, H. Yin, M. Zhu, and Z. Dang, "Chemosphere Degradation of organophosphorus flame retardants in heterogeneous photo-Fenton system driven by Fe ( III ) -based metal organic framework : Intermediates and their potential interference on bacterial metabolism," *Chemosphere*, no. October, p. 133072, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133072.
- [106] H. H. H. Lin and A. Y. C. Lin, "Solar photo-Fenton oxidation of cytostatic drugs via Fe(III)-EDDS at circumneutral pH in an aqueous environment," *J. Water Process Eng.*, vol. 41, no. April, p. 102066, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102066.
- [107] S. Zhang *et al.*, "A novel synthetic strategy for preparing polyamide 6 (PA6)-Based polymer with transesterification," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, 2019, doi: 10.3390/polym11060978.
- [108] Abastari, T. Sakai, H. Sembokuya, M. Kubouchi, and K. Tsuda, "Study on permeation behavior and chemical degradation of PA66 in acid solution," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 3, pp. 379–388, 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.002.
- [109] C. C. A. Loures *et al.*, "Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications," *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, p. 102, 2013, doi: 10.15866/ireche.v5i2.6909.
- [110] X. Y. Yu and J. R. Barker, "Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous

solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 9, pp. 1313–1324, 2003, doi: 10.1021/jp0266648.

- [111] P. Pędziwiatr, D. Filip Mikołajczyk, K. M. Zawadzki, and A. Bedka, “Paulina Pędziwiatr, Filip Mikołajczyk, Dawid Zawadzki, Kinga Mikołajczyk, Agnieszka Bedka,” *Acta Innov.*, no. 26, pp. 45–52, 2018.
- [112] V. A. Nadtochenko and J. Kiwi, “Photolysis of FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> and FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> in Aqueous Solution. Photodissociation Kinetics and Quantum Yields,” *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 20, pp. 5233–5238, 1998, doi: 10.1021/ic9804723.
- [113] K. E. Saldaña-Flores *et al.*, “Regulation of hydrogen peroxide dosage in a heterogeneous photo-fenton process,” *Processes*, vol. 9, no. 12, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3390/pr9122167.
- [114] H. Xu, Z. Hao, W. Feng, T. Wang, and Y. Li, “Mechanism of Photodegradation of Organic Pollutants in Seawater by TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts and Improvement in Their Performance,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 45, pp. 30698–30707, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04604.
- [115] C. A. Bishop, “Substrates — Surface Quality, Cleaning — Adhesion, and Adhesion Testing,” in *Vacuum Deposition Onto Webs, Films and Foils*, 2015, pp. 149–195.
- [116] U. Klun, J. Friedrich, and A. Kržan, “Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 1, pp. 99–104, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00260-4.
- [117] L. Sørensen *et al.*, “UV degradation of natural and synthetic microfibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives,” *Sci. Total Environ.*, vol. 755, p. 143170, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143170.
- [118] “ISO 307:2007(es), Plásticos. Poliamidas. Determinación del número de viscosidad.” <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:307:ed-5:v1:en> (accessed Mar. 07, 2022).

- [119] S. Li, S. Xu, L. He, F. Xu, Y. Wang, and L. Zhang, "Photocatalytic degradation of polyethylene plastic with polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposite as photocatalyst," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, no. 4, pp. 400–406, 2010, doi: 10.1080/03602550903532166.
- [120] P. N. Thanki and R. P. Singh, "Photo-oxidative degradation of nylon 66 under accelerated weathering," *Polymer (Guildf)*., vol. 39, no. 25, pp. 6363–6367, 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(97)10390-1.
- [121] N. Vasanthan and D. R. Salem, "Structure characterization of heat set and drawn polyamide 66 fibers by FTIR spectroscopy," *Mater. Res. Innov.*, vol. 4, no. 2–3, pp. 155–160, 2001, doi: 10.1007/PL00010782.
- [122] L. M. Guerrini, M. C. Branciforti, T. Canova, and R. E. S. Bretas, "Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 181–190, 2009, doi: 10.1590/S1516-14392009000200012.
- [123] B. N. Jang and C. A. Wilkie, "The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 10, pp. 3264–3274, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.02.078.
- [124] T. S. Tofa, K. L. Kunjali, S. Paul, and J. Dutta, "Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 1341–1346, 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00859-z.
- [125] J. Charles, G. R. Ramkumaar, S. Azhagiri, and S. Gunasekaran, "FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66," *E-Journal Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 23–33, 2009, doi: 10.1155/2009/909017.
- [126] F. Navarro-Pardo *et al.*, "Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon," *Materials (Basel)*., vol. 6, no. 8, pp. 3494–3513, 2013, doi: 10.3390/ma6083494.

- [127] A. M. Pannase, R. K. Singh, B. Ruj, and P. Gupta, "Decomposition of polyamide via slow pyrolysis: Effect of heating rate and operating temperature on product yield and composition," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 151, no. September, p. 104886, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104886.
- [128] L. A. Díaz-Alejo, E. C. Menchaca-Campos, J. Uruchurtu Chavarín, R. Sosa-Fonseca, and M. A. García-Sánchez, "Effects of the addition of ortho - And para NH<sub>2</sub> substituted tetraphenylporphyrins on the structure of nylon 66," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/323854.
- [129] G. Zhang, T. Watanabe, H. Yoshida, and T. Kawai, "Phase transition behavior of nylon-66, nylon-48, and blends," *Polym. J.*, vol. 35, no. 2, pp. 173–177, 2003, doi: 10.1295/polymj.35.173.
- [130] A. Dawelbeit and M. Yu, "Transient Confinement of the Quaternary Tetramethylammonium Tetrafluoroborate Salt in Nylon 6, 6 Fibres : Structural Developments for High Performance Properties," 2021.
- [131] T. M. Islam, M. M. Rahman, and N. U. S. Mazumder, "Polymers for Textile Production," in *Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques*, 2020, p. 349.
- [132] M. Sudhakar, C. Priyadarshini, M. Doble, P. S. Murthy, and R. Venkatesan, "Marine bacteria mediated degradation of nylon 66 and 6," vol. 60, pp. 144–151, 2007, doi: 10.1016/j.ibiod.2007.02.002.
- [133] E. Richardson, G. Martin, and P. Wyeth, "Effects of heat on new and aged polyamide 6,6 textiles during pest eradication," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, pp. 262–269, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.008.
- [134] A. Yebra-Rodríguez, C. Fernández-Barranco, M. D. La Rubia, A. Yebra, A. B. Rodríguez-Navarro, and J. Jiménez-Millán, "Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites," *Mineral. Mag.*, vol. 78, no. 5, pp. 1227–1239, 2014, doi: 10.1180/minmag.2014.078.5.09.
- [135] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, and

- B. Fayolle, "Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 50, no. 1, pp. 109–116, 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011.
- [136] A. Sarno *et al.*, "Accelerated Hydrolysis Method for Producing Partially Degraded Polyester Microplastic Fiber Reference Materials," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, pp. 6–11, 2021, doi: 10.1021/acs.estlett.0c01002.
- [137] B. Gewert, M. Plassmann, O. Sandblom, and M. Macleod, "Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 272–276, 2018, doi: 10.1021/acs.estlett.8b00119.
- [138] "Why is the ocean salty? | U.S. Geological Survey." <https://www.usgs.gov/faqs/why-ocean-salty> (accessed Mar. 22, 2022).
- [139] J. Bacardit, J. Sto, E. Chamarro, and S. Esplugas, "Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process," no. Xi, pp. 7615–7619, 2007.
- [140] E. Rommozzi, S. Giannakis, R. Giovannetti, D. Vione, and C. Pulgarin, "Detrimental vs. beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of *E. coli* in water: (Bi)carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 270, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118877.
- [141] J. E. F. Moraes, F. H. Quina, C. A. O, Nascimento, and O. Chiavone-Filho, "Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 4, pp. 1183–1187, 2004.
- [142] R. Maciel, G. L. S. Ô. A. Jr, and M. Dezotti, "Phenol removal from high salinity effluents using Fenton Ô s reagent and photo-Fenton reactions," vol. 57, pp. 711–719, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.07.032.
- [143] R. Palominos, J. Freer, M. A. Mondaca, and H. D. Mansilla, "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine,"

- J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 193, no. 2–3, pp. 139–145, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.017.
- [144] M. Zhu, J. Lu, Y. Hu, Y. Liu, S. Hu, and C. Zhu, “Photochemical reactions between 1,4-benzoquinone and  $O_2^{\bullet-}$ ,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 25, pp. 31289–31299, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09422-8.
- [145] N. P. de Moraes *et al.*, “TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation of 4-chlorophenol under solar light irradiation,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 10, pp. 14505–14515, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.249.
- [146] X. Ding, K. Zhao, and L. Zhang, “Enhanced Photocatalytic Removal of Sodium Pentachlorophenate with Self-Doped Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under Visible Light by Generating More Superoxide Ions,” 2014.
- [147] M. hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, and D. Meng, “A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective,” *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 110–121, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
- [148] Z. S. B. de Souza, M. P. Silva, T. J. M. Fraga, and M. A. Motta Sobrinho, “A comparative study of photo-Fenton process assisted by natural sunlight, UV-A, or visible LED light irradiation for degradation of real textile wastewater: factorial designs, kinetics, cost assessment, and phytotoxicity studies,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 19, pp. 23912–23928, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-12106-y.
- [149] IARC, “Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 100D.) SOLAR AND ULTRAVIOLET RADIATION,” 2012. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK304366/> (accessed Sep. 23, 2021).
- [150] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, and G. Palmisano, *(Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations*, vol. 4. 2019.

- [151] C. A. Cionek, C. Nunes, A. Freitas, N. Homem, E. Muniz, and T. Amorim, "Degradation study of polyester fiber in swimming pool water," *Text. Res. J.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 51–61, 2021, doi: 10.1177/0040517520934507.
- [152] J. Militky, "The chemistry, manufacture and tensile behaviour of polyester fibers," *Handb. Tensile Prop. Text. Tech. Fibres*, pp. 223–314, 2009, doi: 10.1533/9781845696801.2.223.
- [153] A. Maurya, A. Bhattacharya, and S. K. Khare, "Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)–Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, no. November, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3389/fbioe.2020.602325.
- [154] R. Geyer, *Production, use, and fate of synthetic polymers*. Elsevier Inc., 2020.
- [155] N. S. Pavithra, K. Lingaraju, G. K. Raghu, and G. Nagaraju, "Citrus maxima (Pomelo) juice mediated eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles: Applications to photocatalytic, electrochemical sensor and antibacterial activities," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 185, pp. 11–19, 2017, doi: 10.1016/j.saa.2017.05.032.
- [156] R. H. Gong and X. Chen, *Technical Yarns*, Second Edi., vol. 1. Elsevier Ltd., 2016.
- [157] G. Derombise, L. Schoors, Vouyovitch Van, and P. Davies, "Degradation of Aramid Fibers Under Alkaline and Neutral Conditions: Relations Between the Chemical Characteristics and Mechanical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, pp. 2504–2514, 2016, doi: DOI 10.1002/app.31145.
- [158] R. Shamey and K. Sinha, "A review of degradation of nylon 6.6 as a results of exposure to environmental conditions," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 33, pp. 93–107, 2003, doi: 10.1111/j.1478-4408.2003.tb00147.x.
- [159] B. S. Gupta, B. P. Jelle, and T. Gao, "In vitro cell composition identification of wood decay fungi by Fourier transform infrared spectroscopy," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 9, no. 2, 2022, doi: 10.1098/rsos.201935.

- [160] S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Atomic force microscopy and infrared spectroscopy studies of the thermal degradation of Nomex aramid fibers," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 4297–4304, 2001, doi: 10.1021/cm001219f.
- [161] J. A. Reglero Ruiz, M. Trigo-López, F. C. García, and J. M. García, "Functional aromatic polyamides," *Polymers (Basel)*., vol. 9, no. 9, 2017, doi: 10.3390/polym9090414.
- [162] M. Mukherjee, S. Kumar, S. Bose, C. K. Das, and A. P. Kharitonov, "Study on the mechanical, rheological, and morphological properties of short Kevlar<sup>TM</sup> fiber/s-PS composites," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, no. 6, pp. 623–629, 2008, doi: 10.1080/03602550802059782.
- [163] Y. Li, Z. Luo, L. Yang, X. Li, and K. Xiang, "Study on surface properties of aramid fiber modified in supercritical carbon dioxide by glycidyl-POSS," *Polymers (Basel)*., vol. 11, no. 4, 2019, doi: 10.3390/polym11040700.
- [164] K. S. Bhimabhai, "Comparative study of aliphatic and aromatic compounds," vol. 7, no. 9, pp. 175–177, 2018.
- [165] R. B. P. Marcelino, C. C. Amorim, M. Ratova, B. Delfour-Peyrethon, and P. Kelly, "Novel and versatile TiO<sub>2</sub> thin films on PET for photocatalytic removal of contaminants of emerging concern from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 370, no. November 2018, pp. 1251–1261, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.03.284.
- [166] S. Al-Malaika, "Antioxidants: an Overview," pp. 55–72, 1998, doi: 10.1007/978-94-011-5862-6\_8.
- [167] Y. Yuwendi, M. Ibadurrohman, S. Setiadi, and S. Slamet, "Photocatalytic Degradation of Polyethylene Microplastics and Disinfection of E . coli in Water over Fe and Ag-modified TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 17, no. 2, pp. 263–277, 2022, doi: 10.9767/bcrec.17.2.123400.263-277.
- [168] X. u. Zhao, Z. Li, Y. Chen, L. Shi, and Y. Zhu, "Solid-phase photocatalytic

degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 101–106, 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.012.