

Fotodegradación de disruptores endocrinos mediante ZnO mesoporoso: estudio comparativo entre sistemas en suspensión e inmovilizados en nanofibras de PAN

Photodegradation of endocrine disruptors using mesoporous ZnO: A comparative study between suspension and PAN nanofiber immobilized Systems

Doctoranda:

Camila Lilia TORRES PONS

<https://orcid.org/0009-0006-8730-7815>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina. Centro de Investigación y Tecnológica Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.
camilatorres239@gmail.com

Directora:

Tamara Belén BENZAQUÉN

Codirector/as:

Griselda Alejandra EIMER

Paola María CARRARO

Resumen

Este trabajo aborda la eliminación de disruptores endocrinos (DEs) en agua mediante el desarrollo de óxido de zinc (ZnO) mesoporoso, evaluando su rendimiento en suspensión e inmovilización en novedosas nanofibras poliméricas de poliacrilonitrilo (PAN). La caracterización estructural confirmó la formación de ZnO con una estructura cristalina hexagonal, de carácter mesoporoso y propiedades ópticas adecuadas para su activación bajo irradiación UV-Vis. Por su parte, las nanofibras de PAN/ZnO exhibieron una morfología homogénea, con una superficie rugosa y una distribución adecuada del semiconductor en la matriz polimérica. Si bien la inmovilización suele asociarse con pérdidas de actividad debido a la reducción de sitios activos, limitaciones de transferencia de masa y un aprovechamiento restringido de la luz, las nanofibras desarrolladas mantuvieron alta actividad fotocatalítica, alcanzando tasas de degradación comparables a las del polvo en suspensión. Este avance tecnológico supera las limitaciones de recuperación del fotocatalizador en suspensión, facilitando su reutilización en el tratamiento de efluentes, sin comprometer su eficiencia catalítica.

Palabras clave: Electrohilado; fotocatálisis heterogénea; atrazina; bisfenol A; ácido clofíbrico.

Abstract

This work addresses the removal of endocrine disruptors (EDs) from water through the development of mesoporous zinc oxide (ZnO), evaluating its performance in suspension and immobilization on novel polyacrylonitrile (PAN) polymer nanofibers. Structural characterization confirmed the formation of ZnO with a hexagonal crystalline structure, a mesoporous character, and with optical properties suitable for activation under UV-Vis irradiation. The PAN/ZnO nanofibers exhibited a

homogeneous morphology, with a rough surface and adequate distribution of the semiconductor within the polymeric matrix. While immobilization is typically associated with activity losses due to the reduction of active sites, limitations in mass transfer, and restricted light utilization, the developed nanofibers maintained high photocatalytic activity, achieving degradation rates comparable to those of suspended powder. This technological advancement overcomes the limitations of photocatalyst recovery in suspension, facilitating its reuse in wastewater treatment without compromising its catalytic efficiency.

Keywords: Electrospinning; photocatalysis heterogeneous; atrazine; bisphenol A; clofibric acid.

Introducción

La presencia de contaminantes emergentes en el agua, particularmente los DEs, representa un desafío ambiental global ya que las plantas de tratamiento convencionales no son capaces de degradarlos eficientemente debido a su persistencia y toxicidad. Los DEs son sustancias con actividad hormonal capaces de alterar la homeostasis de los sistemas endócrinos de los organismos, asociándose con problemas como infertilidad, alteración de la función tiroidea y un aumento en la incidencia de ciertos tipos de cáncer (Khan et al., 2022). Particularmente, el bisfenol A (BPA), derivado de la industria plástica, la atrazina (ATZ), un agroquímico ampliamente utilizado y el ácido clofibrico (AC), un metabolito farmacéutico, son sustancias destacadas por su presencia en aguas naturales y su inclusión en las listas de DEs de la Unión Europea (EU) y la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA) (Loeb, 2018). En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (PAOs), especialmente la fotocatálisis heterogénea, surgen como alternativas eficaces para la mineralización de contaminantes orgánicos mediante la generación de especies reactivas de oxígeno (Kurian, 2021). Como alternativa al TiO_2 , el ZnO destaca como uno de los semiconductores más prometedores para este propósito gracias a su excelente rendimiento químico, bajo costo y compatibilidad ambiental (Han et al., 2024). Con el fin de maximizar este potencial, la síntesis de estructuras mesoporosas permite incrementar significativamente su área superficial y la disponibilidad de sitios activos. Sin embargo, al igual que ocurre con otros fotocatalizadores en polvo, su aplicación a gran escala se ve limitada por la dificultad de separación y recuperación. Para superar esta limitación, los catalizadores pueden soportarse en nanofibras, obtenidas mediante la técnica de electrohilado, ya que su elevada porosidad y excepcional relación superficie-volumen pueden potenciar el rendimiento catalítico final (Yu et al., 2015).

El objetivo de este trabajo fue desarrollar ZnO mesoporoso y membranas de nanofibras basadas en PAN y ZnO mediante la técnica de electrohilado (electrospinning), con el fin de evaluar y comparar su rendimiento fotocatalítico en la degradación de una mezcla de DEs. Asimismo, se estudió su capacidad de reutilización, proponiendo así un enfoque sostenible y de fácil separación para la remediación de efluentes acuosos.

Desarrollo

El ZnO mesoporoso se sintetizó mediante el método sol-gel seguido de tratamiento hidrotérmico, utilizando cloruro de zinc como precursor metálico y Pluronic P123 como agente director de estructura. El material obtenido se envejeció a 100 °C durante 72 h y luego se calcinó a 450 °C. Posteriormente, este óxido se incorporó en nanofibras de PAN utilizando un equipo de electrohilado (*electrospinning*), el cual consta de una bomba inyectora, una fuente de alto voltaje y una superficie cilíndrica colectora donde se depositan las nanofibras. Para la preparación del gel de síntesis, se combinó el ZnO mesoporoso con N,N-dimetilformamida. Esta suspensión se calentó a 60 °C para incorporar el PAN, ajustando la relación en peso de PAN/ZnO a 1:1.25.

Tanto el óxido como las nanofibras se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N_2 a 77 K, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La degradación de los diferentes DEs (BPA, AC y ATZ) se evaluó empleando el ZnO mesoporoso en un sistema de suspensión *batch* a una concentración inicial de 30 ppm de cada contaminante; mientras que se empleó un microrreactor de flujo continuo para evaluar la membrana de PAN/ZnO. Este último dispositivo (Figura 1) está compuesto por (1) un cuerpo de PMMA, (2) una membrana

de fibra, (3) un marco de PTFE con juntas de silicona, (4) una ventana de vidrio de borosilicato y (5) un marco superior y una placa inferior de aluminio. El reactor con un volumen de trabajo de 117 μL se irradió con un LED UV-Vis de 390 nm (30 W) colocado a 4 cm de la ventana y se utilizó una mezcla de 3 conocidos DEs: ATZ, BPA y AC. con una concentración de 10 ppm de cada uno. La degradación se monitoreó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Además, se evaluó la capacidad de reutilización de las membranas llevando a cabo cuatro ciclos consecutivos de fotodegradación.

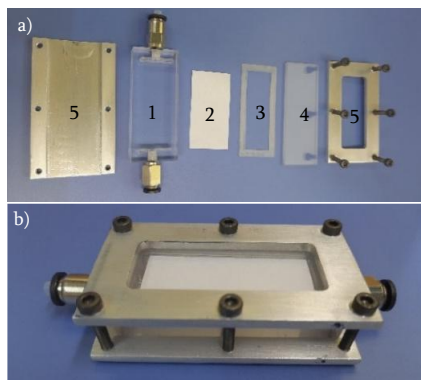


Figura 1. a) Componentes del microrreactor. b) Microrreactor ensamblado.

Resultados

La Figura 2a presenta los patrones de DRX del ZnO mesoporoso y de la nanofibra de PAN/ZnO, donde se observan los picos característicos en $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ$ y 67.9° , correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) de la estructura hexagonal tipo Wurtzita del ZnO (JCPDS 36-1451). En la fibra se observó, además, una señal ancha a $2\theta = 17^\circ$ asociada a la matriz semicristalina del polímero, confirmando la coexistencia de ambos componentes sin alteraciones estructurales en el óxido por el electrohilado. Las isoterms de adsorción-desorción de N_2 (Figura 2b) confirmaron que tanto el óxido como las fibras son materiales mesoporosos (Tipo IV, histéresis H3). El ZnO mesoporoso presentó un área superficial de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 24.5 nm. Tras el proceso de inmovilización, la membrana compuesta PAN/ZnO conservó la mesoporosidad, con un área superficial de $8 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro de poro de 30.5 nm.

Mediante espectroscopía FTIR (Figura 3) se confirmaron las bandas vibracionales características de la nanofibra de PAN puro: la señal intensa a 2239 cm^{-1} correspondiente al estiramiento -CN del grupo nitrilo, la banda a 2920 cm^{-1} asignada al estiramiento C-H en los grupos CH_2 - y una banda ancha a 3448 cm^{-1} del estiramiento O-H debido a la humedad adsorbida. En la fibra PAN/ZnO se mantuvieron estas señales del polímero y apareció una nueva banda alrededor de los 473 cm^{-1} (432 cm^{-1} en el óxido puro), atribuida al estiramiento del enlace Zn-O, lo que demuestra la incorporación del semiconductor.

La morfología de la nanofibra fue examinada por SEM. La nanofibra de PAN puro (Figura 4 a y b) presentó diámetros uniformes y una superficie mayormente lisa con una baja incidencia de defectos estructurales. Mientras que las fibras de PAN/ZnO (Figura 4 c y d) revelaron una matriz entrelazada de filamentos con un diámetro promedio de 731 nm, notable rugosidad y una textura granular, evidenciando la incorporación del óxido. El espectro EDS evidenció la presencia de oxígeno, zinc (carga de 15% en peso), además de carbono y nitrógeno correspondiente al polímero. La Figura 5 presenta el espectro UV-Vis DRS. La membrana de PAN/ZnO mostró una región de absorción en el espectro ultravioleta con un máximo centrado en 358.5 nm, característico del óxido. A partir de la transformación de Kubelka-Munk, se estimó un valor de *band gap* de 3.23 eV, levemente superior al del ZnO mesoporoso puro (3.20 eV), comportamiento resultante de la interacción entre el polímero y el catalizador.

La evaluación de la mezcla de contaminantes permitió realizar una comparación entre el ZnO mesoporoso y la membrana de PAN/ZnO (Figura 6). En ambos sistemas, los ensayos de equilibrio de adsorción-desorción mostraron una baja interacción superficial entre los materiales y los contaminantes, con porcentajes de adsorción inferiores al 10%. En el sistema en suspensión, luego de 180 min de irradiación, el BPA y el AC exhibieron las mayores tasas de degradación, 54% y 48%, respectivamente, lo que representa una remoción cerca a la mitad de la concentración inicial, mientras que la ATZ mostró la menor degradación, alcanzando solo un 24%. Cuando se evaluó la mezcla utilizando la membrana de PAN/ZnO, se observó

un cambio en la selectividad de los contaminantes. Con las nanofibras, la degradación de AC aumentó aproximadamente un 10% en comparación con el óxido (alcanzando el 55%), mientras que la degradación de BPA disminuyó en la misma proporción (45%). Por otro lado, la ATZ mostró una variación mínima que se consideró insignificante (21%), manteniendo el mismo comportamiento en ambos sistemas. Finalmente, al evaluar la reutilización de la membrana durante cuatro ciclos consecutivos, el AC demostró ser el compuesto más estable con una pérdida tan solo del 9% hacia el último ciclo (alcanzando un 46%). En contraste, el BPA y la ATZ exhibieron una pérdida del 30% y 15% en su capacidad de degradación, disminuyendo su remoción.

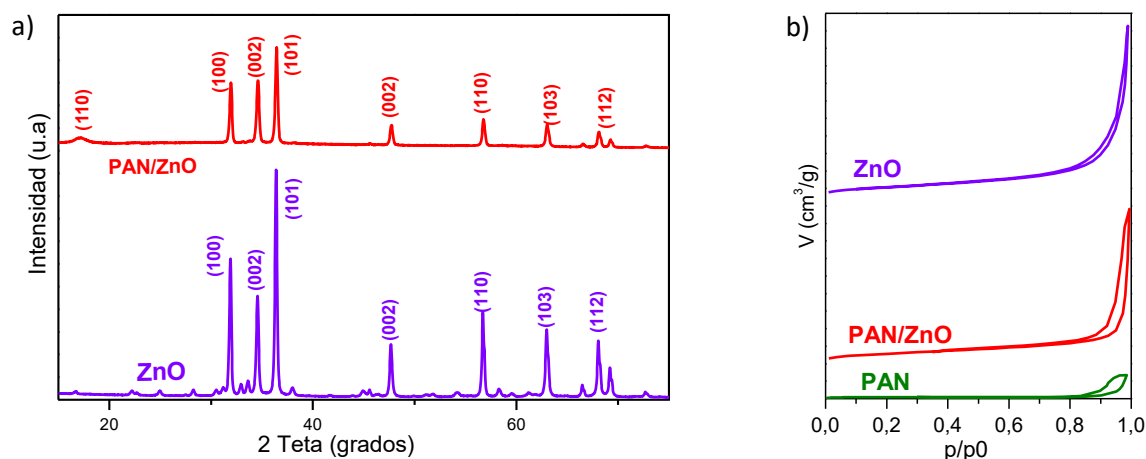


Figura 2. a) DRX del ZnO mesoporoso y fibra de PAN/ZnO. b) Isothermas de adsorción-desorción con N₂ de ZnO mesoporoso, fibras de PAN/ZnO, y fibras de PAN.

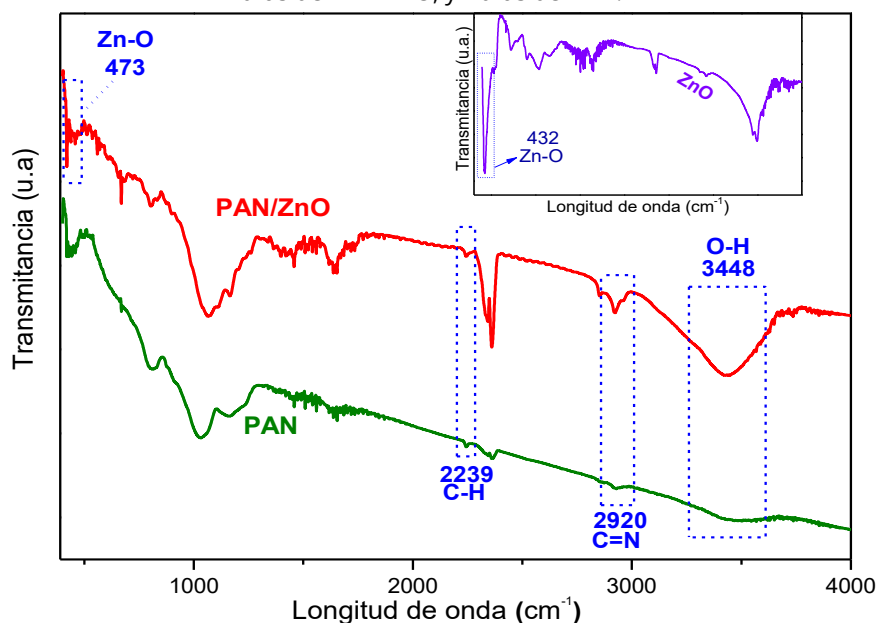


Figura 3. FTIR de PAN puro, fibra PAN/ZnO y ZnO mesoporoso.

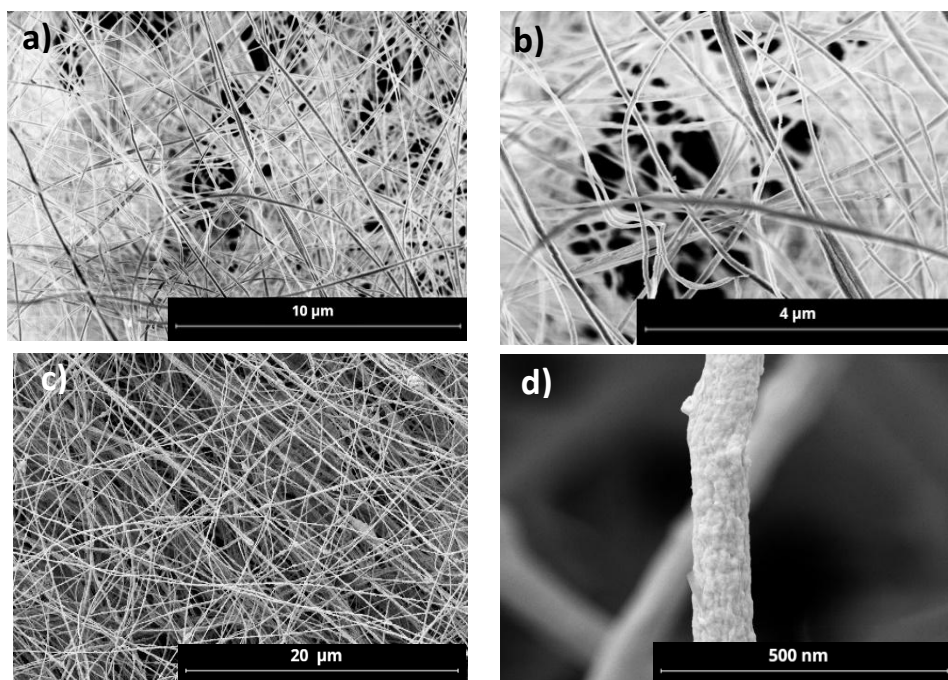


Figura 4. a) y b) Imágenes de SEM de la fibra PAN; c) y d) Imágenes de SEM de la fibra PAN/ZnO.

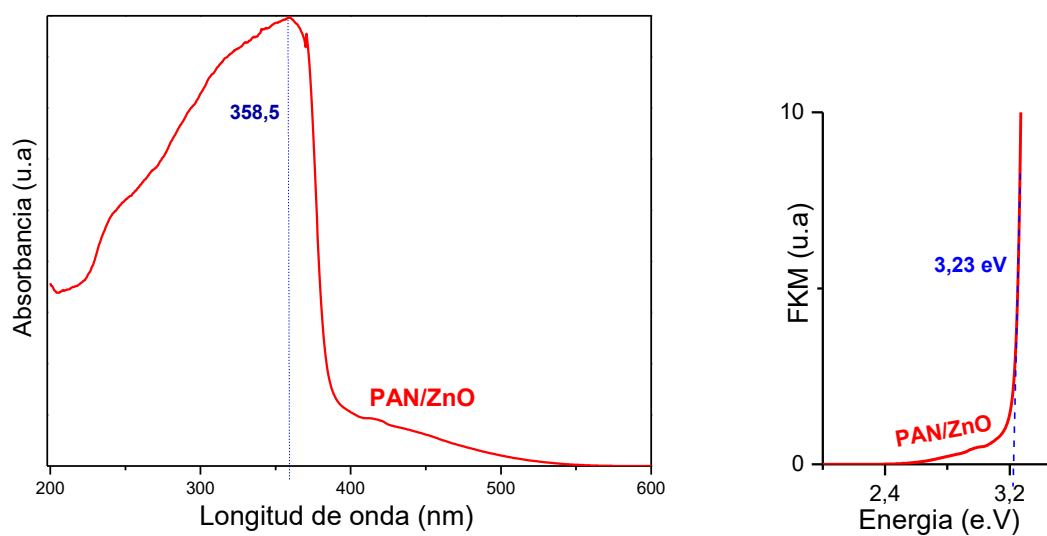


Figura 5. Espectro UV-Vis de la fibra PAN/ZnO.

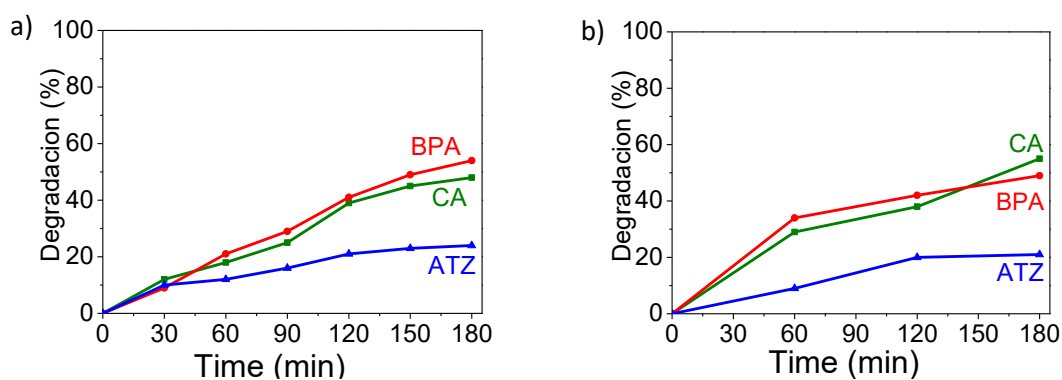


Figura 6. Degradación de mezcla compuesta por BPA, AC y ATZ con a) ZnO mesoporoso y b) fibra de PAN/ZnO.

Conclusiones

Se sintetizaron con éxito ZnO mesoporoso y membranas de nanofibras de PAN/ZnO. La utilización del óxido mesoporoso proporcionó un sistema fotocatalítico poroso y activo para la degradación de DEs, mientras que la nanofibras basadas en PAN facilitaron una rápida recuperación desde el medio acuoso. La inmovilización sobre las fibras demostró ser altamente efectiva, manteniendo una actividad fotocatalítica comparable al del óxido en suspensión. Asimismo, los ensayos de reutilización demostraron la notable estabilidad del sistema tras cuatro ciclos consecutivos de reacción sin pérdida considerable de fotoactividad. Estos resultados resaltan el potencial de las membranas desarrolladas para el tratamiento de aguas, particularmente en sistemas de flujo continuo, combinando una eficiente degradación de contaminantes con una óptima recuperación y reutilización del catalizador.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta de inteligencia artificial Gemini, empleada exclusivamente para la corrección gramatical y optimización de la redacción del texto. Confirmo que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el trabajo.

Referencias

- Han, J.; Pham, N.; Oh, K. & Choi, H. (2024). Robust Biobased Membrane: Self-Entangled Cellulose Nanofibrils–ZnO–Ag Composite with High Photocatalytic Performance for Efficient Dye-Contaminated Water Treatment. *ACS Omega* 9:7143-7153. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09062>
- Kurian M. (2021). Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology*, 2:100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
- Khan, M. A., & Ahmad, K. (2022). Endocrine-disrupting chemicals (EDCs) and cancer: new perspectives on an old relationship. *Journal of Applied Toxicology*, 42(2), 241-255. <https://doi.org/10.1007/s40618-022-01983-4>
- Loeb, B. L. (2018). Forty Years of Advances in Ozone Technology. A Review of Ozone: Science & Engineering. *Ozone: Science & Engineering*, 40(1), 3–20. <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1383129>
- Yu Y. & Tanga, X. (2015), Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. *Ceramic International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.157>