

04-041

### **NYLON 66 DEGRADATION AS MICROPLASTIC POLLUTANT BY PHOTO-FENTON PROCESS.**

Marcelino-Pérez, E. <sup>(1)</sup>; Bonet-Aracil, M Ángeles <sup>(2)</sup>; Bou-Belda, E. <sup>(2)</sup>; Vicente, R. <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad Politécnica de de Valencia, <sup>(2)</sup> Universidad Politécnica de Valencia

The synthetic polymer production has been increased in the last decades due to its high demand. Among these polymers, the most produced are the polyamides such Nylon 6 and Nylon 66 that are used in the mechanical, pharmaceutical, textile industry, among others. Their wide use, high resistance to biodegradation and persistence in the environment cause serious environmental problems and risks to the human health. The photo-Fenton process has showed to be a good tool for the degradation of refractory pollutants. In the present work, we propose the use of the photo-Fenton process for the Nylon 66 degradation as a microplastic pollutant, likewise, test to evaluate its stability was carried out without the pH modification and in absence of Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. SEM images showed the formation of holes of 500 nm on the fiber surface, the more degradation time the more holes formation. The DSC showed a decreased of the melting point of the fiber after to the degradation, nevertheless, the fibers don't show a tendency of melting point decrease according to the irradiation time, for this reason, it is necessary to carry out deeper studies.

Keywords: Microplastics; photo-Fenton; Nylon 66.

### **DEGRADACIÓN DEL NYLON 66 COMO UN CONTAMINANTE MICROPLÁSTICO POR PROCESO FOTO-FENTON.**

La producción de polímeros sintéticos ha ido incrementando en las últimas décadas debido a su alta demanda. Entre los polímeros de mayor producción se encuentran las poliamidas como el Nylon 6 y Nylon 66, son utilizadas en la industria mecánica, farmacéutica, textil, entre otras. Su amplio uso, alta resistencia a la biodegradación y persistencia en el medio ambiente ocasionan serios problemas medioambientales y riesgos para la salud humana. El proceso foto-Fenton ha demostrado ser una excelente herramienta en la eliminación de contaminantes refractarios. En el presente trabajo se propone su aplicación para llevar a cabo la degradación del Nylon 66 como un microplástico contaminante, así mismo, se han llevado a cabo estudios para evaluar su estabilidad sin la modificación de pH y en ausencia de Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las imágenes de MEB mostraron la formación orificios de tamaños de 500 nm en la superficie de la fibra, a mayor tiempo de degradación la fibra mostró una mayor formación de orificios. El análisis por DSC mostró una disminución en el punto de fusión de la fibra posterior a su degradación, sin embargo, esta no presentó una tendencia con respecto al tiempo irradiación por lo que es necesario estudios a mayor profundidad.

Palabras claves: Microplásticos; foto-Fenton; Nylon 66

Correspondencia: Rafael Vicente Candela rvicente@upv.edu.es Edgar Marcelino Pérez edmarpe2@doctor.upv.es

Agradecimientos: The authors wish to thank the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (MCIU) for funding under the CalypSol Project (Reference: RTI2018-097997-B-C31-AR). PhD Scholarship from CONACYT for E. Marcelino-Perez (709357) is acknowledged.



©2021 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introducción

De acuerdo a datos proporcionados por la ONU (United Nations, 2019), la actual población mundial es de 7.7 billones de habitantes y se estima que para el año 2050 la población mundial alcance los 9.7 billones habitantes. Dado el crecimiento esperado para los próximos 30 años, es necesario asegurar un correcto abastecimiento de los recursos hídricos y principalmente de la calidad de dichos recursos para su consumo por parte de toda la población.

A pesar de la importancia y necesidad de agua de calidad, en los últimos años la calidad del agua se ha visto gravemente deteriorada debido a la presencia y aumento de contaminantes de carácter antropogénico generados por la actividad humana. Si bien la presencia de estos contaminantes no es algo nuevo, los daños o efectos que estos pueden ocasionar a la salud y al medio ambiente los han convertido en un tema de gran relevancia. Entre los principales contaminantes presentes en los cuerpos de agua se encuentran los pesticidas, herbicidas, una gran variedad de químicos utilizados a nivel industrial, fármacos y plásticos.

En los últimos tiempos, los plásticos han pasado a ser un grupo de sustancias contaminantes que ha cobrado gran interés debido a su alto consumo y potenciales efectos tóxicos (Mueller, 2006; Kumar, Borah & Deby, 2020). Gracias a sus bajos costos, alta estabilidad, durabilidad, bajo peso y buena ductilidad (Ariza-Tarazona et al., 2019) los plásticos han sido materiales con gran aplicación en diversos sectores como el automotriz, de la construcción, energético, médico, farmacológico, textil y mayoritariamente del embalaje, por mencionar algunos.

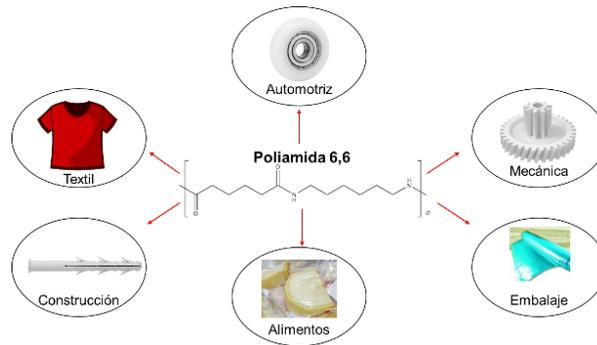
El elevado consumo de plásticos, el mal manejo de sus residuos y la dificultad en su reciclaje ha provocado su bioacumulación en los suelos y medios acuosos lo que los ha llevado a ser considerados contaminantes emergentes peligrosos y globales, a gran escala. La gran diversidad de aplicaciones que tienen a nivel industrial y doméstico los plásticos y, pese a poseer una gran estabilidad estos pueden llegar a transformarse y dividirse en plásticos de tamaño más pequeño, igualmente tóxicos y peligrosos.

Los microplásticos (MPs) son pequeñas partículas que comprenden un tamaño entre 1  $\mu\text{m}$  a 5 mm (Wang, Zhao & Xing, 2021). De acuerdo a su origen estos pueden ser clasificados en dos tipos:

- MPs primarios: Son aquellos que son producidos en pequeños tamaños ya que sirven como materia prima para la fabricación de productos de mayor tamaño (Eerkes-Medrano, Thompson & Aldridge, 2015; Khoironi et al., 2020).
- MPs secundarios: Estos MPs se originan como consecuencia de la fragmentación o desgaste de los plásticos de mayor tamaño como las bolsas, botellas, redes de pesca, etc. Su fragmentación se da como resultado de procesos físicos, químicos o biológicos durante y/o posterior a su uso (Eerkes-Medrano, Thompson & Aldridge, 2015; Khoironi et al., 2020).

Se estima que actualmente en el océano existen alrededor de 5 trillones de partículas de MPs lo que equivaldría a 243,000 toneladas; los MPs más comúnmente encontrados en los ambientes marinos son el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliéster y poliamidas (Ariza-Tarazona et al., 2019; Hou et al., 2021). De estas últimas, la poliamida 6,6 (PA66) es una de las más utilizadas a nivel mundial en diversas áreas (Fig. 1) gracias a sus excelentes propiedades y alta estabilidad a la degradación.

**Figura 1: Poliamida 66 y sus aplicaciones.**

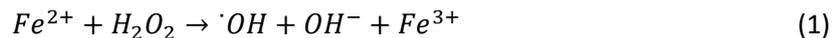


Dentro del ambiente marino estos MPs pueden verse sometidos a diferentes procesos, algunos pueden hundirse y depositarse en el lecho marino, ser arrastrados a la orilla, flotar e incluso, entrar en la cadena trófica (Russell & Webster, 2021), lo que trae consigo graves consecuencias al interferir en el sistema de reproducción, alimentación, desordenes metabólicos y genotoxicidad; sumado a ello también se ha comprobado que los MPs pueden transportar diversos compuestos químicos en su superficie, preferentemente metales los cuales pueden ser aún más perjudiciales para la salud (Lehtiniemi et al., 2018; Wang, Zhao & Xing, 2021).

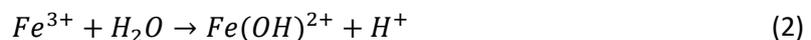
A lo largo de los años se han planteado distintos métodos para su tratamiento, sin embargo, en ocasiones han mostrado bajos rendimientos en su eliminación o han resultado ser más perjudiciales. Tal es el caso de las plantas de tratamiento de aguas residuales ya que son una de las principales fuentes de liberación de MPs al contribuir con un 25% del total de MPs descargados en los ambientes marinos y terrestres, asimismo, el proceso de incineración de estos contaminantes puede emitir una mayor cantidad de subproductos altamente tóxicos para la salud humana y el medio ambiente (Hou et al., 2021; Shang, Chai & Zhu, 2003). Por este motivo, es necesario el uso de nuevas estrategias para la remoción y eliminación de este tipo de contaminantes.

En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han demostrado ser una buena alternativa para el tratamiento y eliminación de una gran variedad de contaminantes recalcitrantes que son de difícil degradación por métodos convencionales. Estos se basan principalmente en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) (Kaur et al., 2019) los cuales son altamente reactivos y oxidantes debido a su elevado potencial de oxidación (2.8 eV) (O'Dowd & Pillai, 2020). Una característica adicional muy importante de los radicales hidroxilo es que son "no selectivos" por lo que los hace adecuados para una gran mayoría de contaminantes.

Particularmente, el proceso foto-Fenton, ha ganado considerable atención sobre el resto de POAs debido a que es fácilmente operable, puede ser utilizado para una amplia variedad de contaminantes, presenta una alta eficiencia de degradación, baja producción de subproductos y lodos (Zhang et al., 2019). La generación de los  $\cdot\text{OH}$  se realiza mediante la reacción Fenton en donde el  $\text{Fe}^{2+}$  cataliza la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio ácido (Segura et al., 2008) (Ec. 1):

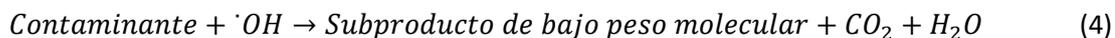


La acumulación de  $\text{Fe}^{3+}$  y reacciones simultaneas que no generan la producción de radicales hidroxilo durante el proceso ocasionan la inhibición de la reacción Fenton. En este sentido, la radiación UV/visible juega un papel muy importante al llevar a cabo la foto reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  para regenerar el  $\text{Fe}^{2+}$  y con ello promover la formación de nuevos  $\cdot\text{OH}$  (Ec. 2-3) (Segura et al., 2008).





Estos  $\cdot OH$  finalmente, son los encargados de oxidar los compuestos en dióxido de carbono y agua, sin embargo, en ocasiones la oxidación no es completa por lo que se pueden generar subproductos de menor peso molecular (Ec. 4) más fácilmente biodegradables o que ya no representan un riesgo para la salud (Domenzain-Gonzalez et al., 2019).



Como todos los tratamientos y procesos utilizados para eliminar contaminantes, el proceso foto-Fenton también tiene sus inconvenientes entre el que destaca el hecho de que el proceso fotoquímico tiene un pH óptimo ácido, aproximadamente pH 2.8, aunque en los últimos años se están buscando sustancias complejantes del hierro (como los ácidos húmicos, citratos, etc.) que permitan realizar dicho proceso a pH más neutros sin pérdida de hierro por precipitación (O'Dowd & Pillai, 2020).

Dada la capacidad y eficiencia del proceso foto-Fenton para la degradación de compuestos recalcitrantes, el presente trabajo aborda el estudio de la degradación de la PA66 como microplástico contaminante mediante el proceso foto-Fenton a nivel laboratorio a través del uso de un simulador de radiación solar.

## 2. Objetivo

El principal objetivo del presente proyecto es evaluar la capacidad de degradación de la PA66 como microplástico contaminante mediante el proceso Foto-Fenton a nivel laboratorio.

### 2.1 Objetivos específicos

Evaluar la estabilidad de la PA66 original frente a procesos fisicoquímicos individuales y naturales como:

- la hidrólisis en medio acuoso a pH natural (pH=7) y pH del proceso foto-Fenton (pH=2.8),
- la fotólisis propia de la PA66 con luz solar, y la reacción de la PA66 con los distintos reactivos específicos del proceso foto-Fenton de forma individualizada como el hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (tanto con o sin presencia de luz solar)

Degradar la PA66 como microplástico a través del proceso foto-Fenton mediante el uso de simulador solar.

Comprobar las modificaciones estructurales y/o funcionales de la PA66 después de la fotodegradación

## 3. Materiales y métodos

### 3.1 Materiales y reactivos

Se han utilizado reactivos Panreac de grado analítico como cloruro de hierro hexahidratado (99 %, Scharlau), peróxido de hidrógeno (35% v/v), ácido sulfúrico (98 % w/w) e hidróxido de sodio al (100 %) para los procesos foto-Fenton a pH 2.8. Todos los reactivos se han utilizados sin previa purificación.

Las fibras de PA66 fueron suministradas por el laboratorio de Ingeniería textil de la Universidad Politécnica de Valencia.

Las fibras de PA66 fueron sometidas a tamizado por tamices de diferentes tamaños de poro y, de acuerdo con la definición de los microplástico y facilidad de manejo, se seleccionaron las fibras de un tamaño comprendido entre 0.2-0.02 mm.

Las disoluciones de 20 mg de PA66/L utilizadas para la preparación de las distintas muestras de PA66 a tratar fueron dispersadas en agua desionizada procedente de un sistema de ósmosis inversa con una conductividad máxima de 2.19  $\mu$ S/cm y una cantidad de HC < 0.1 mg/L.

### 3.2 Equipos de laboratorio y de análisis

Para la elección de la fibra de PA66 se ha utilizado un tamizador de movimiento tridimensional modelo FTL-0200 de la marca Filtra vibración. El movimiento es generado mediante un electroimán el cual proporciona un movimiento 3D de todas las partículas sobre la superficie del tamiz lo que maximiza el tamizado en la columna. El tamizador cuenta con un sistema de programación para la elección de potencia, ciclos y tiempo de tamizado por ciclo para un mayor control en el proceso de tamizado.

Se empleó un simulador de radiación solar de la marca Oriel Instruments modelo 81160-1000 (Fig. 2). El 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. La fibra se mantuvo suspendida en el medio a través de agitación magnética mediante el uso de una placa de agitación.

**Figura 2: Simulador solar Oriel Instruments.**



La determinación del Carbono Orgánico Total (COT) se llevaron a cabo en un analizador TOC de la marca Shimadzu modelo TOC-VCSH equipado con un muestreador modelo ASI-V. EL COT esta dado como la diferencia de la cantidad de Carbono Total menos el Carbono Inorgánico Total ( $COT=CT-CIT$ ). La determinación del Carbono Total se realiza mediante la oxidación de la muestra en un horno a 680°C utilizando un catalizador de platino soportado sobre esferas de alúmina, el CO<sub>2</sub> generado es arrastrado por aire sintético de alta pureza, enfriado y secado mediante un deshumificador, su cuantificación se realiza mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El Carbono Inorgánico Total (CIT) se cuantifica mediante la detección del CO<sub>2</sub> procedente de la descomposición de los carbonatos y bicarbonatos presente; la muestra se introduce en un recipiente de reacción que contiene ácido fosfórico (25% p/V) y se burbujea aire, el CO<sub>2</sub> es arrastrado por aire sintético de alta pureza y medido en el NDIR. Las muestras fueron analizadas sin previa filtración.

Los análisis por Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) 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.

Las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) se realizaron en el microscopio ULTRA 55 de la marca ZEISS. 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.

Los análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se realizaron en el equipo DSC+ de la marca Mettler Toledo. Para su análisis, la muestra fue pesada en balanza analítica y envuelta en papel albal para conseguir una eficiente transferencia de calor, posteriormente la muestra en papel albal fue depositada en el porta muestra para su análisis. El análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en un rango de  $30\text{-}300^{\circ}\text{C}$ . Durante este análisis se lleva a cabo la medición de la cantidad de calor de exceso que irradia o absorbe la muestra 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

### 3.3 Procedimiento Experimental

- **Evaluación de la estabilidad de la PA66**

Para estos estudios, se evaluó el efecto de cada reactivo utilizado en el proceso foto-Fenton. A una concentración de 20 mg/L de PA66 en un volumen de 250 mL se mantuvieron las condiciones que se describen en la tabla 1. La dispersión se sometió a irradiación durante un periodo de 4 h, posteriormente, la fibra fue filtrada y almacenada para su análisis.

Es importante mencionar que la presente investigación no aborda información referente a estudios sobre la estabilidad de la PA66 sin irradiación en presencia de los reactivos de acuerdo a la tabla 1, ya que, de acuerdo a estudios previos, la PA66 no ha mostrado degradación bajo dichas condiciones.

**Tabla 1: Condiciones para la evaluación de la estabilidad de la PA66.**

Experimento	pH	Fe (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
1	7	-	-
2	2.8	-	-
3	-	5	-
4	-	-	10

- **Degradación de la PA66**

El proceso de degradación se realizó en el sistema como se muestra en la figura 2. En un volumen de 250 mL de agua desionizada se adicionaron 20 mg/L de PA66 previamente tamizada, 5 mg/L de hierro y 10 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El pH se ajustó a 2.8 mediante la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH 0.1 M. La dispersión se sometió a agitación con ayuda de un agitador magnético a 800 rpm y se irradió por un periodo de 7 h. La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantuvo constante durante el periodo de irradiación. Las muestras extraídas a determinados tiempos fueron filtradas con membranas de nitrocelulosa (Millipore) de tamaño de poro de  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  y se lavaron con agua desionizada para eliminar los posibles restos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- **Métodos analíticos**

El tamizado de las muestras se llevó a cabo utilizando tamices de 1.8-0.002 mm con una potencia de 9 (100%) durante tres ciclos de 20 min cada uno. Las fibras de PA66 fueron recolectadas y almacenadas hasta su uso y análisis.

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinó espectrofotométricamente el método de metavanadato reportado por Pupo Nogueira & Guimarães (2000), 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 0-25 mg/L (METRIA).

Las medidas de DQO se realizaron espectrofotométricamente con el kit Spectroquant® 10-150 mg/L. Posterior a dos horas de oxidación de la muestra con 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> a 148°C, las cubetas se dejaron enfriar y se leyeron en el espectrómetro Spectroquant Nova 60. El resultado final expresado por el equipo se da en mg O<sub>2</sub>/L.

Los análisis por FTIR se realizaron principalmente para conocer los grupos funcionales en la estructura de la PA66 y sus cambios posteriores al tratamiento foto-Fenton, haciendo énfasis en las bandas ubicadas a 2932 y 1737 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub> y C=O, respectivamente.

Por su parte, el análisis por FESEM fue utilizado para conocer la superficie de la PA66 previo y posterior a su degradación y así conocer los posibles efectos del tratamiento foto-Fenton.

El análisis por DSC se utilizó para estudiar el cambio del M<sub>p</sub> de la PA66 sin tratamiento y degradada con la finalidad de conocer el rompimiento de la cadena y liberación de fragmentos de menor peso molecular y menor M<sub>p</sub>.

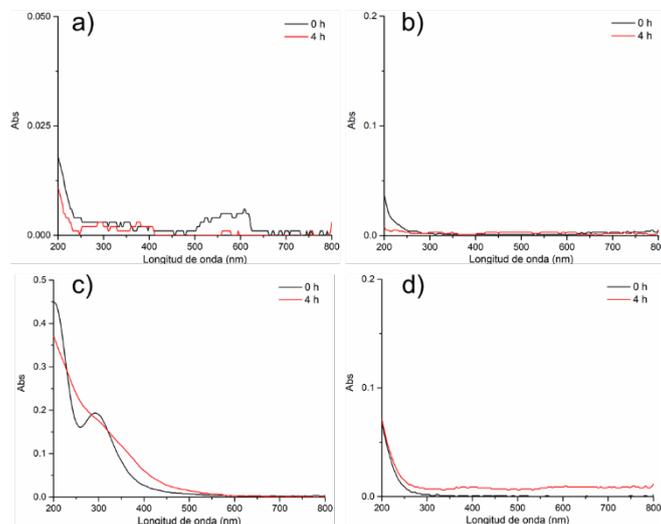
## **4. Resultados**

### **4.1 Evaluar la estabilidad de la PA66 original frente a procesos fisicoquímicos individuales y naturales**

Se estudió el efecto de la radiación sobre la PA66 en presencia de los reactivos utilizados en el proceso foto-Fenton (Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y modificación de pH) manteniendo constante la concentración de la PA66 en todos los experimentos (20 mg/L). Los análisis por espectroscopia UV/visible no mostraron cambios en el espectro de absorbancia de la muestra sin tratamiento y posterior al tratamiento para las cuatro condiciones de ensayo (Fig. 3 a-e). Por su parte, la banda observada a 292 nm en la figura 4 c, se debe a la completa disociación del FeCl<sub>3</sub> en la disolución dando paso a la formación del complejo FeOH<sup>2+</sup> (Nadtochenko & Kiwi, 1998), tras 4 horas de irradiación se observó una disminución de esta banda posiblemente debido a la foto disociación del complejo FeOH<sup>2+</sup>. En la tabla 2 se pueden observar los resultados obtenidos del análisis COT de los ensayos de estabilidad, las muestras posteriores a 4 h de irradiación bajo las condiciones descritas en la tabla 1 no mostraron un cambio significativo con respecto a la muestra sin tratamiento. Los análisis por DQO mostraron un resultado similar al no observar cambios significativos de la muestra irradiada (pH 7= 66 mg/L, pH 2.8= 71 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 68 mg/L y Fe=70 mg/L) con respecto a la muestra sin irradiar con una DQO de 68 mg/L. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede inferir que de manera individual los reactivos y la modificación del pH no influyen en la degradación de la fibra, demostrando de esta manera su estabilidad en cortos periodos de tiempo. Los bajos valores de TOC, así como de DQO proporcionaron una información limitada

sobre la posible degradación de la PA66 lo que puede indicar que estas técnicas presentan una baja sensibilidad para el análisis de este tipo contaminantes.

**Figura 3: Estabilidad de la PA66, espectro UV/vis de la PA66 irradiada a) pH 7, b) pH 2.8, c) hierro 5 mg/L y d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mg/L.**



**Tabla 2: COT de ensayos de estabilidad de la PA66.**

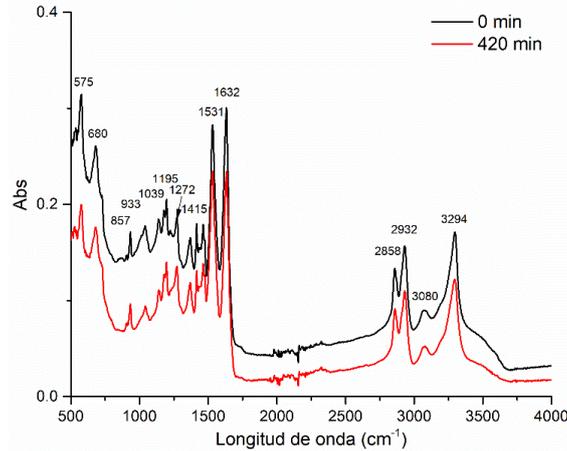
Muestra	COT (mg/L)
pH 7-0 h	1.404
pH 7-4 h	1.395
pH 2.8-0 h	1.215
pH 2.8-4 h	1.394
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -0 h	1.166
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -4 h	1.512
Fe-0 h	1.382
Fe-4 h	1.405

#### 4.2 Foto-Fenton: Ensayos de degradación de la PA66 y análisis estructurales y/o funcionales posterior a su tratamiento

La presencia de los grupos funcionales en la estructura química de la PA66 sin tratamiento y posterior a su tratamiento fueron analizados mediante FT-IR. En la figura 4 se observan los picos característicos de la PA66. La banda a 3294 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento del enlace NH. La banda a 3080 cm<sup>-1</sup> se asocia al estiramiento asimétrico del enlace C-H. Las bandas a 2932 y 2858 cm<sup>-1</sup> se atribuyeron a la vibración de enlace asimétrico y simétrico del CH<sub>2</sub>, respectivamente. Por su parte, la banda a 1737 cm<sup>-1</sup> se asignó al estiramiento del C=O. El estiramiento de la amida I (estiramiento del C=O), la banda de la amida II (correspondiente al estiramiento C-N y enlace N-H) se observó a 1632, 1531 y 1272 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La vibración de flexión en tijera del CH<sub>2</sub> se observó a 1415 cm<sup>-1</sup>. A 1370 y 1195 cm<sup>-1</sup> se observó la vibración de flexión de aleteo del CH<sub>2</sub>. La banda a 1039, 933 y 857 cm<sup>-1</sup> se atribuyó al estiramiento del enlace C-C. De igual forma, esta banda se atribuye a la vibración en el plano

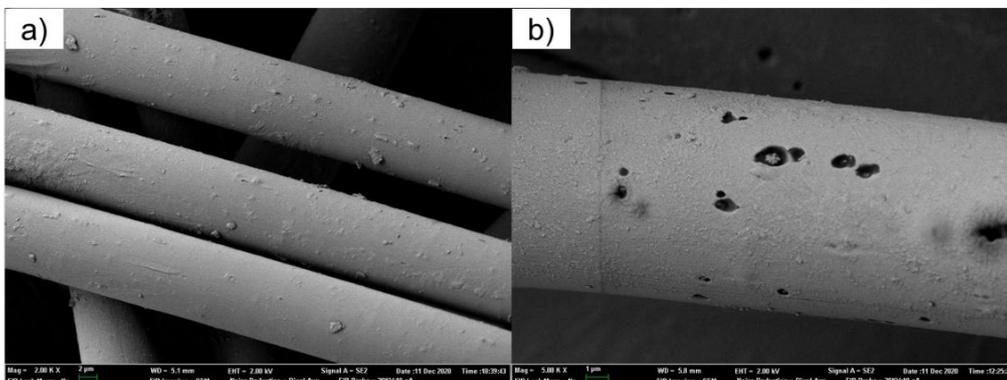
del enlace CO-NH. La banda a  $680\text{ cm}^{-1}$  está asociada a la vibración del enlace C-C. A  $575\text{ cm}^{-1}$  se observó la flexión del O=C-N. A pesar de que fue posible observar y asignar las vibraciones características de los grupos funcionales en la PA66, no se observaron cambios en el espectro de la PA66 degradada y sin degradar, así mismo no se detectó la formación de nuevas bandas como lo reporta Sudhakar et al. (2007).

**Figura 4: Espectro IR de la PA66 sin degradar y degradada.**



Debido a que el análisis por FT-IR no proporcionó información relevante sobre el efecto del proceso foto-Fenton sobre la PA66, se precedió a realizar el análisis de las muestras por SEM. Las imágenes por SEM de la PA66 sin tratamiento no muestran la presencia de daños o imperfecciones en la superficie de la fibra, de igual forma se pueden observar pequeños fragmentos en su superficie de entre  $1-0.1\ \mu\text{m}$  atribuidos a oligómeros. Por su parte, la fibra tratada durante 7 h mostró la presencia de huecos o defectos de aproximadamente  $1-0.5\ \mu\text{m}$  a lo largo de toda su superficie (Fig. 5). Jiang et al. (2021) reportó resultados similares al observar la formación de huecos en la superficie de esferas de PA66 tratadas fotocatalíticamente mediante el uso cloruro de bismuto rico en grupos hidroxilo bajo radiación visible. Estos defectos creados se deben al ataque de los  $\cdot\text{OH}$  principalmente en la superficie de la fibra rompiendo las cadenas del polímero y liberando pequeños fragmentos de menor peso molecular. Como se puede observar en la tabla 3, la concentración de peróxido presentó una disminución constante con un promedio de  $6.8\ \text{mgL}^{-1}/\text{h}$  durante el periodo de irradiación, este consumo es indicativo de la correcta descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio para la producción de  $\cdot\text{OH}$  útiles para la degradación de la PA66.

**Figura 5: Micrografías SEM de la PA66 a) sin tratamiento y b) tratada por foto-Fenton durante un periodo de 7 h.**

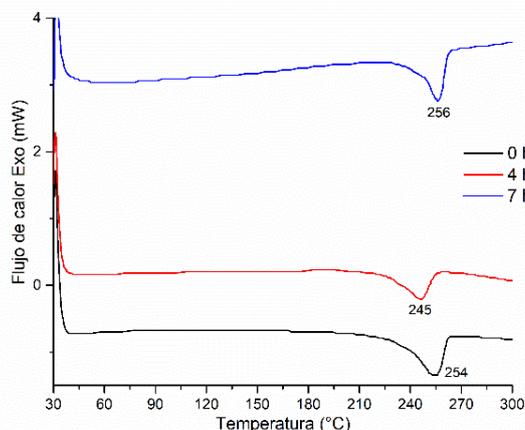


**Tabla 3.- Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de la PA66 por foto-Fenton.**

Periodo de irradiación (h)	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
0	10.2
1	3.1
2	2.3
3	3.4
4	3.4
5	3.9
6	3.4
7	2.8

El análisis por DSC de la PA66 sin tratamiento mostró su punto de fusión a 254 °C (Fig. 6) que se encuentra en concordancia con lo reportado en bibliografía para esta fibra. La muestra degradada por foto-Fenton por un periodo de 4 h presentó una disminución de su punto de fusión a 245°C lo que se debe a la ruptura de las cadenas del polímero como consecuencia del proceso de degradación, esto conduce a la formación de fragmentos de menor peso molecular y, por ende, menor punto de fusión (Richardson et al., 2014; Yebra-Rodríguez et al., 2014). Por otro lado, el punto de fusión de la PA66 irradiada durante 7 h mostró un aumento (256°C) con respecto a la fibra sin degradar (Fig. 7). Este aumento se debe posiblemente a la recristalización de los pequeños fragmentos liberados durante el proceso de degradación de la PA66.

**Figura 6: Calorimetría Diferencia de Barrido de la PA66 sin degradar y degradada por foto-Fenton.**



## 5. Conclusiones

Los estudios de estabilidad de la PA66 bajo irradiación en presencia de los reactivos utilizados en el proceso foto-Fenton, no mostraron cambios indicativos de la degradación de la fibra bajo estas condiciones al no detectar la formación de subproductos por espectroscopia UV/visible, así como cambios significativos mediante TOC y DQO, lo que indica la alta estabilidad de la PA66.

El tratamiento foto-Fenton promovió la creación de defectos en la superficie de la fibra en forma de huecos con tamaños entre 1-0.1  $\mu\text{m}$ , por otro lado, el análisis por FT-IR no mostró cambios en los principales grupos funcionales de la fibra. En un tiempo de 4 h la PA66 presentó una disminución en su punto de fusión con respecto a la PA66 sin tratamiento lo que puede indicar su degradación mediante el rompimiento de las cadenas del polímero, sin

embargo, a las 7 h de degradación se observó un incremento posiblemente a la recristalización de los fragmentos liberados de la superficie de la PA66.

De acuerdo a los resultados en la degradación de la PA66 se tiene contemplado como futuros ensayos, llevar a cabo la degradación de la PA66 como microplástico y fibra en planta piloto mediante el uso de tecnología LED, así como su combinación con radiación solar. De igual forma, se estudiará su degradación durante periodos largos de irradiación mediante el uso de simulador solar con la finalidad de conocer su posible comportamiento y degradación bajo condiciones medioambientales.

Por otro lado, se realizará el estudio del área superficial específica como una posible variable de respuesta para conocer el grado de degradación de la PA66 pre y post-tratada por el método Foto Fenton.

Se evaluará la viabilidad del proceso foto Fenton para la degradación de una mayor variedad de MPs contaminantes presentes en las aguas.

## 6. Bibliografía

- Ariza-Tarazona, M. C., Villarreal-Chiu, J. F., Barbieri, V., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2019). New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO<sub>2</sub> semiconductor. *Ceramics International*, *45*(7), 9618–9624. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.208>
- Domenzain-Gonzalez, J., Castro-Arellano, J. J., Galicia-Luna, L. A., & Lartundo-Rojas, L. (2019). Photo-Fenton Degradation of RB5 Dye in Aqueous Solution Using Fe Supported on Mexican Natural Zeolite. *International Journal of Photoenergy*, *2019*. <https://doi.org/10.1155/2019/4981631>
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., & Aldridge, D. C. (2015). Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, *75*, 63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Hou, L., Kumar, D., Yoo, C. G., Gitsov, I., & Majumder, E. L. W. (2021). Conversion and removal strategies for microplastics in wastewater treatment plants and landfills. *Chemical Engineering Journal*, *406*(April 2020), 126715. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126715>
- Jiang, R., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wu, D., & Wang, Y. (2021). Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride. *Journal of Hazardous Materials*, *405*(October 2020), 124247. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124247>
- Kaur, H., Hippargi, G., Pophali, G. R., & Bansiwala, A. K. (2019). Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater. En *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00006-8>
- Khoironi, A., Hadiyanto, H., Anggoro, S., & Sudarno, S. (2020). Evaluation of polypropylene plastic degradation and microplastic identification in sediments at Tambak Lorok coastal area, Semarang, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, *151*(December 2019), 110868. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110868>
- Kumar, M., Borah, P., & Devi, P. (2020). Priority and emerging pollutants in water. *Inorganic Pollutants in Water*, 33–49. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818965-8.00003-2>
- Lehtiniemi, M., Hartikainen, S., Näkki, P., Engström-Öst, J., Koistinen, A., & Setälä, O. (2018). Size matters more than shape: Ingestion of primary and secondary microplastics by small predators. *Food Webs*, *17*, e00097. <https://doi.org/10.1016/j.fooweb.2018.e00097>
- Mueller, R. J. (2006). Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry*, *41*(10), 2124–2128.

- <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.018>
- Nadtochenko, V. A., & Kiwi, J. (1998). Photolysis of FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> and FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> in Aqueous Solution. Photodissociation Kinetics and Quantum Yields. *Inorganic Chemistry*, 37(20), 5233–5238. <https://doi.org/10.1021/ic9804723>
- O'Dowd, K., & Pillai, S. C. (2020). Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104063. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>
- Pupo Nogueira, R. F., & Guimarães, J. R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Water Research*, 34(3), 895–901. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00193-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00193-1)
- Richardson, E., Martin, G., & Wyeth, P. (2014). Effects of heat on new and aged polyamide 6,6 textiles during pest eradication. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.008>
- Russell, M., & Webster, L. (2021). Microplastics in sea surface waters around Scotland. *Marine Pollution Bulletin*, 166, 112210. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112210>
- Segura, C., Zaror, C., Mansilla, H. D., & Mondaca, M. A. (2008). Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.018>
- Shang, J., Chai, M., & Zhu, Y. (2003). Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light. *Environmental Science and Technology*, 37(19), 4494–4499. <https://doi.org/10.1021/es0209464>
- Sudhakar, M., Priyadarshini, C., Doble, M., Murthy, P. S., & Venkatesan, R. (2007). *Marine bacteria mediated degradation of nylon 66 and 6*. 60, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.02.002>
- United Nations. (2019). *Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100* | UN DESA | United Nations Department of Economic and Social Affairs. <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html>
- Wang, C., Zhao, J., & Xing, B. (2021). Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *Journal of Hazardous Materials*, 407(May 2020), 124357. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124357>
- Yebra-Rodríguez, A., Fernández-Barranco, C., La Rubia, M. D., Yebra, A., Rodríguez-Navarro, A. B., & Jiménez-Millán, J. (2014). Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites. *Mineralogical Magazine*, 78(5), 1227–1239. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.5.09>
- Zhang, M. hui, Dong, H., Zhao, L., Wang, D. xi, & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

**Comunicación alineada con los  
Objetivos de Desarrollo Sostenible**

