



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Título: Degradación de microplásticos en agua
utilizando fotocatalizadores bio-soportados
impresos en 3D**

**TESIS
COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:
Emmanuel Cortes Roos**

**DIRECTORA:
Dra. Tania Ernestina Lara Ceniceros**

**CO-DIRECTOR:
Dr. Manuel Alejandro Ávila López**

MONTERREY, N.L.

MARZO, 2025

DEDICATORIA

Al núcleo principal de mi familia; mi Padre Juan Antonio Cortes Ruíz, mi Madre Sarahí Roos Muñoz, quienes me han dado su amor incondicional, y me enseñaron el valor del esfuerzo y el trabajo, así como a creer en mis capacidades. A mis hermanas; Cynthía Vanesa Cortes Roos y Johanna Sarahí Cortes Roos, que están para mí siempre y disfruto verlas triunfar en sus proyectos, mi Abuela María Ignacia Muñoz Ríos, quien es como una madre para mí, y mi tío Galactus Roos Muñoz, de quien siempre veré por su bien.

AGRADECIMIENTO

- ❖ A Dios, él es el centro de todo, y nunca nos deja.
- ❖ A mis Padres, por su formación, la confianza y las herramientas necesarias para salir adelante y motivarme a cumplir las metas que me proponga.
- ❖ A la SECIHTI, por proporcionarme la beca de estudios de posgrado.
- ❖ Al CIMAV Subsede Monterrey y su personal laboral por brindarme las facilidades en la disposición de equipos. Además, a la Sociedad Polimérica de México (SPM) por el apoyo en la participación de congresos.
- ❖ A mi Directora de Tesis la Dra. Tania Ernestina Lara Ceniceros, y el Dr. José Bonilla Cruz, por abrirme las puertas del 3D LAB, apoyarme en cada etapa, incluso en temas de salud y económicamente para poder llegar hasta el final del proyecto.
- ❖ A mis colegas y amigos del 3D LAB: a mi Co-Director de Tesis el Dr. Manuel Alejandro Ávila López, Andrea Cárcamo, Jael Briones, Edgar Homero, Melisa Trejo, Armando Castillo, Ana Amparan y Assael Márquez, por compartirme de sus conocimientos, su tiempo, y buenos momentos. Un equipo multidisciplinario es importante para hacer ciencia.
- ❖ Al Comité Sinodal por su evaluación y constante retroalimentación.
- ❖ A mis amistades del posgrado: Martin Bladimir, Lucía del Carmen, Jessica Martínez, Mario Hidrogo, Guillermo González y Fausto Camacho, de quienes aprendí, compartí de la cultura de cada uno y fueron como una familia, al ser foráneos todos.
- ❖ A mis amigos de Mazatlán: Ángel Chávez, Claudia Osuna, David Castillo, Nayely Cortes, Oscar Nevárez, Carlos Rodríguez, Isaac Silvestre, Rodolfo Raygoza, Rodolfo Peraza, Samuel Loaiza, Alison Loaeza y Rafael Cortés, quienes me apoyaron en seguir mis planes, y dispusieron de sus ánimos, oraciones, buenos deseos, y me recibieron con el mismo cariño de siempre.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1 Amenaza plástica: Micro y nanoplásticos	1
1.2 Poliestireno.....	3
1.3 Biomassas lignocelulósicas	4
2. Antecedentes	5
2.1 Fotocatálisis.....	5
2.2 La fotocatálisis en la degradación de microplásticos	9
2.3 Impresión 3D.....	13
2.4 Nanocelulosa y su aislamiento	15
2.5 Impresión 3D de celulosa.....	18
2.6 Óxido de Zinc (ZnO).....	19
2.7 Compositos ZnO/celulosa	20
2.8 Colector Parabólico Compuesto (CPC)	22
2.9 Evaluación del uso de fotocatalizadores en la degradación de MPLs	23
3. Justificación y planteamiento del problema.....	26
4. Hipótesis.....	27
5. Objetivos.....	27
5.1 Objetivo general	27
5.2 Objetivos específicos.....	27
6. Metodología	28
6.1 Materiales.....	28
6.2 Instrumentación y métodos de análisis	28
6.3 Aislamiento de nanofibrillas de celulosa (CNFs)	30
6.4 Formulación de geles (bio-tintas) de nanocelulosa de nopal.....	31
6.5 Impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa nopal	32
6.6 Entrecruzamiento con CaCl_2	33
6.7 Crecimiento <i>in situ</i> de ZnO sobre bio-soportes de nanocelulosa impresos en 3D	33
6.8 Caracterización de PS cristal y obtención de MPLs de PS	35
6.9 Experimentos de degradación fotocatalítica de MPLs de PS	35
7. Resultados y discusión	38
7.1 Aislamiento de celulosa (CFs)	38
7.2 Caracterización de geles de CNFs.....	41
7.3 Impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa de nopal.....	44
7.4 Crecimiento <i>in situ</i> de ZnO en bio-soportes de nanocelulosa impresos en 3D	48

7.5 Caracterización fisicoquímica de los bio-soportes impresos en 3D de nanocelulosa decorados con ZnO (3D ZnO/CNFs).....	57
7.6 Caracterización de ZnO particulado	63
7.7 Caracterización de MPLs de PS.....	64
7.8 Degradación fotocatalítica de MPLs de PS.....	65
7.8.1 Evaluación de ZnO en modo suspensión	68
7.8.2 Evaluación de ZnO en modo soportado: 3D ZnO/CNFs	74
7.9 Propuesta de mecanismo de degradación fotocatalítica de MPLs de PS.....	80
8. Conclusiones.....	84
9. Perspectivas	86
10. Logros académicos	88
Referencias	92

Índice de figuras

Figura 1. Fragmentación y liberación de micro y nanoplásticos al medio ambiente. ⁴	1
Figura 2. Concentración de MPLs en agua de mar según reportes de Homin Kye et al. ⁹ ...	3
Figura 3. Fórmula estructural del poliestireno.	4
Figura 4. Esquema del proceso de fotocatálisis para la degradación de MPLs.	6
Figura 5. <i>Rutas de la reacción de fotooxidación del poliestireno propuesta por diversos autores.</i>	12
Figura 6. Impresión 3D mediante DIW	14
Figura 7. Celulosa contenida en plantas, y su fórmula estructural.	16
Figura 8. Estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO.....	20
Figura 9. Esquema geométrico del colector parabólico compuesto, CPC.	23
Figura 10. Impresora HYREL Hydra 16AS, del 3D Lab del CIMAV-Subsede Monterrey..	32
Figura 11. <i>Diseños del montaje para experimentos de degradación photocatalítica en reactor CPC: a) modo de suspensión, b) modo soportado (3D ZnO/CNFs).</i>	37
Figura 12. Espectros de FTIR del proceso químico de aislamiento de fibrillas de celulosa (CFs): de la biomasa de celulosa de nopal, del tratamiento alcalino con NaOH y del tratamiento de blanqueamiento.	39
Figura 13. Patrón de difracción de rayos X de CFs.....	40
Figura 14. Curva de titulación conductimétrica en función del pH y de la conductividad de la suspensión de CFs en medio ácido de HCl.	41
Figura 15. Micrografías SEM y STEM correspondientes a: a) CFs de nopal; b, c) CNFs que muestran el fenómeno de desenrollamiento de fibrillas para formar nanohojas; d-f) CNFs a diferentes magnificaciones.	42
Figura 16. Reología y printabilidad de la bio-tinta de geles de nanocelulosa: a) Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte, b) Comportamiento viscoelástico: G' y G'' en función del esfuerzo oscilatorio a 1 Hz de esfuerzo constante, c) Prueba de capacidad de extrusión de la bio-tinta, d) Bio-soporte en proceso de impresión 3D por DIW.....	44
Figura 17. Micrografías de SEM de bio-soportes 3D de CNFs/precursor Zn al 40 % de densidad de relleno. a) imagen 30X de impreso 3D, b) respectivo mapeo EDX, c) y d) magnificación 100X y 500X de imagen proveniente de a), respectivamente.....	47
Figura 18. Micrografía de SEM de bio-soporte 3D de CNFs/precursor Zn, con una densidad de relleno del 30%. Imagen 30X.	48
Figura 19. Condiciones de síntesis, caracterización por SEM del crecimiento in situ de ZnO en bio-soportes impresos 3D de nanocelulosa y representación esquemática de las morfologías obtenidas en función de las rutas de síntesis.....	53
Figura 20. Mapeo elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX): a) bio-soporte 3D CNFs/precursor Zn, b) bio-soporte 3D ZnO/CNFs mediante ruta de crecimiento 10, c)-d) conteo elemental del impreso sin decorar, y decorado, respectivamente.	54
Figura 21. <i>Mecanismo de interacción general propuesto del crecimiento in situ de ZnO en los bio-soportes 3D de nanocelulosa.</i>	57
Figura 22. Espectros de FTIR de bio-soportes 3D de nanocelulosa sin y con entrecruzamiento, y decorados por crecimiento in situ de ZnO por las rutas 5 y 10.	59
Figura 23. Entrecruzamiento iónico del alginato de sodio con Ca ²⁺ en bio-soportes impresos 3D de nanocelulosa. Modelo “caja de huevos”.	59

Figura 24. Patrones de difracción de Rayos X (XRD) de los bio-soportes 3D de nanocelulosa sin decorar y entrecruzados, y decorados por crecimiento in situ de ZnO por la ruta 10.....	60
Figura 25. Análisis por XPS de los bio-soportes 3D de nanocelulosa sin decorar y entrecruzados, y decorados por crecimiento in situ de ZnO por la ruta 10.	62
Figura 26. Caracterización fisicoquímica del polvo de ZnO recuperado para prueba conceptual de degradación fotocatalítica: a) patrón de difracción de rayos X, b) espectro de Kubelka-Munk a partir de UV-Vis modo de reflectancia difusa.....	64
Figura 27. Morfologías facetadas del polvo de ZnO recuperado del proceso de crecimiento in situ de ZnO sobre los bio-soportes 3D impresos: varillas, platos y hojas hexagonales.	64
Figura 28. Caracterización de MPLs de PS: a) análisis FTIR, b) microscopía de óptica 40X, y c) distribución de tamaños de partícula.....	65
Figura 29. Bio-soportes 3D ZnO/CNFs: a) fuera del reactor antes del experimento de degradación fotocatalítica b) acoplados al reactor tubular, c) después de 86 h del experimento de degradación fotocatalítica, d) recuperados de nuevo y secados.....	66
Figura 30. Montaje para experimentos de degradación fotocatalítica en CPC: a) modo de suspensión de ZnO bajo luz UV, b) modo ZnO soportado 3D ZnO/CNFs bajo luz solar. ..	67
Figura 31. Valores de irradiancia solar recolectados durante el experimento de degradación fotocatalítica en modo soportado: 3D ZnO/CNFs.....	67
Figura 32. Experimento de degradación fotocatalítica de MPLs de PS usando ZnO en modo suspensión: a) Polvo ZnO y MPLs de PS en tiempo 0 h, b) sistema en flujo y agitación a las 120 h de exposición UV, formación de aglomerados de apariencia gomosa y amarillamiento, c) Polvo ZnO y MPLs de PS después de las 120 h.....	68
Figura 33. Micrografías ópticas y de SEM de la fotodegradación de MPLs de PS usando ZnO en modo suspensión: Efectos en la morfología y distribuciones de tamaño de partícula de los MPLs de PS, a) inicial 0h, b) tras 40 h, c) tras 160 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz UV.....	70
Figura 34. Modo suspensión de ZnO: Perfiles de GPC de los MPLs de PS iniciales, y MPLs de PS tras 160 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz UV.	71
Figura 35. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo suspensión bajo irradiación UV a intervalos de 0, 40, 120 y 160 h, a) promedio de escisiones de cadena por macromolécula (δ), y b) promedio de escisiones por gramo (N_i).	73
Figura 36. Espectros de FTIR de MPLs de PS inicial y tras 160 h de degradación fotocatalítica con exposición a luz UV en experimento de ZnO modo suspensión, a) intervalo de 3600-400 cm^{-1} , b) vista en aumento de la región 1300-400 cm^{-1}	74
Figura 37. Cambios físicos observados en los MPLs de PS utilizando ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs): a) MPLs de PS iniciales, b) después de 42 h y c) 86 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz solar.	75
Figura 38. Micrografías ópticas y de SEM de la degradación fotocatalítica de MPLs de PS usando ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs): Efectos en la morfología y distribuciones de tamaño de partícula de los MPLs de PS, a) inicial 0 h, b) tras 86 h de fotólisis, c) tras 42 y d) tras 86 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz del sol	76

Figura 39. Modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs): Perfiles de GPC de los MPLs de PS iniciales, y MPLs de PS tras 86 h de degradación fotocatalítica bajo irradiación a luz solar.....	77
Figura 40. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs), en función del tiempo de degradación fotocatalítica bajo irradiación a luz solar a intervalos de 42 y 86 h: a) peso molecular medio en número, b) c) promedio de escisiones de cadena por macromolécula (δ), y d) promedio de escisiones por gramo (N_t).....	78
Figura 41. Modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs): Espectros FTIR de MPLs de PS inicial y tras 86 h de degradación fotocatalítica con exposición a luz solar, a) Intervalo de 3600-400 cm ⁻¹ , b) Vista en aumento de la región 1900-700 cm ⁻¹ , c) Espectro FTIR correspondiente al experimento de fotólisis, d) Evolución de los índices de carbonilo (CI) en fotólisis y degradación fotocatalítica.....	80
Figura 42. Propuesta de mecanismo de degradación fotocatalítica de MPLs de PS bajo la acción de ZnO soportado en bio-soportes de nanocelulosa.....	82
Figura 43. Efecto de los “scavengers”: a) Generación de especies fotoactivas, b) degradación fotocatalítica de Naranja G mediante ZnO en exposición a luz solar, c) % de degradación mediante ZnO sin y con presencia de los diferentes “scavengers”, d) Gráfica de la concentración (ppm) del colorante en función del tiempo de degradación fotocatalítica y de fotólisis.....	83
Figura 44. Propuesta de nuevo diseño tubular.....	86

Índice de tablas

Tabla 1. Estado del arte de degradación de microplásticos en agua mediante fotocatálisis.....	11
Tabla 2. Estado del arte de materiales compuestos de ZnO/celulosa.....	21
Tabla 3. Rutas de crecimiento in situ de ZnO en bio-soportes 3D impresos.....	34
Tabla 4. Parámetros de impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa de nopal: tamaños 2x5 cm impresos sin adición de precursor de Zn y 3x7 cm con adición de precursor de Zn.....	46
Tabla 5. Análisis XPS sobre picos de C 1s.....	62
Tabla 6. Determinación de pesos moleculares promedio por GPC de MPLs de PS.....	64
Tabla 7. Datos de campo; exposición a luz del sol.....	67
Tabla 8. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo suspensión bajo irradiación UV a intervalos de 0, 40, 120 y 160 h.....	72
Tabla 9. Exposición bajo luz del sol: Datos de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs).	77

Glosario de siglas en inglés

MPLs	Microplastics
NPLs	Nanoplastics
ISO	International Organization for Standardization
DIW	Direct Ink Writing
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TOC	Total Organic Carbon
CAD	Computer-Aided Design
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DLS	Dynamic Light Scattering
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
ICP	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
GC/MS	Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry
GC	Gas Chromatography
LVR	Linear Viscoelastic Behavior
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
MFI	Melt Flow Index
HR-XPS	High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy
GPC	Gel Permeation Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PL	Photoluminescence
Py-GC/MS	Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry
SEM	Scanning Electron Microscopy
STEM	Scanning transmission Electron Microscopy
EDX	Energy Dispersive X-ray

TGA	Thermogravimetric Analysis
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl)
ROS	Reactive Oxygen Species
DLP	Digital Light Processing

Resumen

Los microplásticos (MPLs) son contaminantes emergentes que afectan masivamente a los cuerpos de agua, representando potenciales riesgos para la salud. Las biomasas lignocelulósicas nativas de México para la producción de nanofibrillas de celulosa (CNFs) se han convertido en una fuente asequible para aplicaciones de alto valor agregado, debido a su capacidad para proporcionar sustratos de materiales porosos flexibles a gran escala, a partir de recursos renovables, sustentables y económicos, por lo que la obtención de plantillas impresas en 3D a base de celulosa permite soportar fotocatalizadores. En este trabajo se sintetizaron partículas hexagonales de ZnO mediante el proceso de siembra y el método de precipitación química, sobre bio-soportes impresos en 3D de CNFs extraídos de *Opuntia ficus-indica* (nopal). Estos materiales fueron caracterizados por SEM, XRD, FTIR, ICP, y XPS, y se utilizaron con éxito para probar su rendimiento fotocatalítico en la degradación de microplásticos de poliestireno cristal (MPLs de PS) en agua. Los experimentos fotocatalíticos tanto de reacción de ZnO en suspensión como de ZnO soportado expuestos a luz UV y luz solar, se llevaron a cabo en un fotorreactor tubular de cuarzo que operó en modo de recirculación, y acoplado a un colector parabólico compuesto (CPC). La eficiencia de degradación de los MPLs de PS se monitorizó mediante técnicas de SEM, FTIR, y GPC, teniendo resultados favorables, al final se propone un mecanismo de degradación. Hasta la fecha, hay pocos informes sobre la degradación fotocatalítica de microplásticos, en particular de poliestireno, mediante el uso de la impresión 3D de sustratos de celulosa, ni en el uso de ZnO. Este estudio aporta parte de un enfoque inicial y novedoso en la remediación de microplásticos, un problema ambiental que debe ser atendido con urgencia para garantía del ser humano.

Abstract

Microplastics (MPLs) are emerging pollutants that massively affect water bodies, causing potential health risks. Lignocellulosic biomasses native from México for cellulose nanofibrils (CNFs) production have become an affordable source for high value-added applications, due to their ability to provide flexible porous material substrates on a large scale, from renewable, sustainable and economical resources; thus, obtaining cellulose based 3D printed templates allows to support photocatalysts. In this work hexagonal shaped ZnO particles synthesized by seeding process and chemical precipitation method were *in situ growth* in 3D printed bio-templates of isolated CNFs extracted from *Opuntia ficus-indica* (nopal). These materials were characterized by SEM, XRD, FTIR, UV-Vis and ICP, and successfully used to prove their photocatalytic performance in crystal polystyrene microplastics (PS-MPLs) degradation in water. The photocatalytic experiments of both slurry ZnO reaction mode and ZnO immobilized reaction mode exposed to UV light and sunlight were carried out in a tubular quartz photoreactor operating in a recirculation mode, coupled to a compound parabolic collector (CPC). The degradation efficiency of crystal PS-MPLs was monitored by SEM, FTIR, and GPC techniques. To date, there are few reports about photocatalytic microplastics degradation, and no reports on the use of 3D printing, nor on the use of ZnO against polystyrene were found in the literature. This study provides part of an initial and a new approach in microplastics remediation, an environmental problem that must be urgently attended to warranty the human being.

1. Introducción

1.1 Amenaza plástica: Micro y nanoplásticos

La contaminación de plásticos en el medio ambiente y su acumulación en los mares y ríos representan un asunto de esencial relevancia, no sólo por su contribución a la destrucción de hábitats y amenaza a la fauna, sino también por la liberación y fragmentación continua en tamaños micro y nano (ver **Figura 1**), los cuales suelen bioacumularse. Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no están diseñadas para la eliminación de micro y nanoplásticos, y se ha comprobado su ingestión por los organismos marinos y transferencia en la cadena alimentaria, amenazando al ser humano ya que la deposición de partículas plásticas en el cuerpo se ha relacionado con efectos potenciales adversos a la salud.^{1,2} Actualmente, 13 millones de toneladas de desechos plásticos se derraman en cuerpos de agua anualmente, y se estima que para 2025 se habrán acumulado 250 millones de toneladas.³

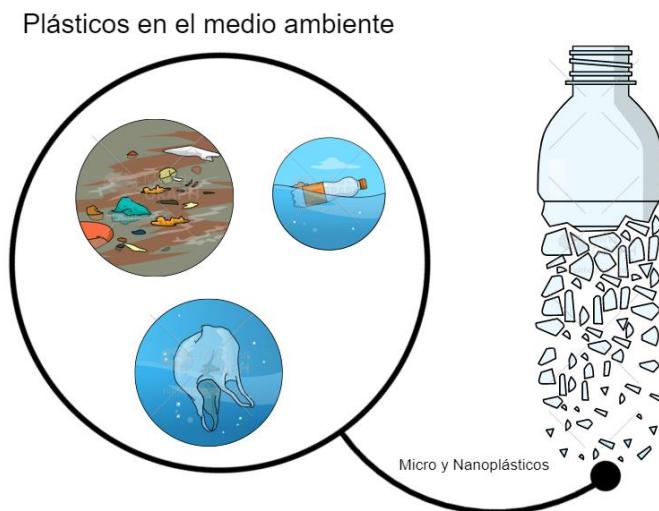


Figura 1. Fragmentación y liberación de micro y nanoplásticos al medio ambiente.⁴

La definición de micro (MPLs) y nanoplásticos (NPLs) referido a su tamaño ha encontrado controversias entre diversos autores a lo largo del tiempo.^{5, 6, 7} Lambert *et al.* describen a los microplásticos como mayores a 0.1 µm y menores o iguales a 1000 µm, y a los nanoplásticos como menores o iguales a 100 nm, lo que sería una clasificación conforme con la denominación de los nanomateriales, sin embargo,

recientemente la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés)⁸ clasificó como microplásticos a aquellos con dimensiones entre 1 μm y 1000 μm, y a los nanoplásticos aquellos de tamaño menor a 1000 nm. La terminología continúa siendo cuestionable. Reportar cifras exactas o absolutas de manera general en cuanto a la concentración microplástica en entornos acuáticos es sumamente difícil, debido a la variación en las propiedades inherentes de las partículas plásticas, por ejemplo, aquellas de alta densidad pueden asentarse en el fondo de los ambientes acuáticos, o factores ambientales como las corrientes de agua pueden influir en la movilidad y acumulación de los microplásticos. Si bien es cierto, que se han realizado estudios para su cuantificación, hacer una comparación resulta complicado ya que las metodologías de muestreo, tratamiento y condiciones ambientales son diferentes, sin embargo, permite tener un acercamiento para dimensionar la abundancia de los MPLs en los distintos entornos acuáticos. En ese sentido, Homin Kye *et al.*⁹ mostraron un resumen a partir de una extensa literatura sobre el tema (ver **Figura 2**), observando una distribución de los microplásticos en los océanos.

El agua de mar es el entorno que más se ha estudiado, y afirman que, la concentración de los microplásticos es mayor cerca de las costas que en mar abierto, y mayor en los mares con características geográficas como en bahías semicerradas, que en la playa abierta. Estiman que, sin una gestión adecuada de los desechos plásticos el peso de los MPLs puede superar el peso total de los peces en el océano. Además de la industria del plástico, los microplásticos son vertidos en los medios de agua mediante las descargas residuales domésticas, por el uso de productos de cuidado personal que contienen partículas plásticas, así como por el lavado de ropa sintética, que deja a su paso residuos microplásticos, por lo que también se han realizado investigaciones en entornos de aguas residuales, agua dulce, y aguas subterráneas.⁹ La abundancia de micro y nano plásticos en los cuerpos de agua varían en composición y forma según las características y tipo de industria de cada región, siendo el policloruro de vinilo (PVC), polietilenterftalato

(PET), poliestireno (PS), polietileno (PE) y polipropileno (PP) de los más observados y estudiados.^{9, 10}

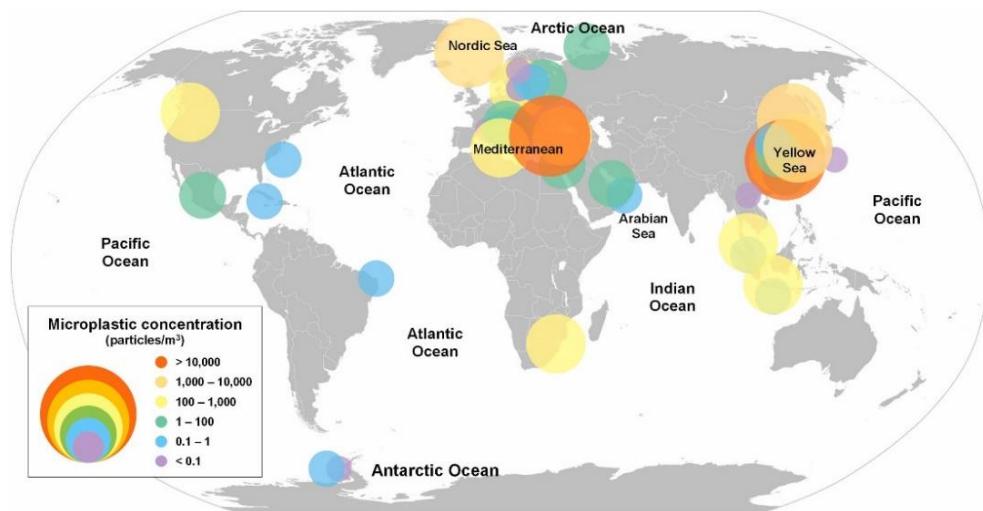
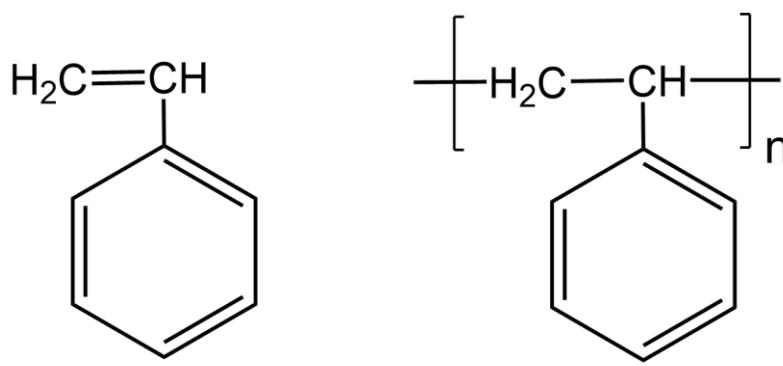


Figura 2. Concentración de MPLs en agua de mar según reportes de Homin Kye et al.⁹

1.2 Poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico sintetizado a partir del monómero de estireno (ver **Figura 3**), obtenido a partir de benceno y etileno, subproductos de la refinación del petróleo.¹¹ Es uno de los polímeros más utilizados en la industria del plástico,¹² que a nivel mundial supera la producción de 300 millones de toneladas anuales (por lo que se clasifica como plástico *commodity*).¹¹ Entre sus usos más destacados se encuentra el uso de boyas en granjas marinas, como material espumado (rígido, liviano e impermeable) en aplicaciones de embalaje y/o protector de productos delicados y alimentos, en la construcción (por sus propiedades como aislante térmico y acústico), como sistemas de flotación en instalaciones de maricultura, y también es usado en forma de microesferas para la producción de exfoliantes,^{9,11} entre otras aplicaciones específicas. Cabe destacar que en la mayoría de los estudios toxicológicos de MPLs realizados en peces han encontrado poliestireno, es por ello, el PS representa uno de los contaminantes plásticos más abundantes en la biodiversidad marina.¹²



Monómero: estireno

Estructura repititiva: polestireno

Figura 3. Fórmula estructural del poliestireno.

1.3 Biommasas lignocelulósicas

La generación de biomasa como materiales de desecho a nivel internacional ha ido en aumento alarmante como resultado de la industrialización y los residuos derivados de la agricultura y la alimentación, por lo que es importante atender este tema desde una perspectiva energética y de economía circular. El valor agregado que se le puede atribuir a los desechos biomásicos ha sido objeto de numerosos trabajos científicos. En especial los residuos lignocelulósicos han llamado la atención científica por su alto contenido de celulosa, posicionándolos como una fuente renovable de baja huella ambiental. El aislamiento de la celulosa de residuos nativos mexicanos como el agave, maíz, nopal y palma, es un tema de gran interés nacional. La obtención de geles de nanocelulosa y su impresión en 3D, utilizando estos residuos nativos mexicanos es una alternativa sustentable que el grupo de trabajo del 3D-Lab en CIMAVER subsede Monterrey ha estado impulsando en los últimos años, demostrando la factibilidad de obtener materiales tridimensionales altamente porosos. Por lo anterior, resulta viable la impresión de bio-tintas derivadas de biommasas nativas mexicanas por impresión directa de tintas (DIW, por sus siglas en inglés), para obtener soportes 3D que permitan el crecimiento *in situ* de photocatalizadores. Estos bio-soportes photocatalíticos servirán como promotores en la degradación de microplásticos en agua.

2. Antecedentes

2.1 Fotocatálisis

Tecnologías como la degradación térmica, incineración, vertederos y cloración se han implementado para abordar la amenaza plástica, así como los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) como novedosas alternativas para la purificación de agua, los cuales se dividen en procesos químicos (ej. ozonización), bioquímicos, electroquímicos, sonoquímicos y fotoquímicos (como el proceso foto-fenton),^{13,14} sin embargo, muchas de estas tecnologías suelen ser costosas, requieren una elevada cantidad de agentes oxidantes y demandan una gran cantidad de energía. Por otro lado, la degradación biológica es un proceso de baja eficiencia, y en particular posee procesos complejos limitados por la vida útil de los microorganismos utilizados y escasa aplicabilidad universal. No obstante, entre los procesos fotoquímicos se encuentra un método sumamente prometedor, la fotocatálisis heterogénea, como se detalla a continuación.

Dentro del desarrollo de los AOPs para la degradación de MPLs se encuentra la fotocatálisis, un método novedoso y eficiente, de bajo costo y amigable con el medio ambiente. Entre sus ventajas se encuentran: el aprovechamiento de luz solar, alta eficiencia y la generación de subproductos menos peligrosos o inertes, lo cual implica la descomposición de MPLs en compuestos de H₂O y CO₂, conocido también como mineralización. Entre los parámetros fundamentales a considerar para eficientar el proceso de degradación, se encuentra la temperatura, tiempo, y naturaleza del material fotocatalítico.^{15,16} La fotocatálisis es un fenómeno en el que materiales semiconductores de óxidos metálicos cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. La diferencia de energía entre la banda de valencia (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) y la banda de conducción (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital, por sus siglas en inglés) se conoce como banda prohibida o band gap (Eg). Cuando un fotocatalizador es expuesto a una fuente de luz con una la longitud de onda de energía mayor o suficiente que su banda prohibida inherente, se crea una separación de carga en forma de electrones libres, la energía de los fotones es

absorbida por los electrones (e^-) de la banda de valencia y son excitados hacia la banda de conducción, esta excitación genera huecos (h^+) en la banda de valencia, y conduce a la formación de un estado de fotoexcitación generando pares electrón-hueco, donde el electrón excitado se usa para reducir un aceptor, mientras que el hueco oxida las moléculas donantes. Tanto los electrones libres como los huecos reaccionan con H_2O , OH^- y O_2 adsorvidos en la superficie del semiconductor para generar especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) como los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) y superóxido ($\cdot O_2$), estas especies inician el proceso de degradación del polímero, lo que conduce a la escisión de la cadena y la mineralización completa en H_2O y $CO_2^{15, 17}$ (ver **Figura 4**).

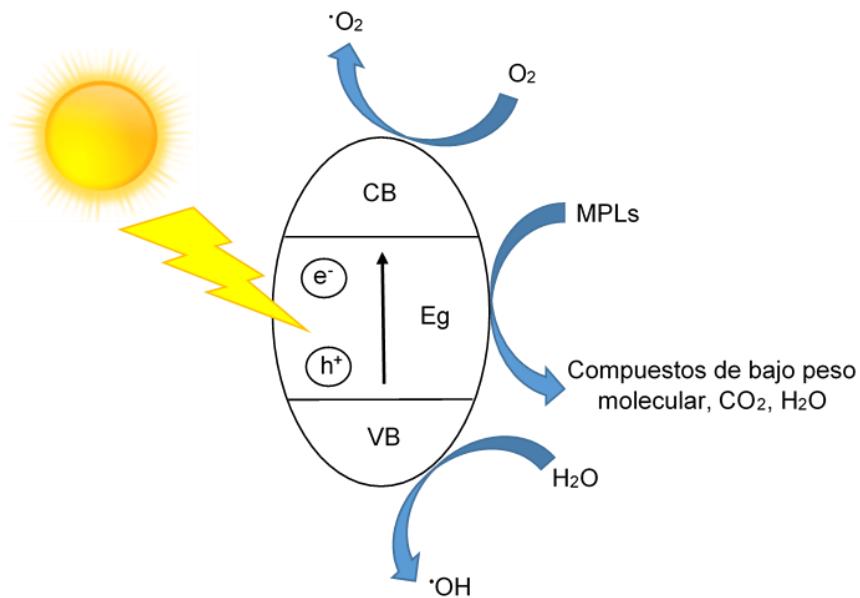
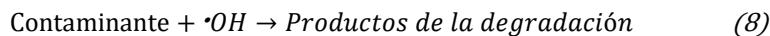
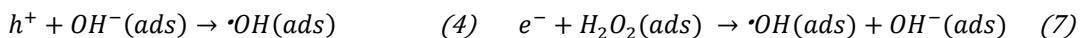
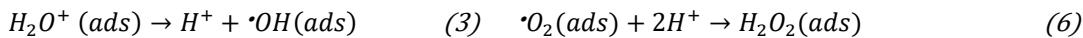
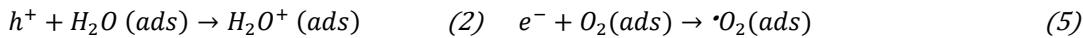
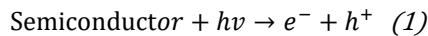


Figura 4. Esquema del proceso de fotocatálisis para la degradación de MPLs.

El esquema anterior es el resultado, de manera general, del proceso fotocatalítico. Tras la generación de los pares electrón-hueco (**ecuación 1**), los huecos van a reaccionar con las moléculas de agua que se adsorben en la superficie del photocatalizador, y éstas se van a disociar, produciendo $\cdot OH$ (**ecuación 2 y 3**), al igual que los iones hidroxilo (**ecuación 4**). Por otro lado, los electrones promovidos hacia la banda de conducción reaccionarán con las moléculas de oxígeno adsorvidas, produciendo radicales superóxido (**ecuación 5**), los cuales serán convertidos en peróxido de hidrógeno (**ecuación 6**) y, posteriormente, en radicales $\cdot OH$ (**ecuación**

7). La etapa de foto-reducción es muy importante, ya que evita la recombinación del par electrón-hueco, es decir, que los electrones que se encuentran en la banda de conducción bajen hacia la banda de valencia, provocando una disminución en el tiempo de vida de las especies foto-generadas, y, por ende, la actividad o la eficiencia photocatalítica. La degradación de los contaminantes orgánicos se llevará a cabo mediante su interacción con los radicales hidroxilos generados y además con los huecos foto-generados, ya que estos van a ser capaces de oxidar estos compuestos orgánicos presentes en el agua, o a cualquier otro componente adsorbido en el semiconductor (**ecuación 8 y 9**). En resumen, los huecos, radicales superóxido y los radicales hidroxilo activados actuarán como agentes oxidantes fuertes, mientras que los electrones serán los agentes reductores.¹⁸ Para que se puedan llevar a cabo estas reacciones influyen al menos tres factores importantes; la capacidad de absorción de luz por el semiconductor, la eficiencia del transporte del electrón entre las bandas, y la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco.



Estos aspectos a su vez se ven afectados por las propiedades fisicoquímicas del photocatalizador: morfología, tamaño, composición, y estructura cristalina. Por ejemplo, un material con pocos defectos en su estructura cristalina puede no llevar a cabo el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco,¹⁸ o en caso contrario, se ha reportado que la generación de un alto número de defectos en la estructura cristalina y de vacantes de oxígeno puede facilitar la separación electrón-hueco y promover la transferencia interfacial de electrones, y a su vez, la disposición de estructuras bien alineadas pueden proporcionar una ruta directa para el transporte de carga, reduciendo de esa manera el número de centros de recombinación.¹⁹

Por otra parte, el desempeño y mecanismo de degradación fotocatalítica dependerá de diversos factores, como: 1) La especiación del contaminante, ya que la fotocatálisis al ser un fenómeno de superficie, necesita garantizar el contacto e interacción del contaminante orgánico con el área superficial efectiva del photocatalizador, y esto se obtiene mediante interacciones electrostáticas con grupos funcionales ionizables de la molécula orgánica y las cargas presente en el semiconductor, es decir, el contaminante necesita adquirir una polaridad; 2) El pH del medio, el cual influye en la carga superficial del photocatalizador y en el estado de ionización de las moléculas orgánicas, la eficiencia de degradación será mejorada si estos presentan cargas opuestas; 3) La presencia de otros compuestos orgánicos, el tener distintos contaminantes orgánicos en concentraciones más altas que las del objetivo, y de manera simultánea, genera una competencia por los sitios de adsorción del photocatalizador y por las especies foto-generadas¹⁸; 4) La composición química del agua, la presencia de componentes disueltos en el medio puede acelerar la reacción, como es el caso del ion nitrato y carbonato, debido a sus capacidades de generar •OH) o inhibirla, como es el caso del ion Ca²⁺ que ha revelado inducir agregación en partículas photocatalizadoras.²⁰

El estado del arte refleja diversos estudios sobre la degradación fotocatalítica de MPLs en medios de fase sólida y en medios acuosos, en donde los efectos de degradación son diferentes, lo cual está íntimamente relacionado con la naturaleza de cada sistema, y en cuanto a los mecanismos de reacción se refiere. Nabi *et al.* realizaron un experimento para comparar la descomposición de poliestireno en suspensión con la de poliestireno en total fase sólida, y reportaron que, la eficiencia de mineralización del microplástico producida en la interfaz de sólido (microplástico)-sólido (photocatalizador) fue mucho mayor que en la fase líquida. Los autores argumentaron que esto se debe a que hay menos posibilidades de que los radicales hidroxilo y los huecos reaccionen con los MPLs en la fase líquida, es decir, en una solución acuosa el contacto cercano entre photocatalizador y microplástico es complicado, lo que hace más lento el ataque de las especies reactivas, mientras que en la interfaz sólido-sólido la superficie expuesta es mayor gracias al contacto

directo, facilitando la separación de carga y mejorando la eficiencia de degradación.²¹ Siendo la fotocatálisis un fenómeno superficial, la adsorción de H₂O y O₂ disueltos en el medio, sobre la superficie del semiconductor es vital para la generación de radicales activos, ventaja que presentan los medios acuosos. La revisión bibliográfica de esta Tesis se centró en los estudios realizados en medios acuosos (ver **Tabla 1**), ya que se tiene el interés de apegarse lo más posible a la realidad, que los cuerpos de agua son y han sido los más afectados por la contaminación microplástica.

2.2 La fotocatálisis en la degradación de microplásticos

Cada semiconductor posee una energía de banda prohibida específica con la cual se pueden promover los electrones del nivel HOMO al LUMO, y se cree que cuanto más estrecha sea la brecha de banda del fotocatalizador mayor será el número de pares e⁻/h⁺ generados,¹⁹ en ese sentido, los semiconductores pueden ser clasificados en dos grupos: 1) aquellos activados por luz UV; como el TiO₂, ZnO, SiO₂, Al₂O₃, y 2) aquellos que pueden ser activados en el rango de luz UV-Vis; como el WO₃, CeO₂, Fe₂O₃, Bi₂O₃, BiVO₄, CdS, debido a su baja energía de banda prohibida (por nombrar algunos de ellos en ambos grupos). Cabe mencionar que, el poder activarlos mediante luz visible no está directamente relacionado con una mejor actividad fotocatalítica, ya que algunos materiales presentan un alto grado de recombinación del par electrón-hueco, y, por lo tanto, su inactividad en la foto-generación de especies oxidantes.¹⁸ Algunos óxidos metálicos de banda prohibida ancha adecuados, como el dióxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO) y MXene/Zn_xCd_{1-x}S, han sido utilizados en la degradación de MPLs y NPLs de polietilenterftalato (PET),²² poliestireno (PS),^{3, 19, 21, 23} polipropileno (PP)¹⁵, alcohol polivinílico (PVA),²⁴ metacrilato de metilo (MMA)²⁴ y polietileno de baja densidad (LDPE),²⁵ en agua (ver **Tabla 1**).

Aunque la literatura es amplia en cuanto al empleo de fotocatalizadores para la degradación de microplásticos y otros contaminantes emergentes, la mayoría se utilizan en forma de polvos (*slurry*), o bien, sintetizados como películas añadidas a

los polímeros, haciendo complicada la recuperación y reutilización de los photocatalizadores. Una eficiente actividad photocatalítica también dependerá del sistema del reactor utilizado, se clasifican en dos configuraciones principalmente, los reactores pueden tener a los photocatalizadores en forma de polvos (en suspensión), o ser de lecho fijo, es decir, tener a los photocatalizadores inmovilizados. Aquellos en suspensión presentan la ventaja de una alta área de contacto con el solvente del medio, sin embargo, la principal limitación es la dificultad para separar las partículas del medio al final del tratamiento, por ello, se han estudiado alternativas para inmovilizar los photocatalizadores en diferentes soportes. La estructura jerárquica del sustrato photocatalítico, en cuanto a nivel de porosidad, morfología y composición se refiere, son determinantes a tomar en cuenta, pues afectan la carga, funcionalidad y recuperabilidad del photocatalizador, así como la transmisión de luz. Sin embargo, los métodos tradicionales de preparación de sustratos convencionales, como las plantillas de sacrificio, formación de espumas, plantillas de emulsión y apilamiento de partículas, producen estructuras de panal simples, con canales simplemente rectos, estos presentan variaciones periódicas en las direcciones X y Y, más no en el eje Z (3D), mostrando un bajo rendimiento photocatalítico al carecer de suficiente área superficial específica en múltiples escalas.²⁶ Por otro lado, el uso de biopolímeros ha demostrado ser una buena elección para la inmovilización de photocatalizadores,^{27, 28} y como mejor alternativa, a través de la tecnología de manufactura aditiva.²⁹

Tabla 1. Estado del arte de degradación de microplásticos en agua mediante fotocatálisis.

Fotocatalizador	MPLs/NPLs	Concentraciones	Fuente de luz	Tiempo	Resultados	Ref.
Polvo TiO ₂	PS (140, 300 y 525 nm)	TiO ₂ / suspensión PS (0.25 g /250 mL)	4 Lámparas UV-A (60 W/m ²)	4 h	14 % de reducción del tamaño. Incremento en índices carbonilo (>6), y peroxilo (>2)	[3]
TiO ₂ / espuma β-SiC	PS (140 y 525 nm)	Fotocatalizador / suspensión PS (4.5 g /600 mL)	4 Lámparas UV-A (110 W/m ²)	96 h	Pérdida de morfología y mineralización de TOC: 80 % y 68 %	[3]
ZnO sobre sustratos de fibra de vidrio	PP (154.8 ± 1.4 µm)	ZnO NRs / sustratos (60 mg /10 g) (PP / agua ultra pura) (70 mg /1 L)	Lámpara de W-halógeno (120 W (60 mW/cm ²))	456 h	Subproductos no tóxicos, índice de carbonilo (>40), reducción del volumen de las partículas en un 65 %	[15]
Láminas de TiO ₂	PS (314.8 ± 34.8 nm)	PS / agua desionizada (0.9% (w/v) /50 mL)	Lámpara UV (0.021 mW/cm ²)	50 h	Turbidez: eliminación del 23.5 %, incremento del índice carbonilo (0.2755), 12.7 % de disminución de TOC	[19]
Polvo TiO ₂	PS (5 µm)	TiO ₂ / solución PS (0.05 g /100 mL)	Luz UV (λ: 254 nm)	12 h	44.6 %	[21]
Polvo MXene/Zn _x Cd _{1-x} S	PET	MXene/Zn _x Cd _{1-x} S / solución PET (0.1 mg /50 mL)	Lámpara Xe (>420 nm, 300 W)	16 h	Conversión a moléculas de glicolato, acetato y metanol	[22]
Polvo TiO ₂	PS (2 y 5 µm)	TiO ₂ (50 mg mL ⁻¹) Suspensión PS (0.2 wt%) H ₂ O ₂ (10 w/w%)	Lámpara UV (950 µWcm ⁻² , λ: 365 nm)	70 h	28 % y 7 % de reducción del diámetro. Morfologías irregulares, ásperas y porosas	[23]
Polvo TiO ₂	MMA	MMA / agua desmineralizada (430 µmol /1 L)	LED UV (λ: 365 nm, 0.8 W (56 W/m ²)	30 min	Total disminución de la absorbancia	[24]
Polvo TiO ₂	PVA	PVA / agua de mar y grifo (42.9 mg /1 L)	UV LED (λ: 365 nm, 0.8 W (56 W/m ²)	7 h	Total disminución de la absorbancia en agua de mar y sin cambios en la absorbancia en agua de grifo	[24]
ZnO sobre sustratos de vidrio	Película LDPE (1 x 1 cm x 50 µm)	Precursor ZnO (3, 10, 20 mM)	Lámpara halógena dicroica (50 W)	175 h	Aumento del 30% en los índices carbonilo y vinilo, pérdida de elasticidad, aumento de grietas y cavidades en la superficie	[25]

Hasta el momento, no se han encontrado mecanismos propuestos en cuanto a procesos de degradación fotocatalítica propiamente hacia microplásticos, sin

embargo, sí en cuanto a la fotodegradación de plásticos en presencia de aire (fotooxidación). En cuanto a la degradación photocatalítica de poliestireno, que es la parte medular de esta tesis, algunos autores sugieren que, el proceso de degradación puede iniciar a través de intermediarios de peróxido, dando lugar a la escisión de la cadena principal del poliestireno, hasta llegar a la formación de compuestos derivados de carbonilo,³⁰ ver **Figura 5**. Esta reacción fotoquímica inicia con la formación de un estado excitado electrónicamente, que se disocia en un radical poliestirilo y un radical fenilo (**ecuación 10**). Por otro lado, cuando el poliestireno es expuesto a radiación UV pueden ocurrir tanto reacciones de rompimiento de cadenas como entrecruzamiento.³¹ El radical poliestirilo puede reaccionar con el oxígeno del medio y dar lugar a la formación de radicales peróxidos (**ecuación 11**), intermediarios que conducirían a la formación de compuestos de carbonilo (**ecuación 12 y 13**).³²

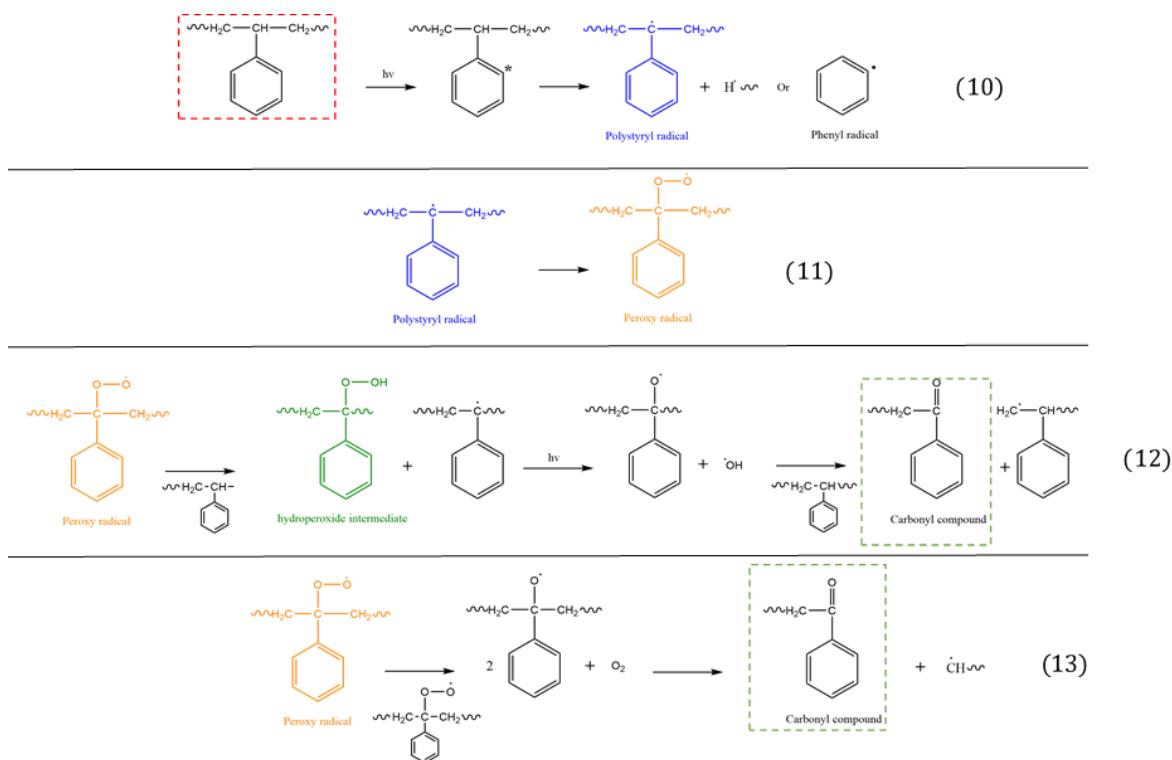


Figura 5. Rutas de la reacción de fotooxidación del poliestireno propuesta por diversos autores.

2.3 Impresión 3D

La manufactura aditiva (AM, *Additive Manufacturing*, por sus siglas en inglés) o impresión tridimensional (impresión 3D) es una herramienta rápida, versátil y de bajo costo para la preparación de materiales y sustratos fotocatalíticos, que permite conservar su actividad fotocatalítica tras su uso, y ofrece un factor de mejora en el rendimiento fotocatalítico, mediante el moldeado y optimización de estructuras multinivel deseables y geometrías ajustables complejas, a partir de modelos digitales. Gracias a un software que controla un programa de impresión, los materiales son apilados con precisión micrométrica capa por capa con un diseño fino a través de una ruta definida, facilitando la obtención de estructuras con alta área superficial específica si se logran obtener materiales de alta porosidad, lo cual mejora la tasa de difusión de las especies reactivas y sitios activos dentro de la estructura del poro. Los sustratos o plantillas generalmente son suministrados con consumibles de impresión de polímeros térmicamente estables, que pueden ser eliminados fácilmente mediante métodos como el sinterizado o la dilución en solventes orgánicos. Dependiendo la aplicación, es necesario eliminar y/o emplear un soporte para los semiconductores o no. No obstante, las geometrías y resoluciones espaciales permitidas pueden diferir en los distintos tipos de materiales.

Algunas técnicas de impresión 3D son: estereolitografía (SLA, *Stereolithography*, por sus siglas en inglés), fusión selectiva por láser (SLM, *Selective Laser Melting*, por sus siglas en inglés), escritura directa de tinta (DIW) y el modelado por deposición fundida (FDM, *Fused Deposition Modeling*, por sus siglas en inglés), Nannan Li. et. al.²⁶ publicaron una recopilación detallada de los distintos materiales fotocatalíticos y estructuras de sustrato para su impresión 3D, en la inmovilización de fotocatalizadores, así como sus efectos en el rendimiento, los alcances y limitaciones. Entre las técnicas mencionadas, la técnica DIW (ver **Figura 6**) destaca por su mayor versatilidad, al permitir la fabricación de estructuras catalíticas complejas que las vías tradicionales no son capaces de lograr, es apropiada para una amplia gama de materiales, como cerámicos, polímeros, aleaciones, e incluso

alimentos. DIW es un método basado en la extrusión de soluciones altamente viscosas, esta suspensión viscosa no newtoniana de fases líquida y sólida con ciertas propiedades reológicas imprime por capas mediante la boquilla de un brazo robótico para formar el material 3D conforme a modelos de diseño asistido por computadora (CAD, Computer Aided Design, por sus siglas en inglés). El material extruido se deposita sobre una plataforma de construcción gracias a un brazo robótico que se mueve en dirección X y Y, y cada capa depositada va construyendo el modelo 3D en dirección Z. Posteriormente, se lleva a cabo un tratamiento de desenlazamiento y sinterización para obtener una mayor densificación.³³ Se han investigado diferentes combinaciones de polímeros sintéticos y naturales con materiales inorgánicos para la fabricación de tintas y andamios porosos 3D para aplicaciones de ingeniería, y recientemente, el uso de biopolímeros renovables ha tenido un creciente interés, entre ellos se encuentra la celulosa.²⁹

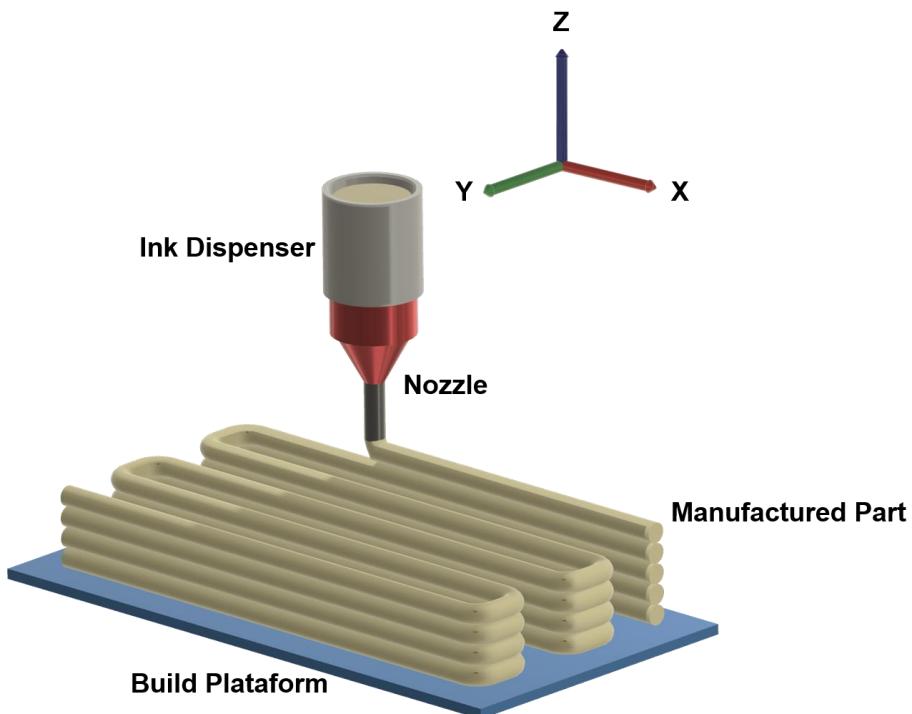


Figura 6. Impresión 3D mediante DIW.

2.4 Nanocelulosa y su aislamiento

La celulosa es un polímero natural (o biopolímero) abundante, perteneciente a los polisacáridos, que consiste en monómeros de D-glucosa cuya fórmula química ($C_6H_{10}O_5$)_n se repite mediante enlaces β (1 → 4) glucosídicos, donde n es el grado de polimerización que varía de 10000 a 15000 dependiendo el material de origen (ver **Figura 7**). Puede ser semicristalino o cristalino, generalmente de color blanco, inodoro, e insoluble en agua debido a los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares en medio de los grupos –OH de las cadenas vecinas de celulosa, sin embargo, tiene propiedad hidrofílica, y la más importante, gracias a la presencia de los grupos hidroxilo y éter. De esta manera, al utilizar agua como medio de reacción, la celulosa posee una excelente humectabilidad que acelera de manera eficiente la interacción entre el catalizador y los reactivos.

La celulosa puede extraerse de las paredes celulares de las plantas y células bacterianas,²⁸ y ha sido obtenida de las fibras de pulpa blanqueada de madera³⁴. En particular la celulosa nanofibrillada (NFC, Nano Fibrillated Cellulose, por sus siglas en inglés) derivada de biomasa de origen vegetal o microbiano ha ganado gran atención en el área de la química verde, su rentabilidad, reproducibilidad y biocompatibilidad la convierten en una potencial materia prima para la preparación de geles y para ser empleados como bio-tintas para su impresión 3D. Las NFC exhiben una alta área superficial, tamaño ($\geq 1 \mu\text{m}$ de longitud),³⁵ (ancho de la fibra: 5-20 nm) y buenas propiedades mecánicas y térmicas,²⁹ por ejemplo, su esfuerzo a la tensión (σ) se ha calculado entre 2 y 6 GPa, y una mejor estabilidad térmica (343 °C), en comparación con la celulosa per se.³⁶ Debido a su capacidad de adsorción, los geles a base de celulosa se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales para la adsorción de metales pesados y diferentes colorantes.^{28, 37} Si bien se han publicado varios estudios sobre materiales fotocatalíticos a base de celulosa, aún hay pocos estudios sobre el uso de la técnica de impresión 3D a base de nanocelulosa para su aplicación en procesos de fotocatálisis heterogénea. El proceso de liofilización es una ruta viable como post-procesamiento de la estructura

3D obtenida, lo cual permite mantener la forma impresa y la obtención de estructuras porosas, también conocidas como aerogeles.³⁸

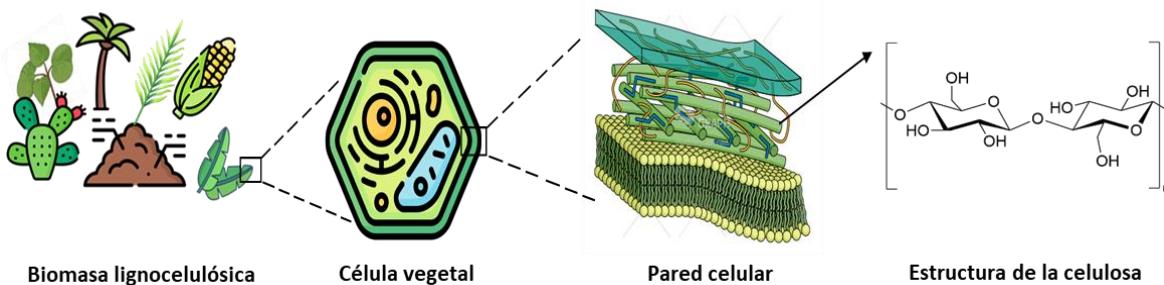


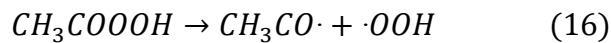
Figura 7. Celulosa contenida en plantas, y su fórmula estructural.

Existen diferentes polimorfos de la celulosa cristalina (I α , I β , II, III, IV), sin embargo, I α (estructura triclinica) y I β (estructura monoclinica) son las celulosas producidas naturalmente por organismos vivos, y ambas coexisten en varias proporciones dependiendo de la fuente de celulosa. La fase I α es predominante para algas y bacterias, mientras que la fase I β para plantas y tunicados. Estas son metaestables y pueden transformarse en celulosa II mediante tratamientos alcalinos hidrotermales.³⁹ El aislamiento de nanocelulosa generalmente consta de dos etapas principales. La primera, se centra en los tratamientos previos de las materias primas para obtener celulosa pura, aquí se busca eliminar parcial o totalmente los extractivos (monómeros, dímeros y polímeros de grasa, azúcar libre, taninos, resina, colofonia, flavonoides, terpenoides, terpenos, ceras, ácidos grasos, etc.), hemicelulosas y lignina de las materias primas, que rodean y envuelven a las microfibrillas de celulosa. La segunda etapa está enfocada en la transformación de celulosa a nanocelulosa, eliminando los dominios amorfos de la celulosa prístina para su producción como celulosa nanocrystalina (CNC, Cellulose Nano Crystalline, por sus siglas en inglés) o nanofibrillas de celulosa (CNFs, Cellulose Nano Fibrils, por sus siglas en inglés).³⁵ Consta de tratamientos alcalinos y blanqueadores seguidos de hidrólisis ácida. En la industria textil suele utilizarse el ácido peracético como agente blanqueador, y además del tratamiento alcalino, contribuye en la deslignificación de la biomasa lignocelulósica.⁴⁰ El ácido peracético se forma típicamente mediante la reacción entre ácido acético y peróxido de hidrógeno en

presencia de un catalizador ácido como el ácido sulfúrico o ácido fosfórico (**ecuación 14**):



El ácido peracético reacciona con la celulosa, oxidando los grupos hidroxilo (-OH) del C₆ presentes en las unidades de glucosa que forman la celulosa. El ácido peracético se descompone como se muestra en la **ecuación 15 y 16** durante el blanqueamiento, siendo el oxígeno reactivo [O] y el radical peroxilo [·OOH] los principales agentes oxidantes.^{40, 41} Esta reacción puede implicar la ruptura de enlaces glucosídicos y la formación de productos de oxidación, que pueden incluir aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y otros compuestos oxidados de la celulosa (**ecuación 17**):



En la hidrólisis ácida las regiones desordenadas amorfas distribuidas a lo largo de las fibrillas son propensas a la reacción hidrolítica, mientras que los dominios ordenados o cristalinos, presentan una mayor resistencia al proceso de hidrólisis, y generalmente permanecen intactos. Después de estas etapas, se puede requerir de tratamientos adicionales, como la eliminación de disolventes, neutralización, lavado, purificación, filtración, centrifugación, sonicación, diálisis, fraccionamiento, modificación de superficies, estabilización y secado (liofilización, secado por aspersión) para recuperar el producto final.⁴²

El presente trabajo se centra en el aislamiento de celulosa a partir de residuos nativos mexicanos de biomasa de nopal. El uso de pencas de nopal es económicamente adecuado para la producción a gran escala de nanocelulosa, se utiliza en la industria cosmética y farmacéutica por sus propiedades antioxidantes y antiinflamatorias, así como para el desarrollo de empaques amigables con el medio ambiente,⁴³ también funciona como impermeabilizante, desde la antigüedad se ha

utilizado como forraje para el ganado, para la purificación de agua, y para el control de la erosión o tierras áridas.⁴⁴

2.5 Impresión 3D de celulosa

La síntesis de andamios tridimensionales porosos a base de celulosa ha presentado un creciente interés científico en el área, al ser insoluble en agua, los hidrogeles de CNFs son coloides de gran interés para ser utilizados como bio-tintas imprimibles, y gracias a la manufactura aditiva se puede lograr una mejora sobre los métodos tradicionales como lo es “casting”. Concretamente, la técnica de impresión DIW requiere de ciertas propiedades reológicas necesarias en las tintas de hidrogeles para su exitosa impresión y evitar que su estructura colapse, algunas de ellas son: el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento, una baja viscosidad (<10 Pa·s) a típicas velocidades de corte (50 s^{-1}), una alta viscosidad (>1000 Pa·s) a bajas tasas de corte (0.01 s^{-1}), y un suficiente límite elástico tal que, se cuente con un líquido tixotrópico tipo gel ($G'>G''$). Koh J. et. al.⁴⁵ obtuvieron complejas estructuras tipo mallas de filtración impresas en 3D mediante DIW para la separación aceite/agua utilizando acetato de celulosa al 22 %w. Lei Li, L. et. al.⁴⁶ imprimieron andamios 3D de TiO_2 /quitina/celulosa con estructuras porosas ordenadas utilizando pulpa de celulosa ~68.5 %w, para la degradación fotocatalítica de azul de metileno (MB). Las suspensiones de nanocelulosa también forman geles a bajas concentraciones, Ajdary, R. et. al.⁴⁷ imprimieron con éxito tintas de CNFs derivadas de fibras de madera al 1.88 %w para la obtención de andamios y evaluaron la viabilidad y proliferación celular de mioblastos cardíacos. La liofilización de los impresos 3D permite obtener andamios dimensionalmente estables, pero, además, los hidrogeles de nanocelulosa, así como sus mezclas con otros biopolímeros como el alginato y heteropolisacáridos, requieren de un post-tratamiento de entrecruzamiento después de la impresión 3D de los andamios para evitar su disolución en agua. El entrecruzamiento permite mejorar la integridad y resistencia mecánica de los andamios fabricados, para así, cumplir con los fines de su aplicación deseada. Además, debido a la gran área superficial y la presencia de grupos hidroxilo en la celulosa, tiende a agregarse o auto asociarse, lo que supone

un desafío al trabajar con suspensiones de nanocelulosa. Lo anterior puede ser evitado mediante la modificación química, esto es, aumentando las cargas electrostáticas o mediante la funcionalización de la superficie, disminuyendo así, la tendencia a autoasociarse.⁴⁷

2.6 Óxido de Zinc (ZnO)

Un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la conductividad de los conductores y aislantes. También se puede definir como un material cuya brecha energética o banda prohibida (Band gap) está entre 0-4 eV para excitaciones electrónicas. Los semiconductores se comportan como aislantes a muy baja temperatura (cero absoluto), pero son capaces de conducir electricidad a temperatura ambiente en presencia de luz y, por lo tanto, funcionan como photocatalizadores.^{17, 48} Entre los diversos semiconductores, destaca el óxido de zinc (ZnO), es un material bien conocido por sus amplias áreas de aplicación como fotosensor,⁴⁹ agente antibacteriano,⁵⁰ en dispositivos fotovoltaicos,⁵¹ adsorbente y por supuesto, como photocatalizador.⁵² Se trata de un semiconductor en forma de polvo blanco, insoluble en agua, de bajo costo y alto potencial redox, con una banda prohibida situada en ~3.3 eV a temperatura ambiente, su fase termodinámicamente estable es la estructura monocristalina hexagonal tipo wurtzita, la cual le otorga una alta movilidad de electrones. También presenta la estructura cristalina blenda de Zinc y sal de roca. Gracias a su química de defectos adaptable tiene la facilidad de ser modificado para extender su aplicación hacia el rango de luz visible, y además, es posible hacerlo crecer en varios sustratos a bajas temperaturas (100 °C), pero aún más importante, es considerado como un material seguro por su bajo grado de toxicidad para la vida marina y humana.^{15, 48} El ZnO se encuentra en la naturaleza como el mineral zincita, pero se produce en mayor proporción de forma sintética. Respecto a su estructura cristalina, la wurtzita tiene una coordinación tetraédrica, típica del enlace covalente sp^3 , en donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas del tetraedro y viceversa (ver **Figura 8**). Sin embargo, el ZnO también presenta un carácter iónico que induce un incremento en la banda prohibida, más allá de lo que se esperaría del enlace covalente.⁴⁸ El ZnO es el

segundo photocatalizador más utilizado después del TiO₂ gracias a sus propiedades optoelectrónicas, catalíticas y fotoquímicas.

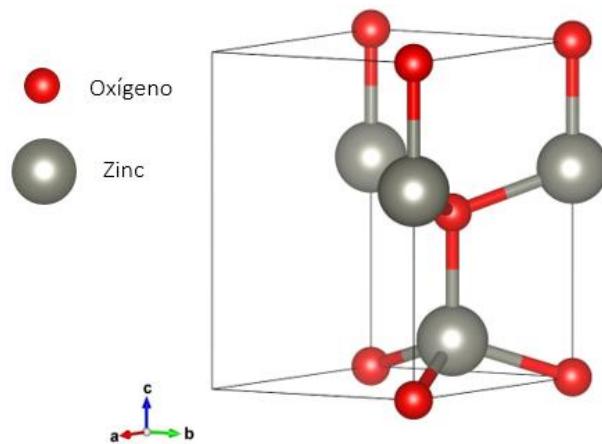


Figura 8. Estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita del ZnO.

Además, el ZnO ha demostrado que puede ser usado a altas temperaturas y potencias, y se ha reportado que soporta grandes campos eléctricos, y voltajes de ruptura más altos.⁴⁸ Entre la amplia gama de ventajas mencionadas, es que se ha elegido como material photocatalítico para el desarrollo de esta tesis.

El ZnO puede sintetizarse mediante métodos sencillos, rentables y escalables. Según el método de fabricación y las condiciones de reacción (ajustando parámetros como la concentración de los reactivos, la temperatura y el pH), se pueden obtener estructuras de ZnO de diversos tamaños en micro y nano escala con morfologías diversas (partículas esféricas, alambres, varillas, tubos, flores, placas, plaquetas, etc.).^{49, 52} Algunos de los métodos más utilizados son el crecimiento por baño químico,⁵³ crecimiento hidrotermal⁵⁴ y el método sol-gel.⁵⁵

2.7 Compositos ZnO/celulosa

Los materiales compuestos de óxido de zinc/celulosa han sido propuestos como materiales funcionales atractivos debido a que la celulosa puede servir como un bio-soporte efectivo para el crecimiento de ZnO, evitaría la agregación de partículas convirtiéndola una matriz prometedora.⁵⁶ En la **Tabla 2** se resumen algunos trabajos

reportados en la literatura sobre la síntesis de ZnO y matrices de celulosa, donde se destacan las morfologías y tamaños obtenidos, así como sus aplicaciones. Cabe destacar que la mayoría de los sistemas reportados utilizan materiales tipo fibrilar y, solo una minoría ha obtenido materiales 3D para su uso como soporte. Hasta la fecha no se han encontrado reportes sobre la obtención de diferentes morfologías de ZnO variando las condiciones de síntesis sobre bio-soportes de celulosa 3D impresos, ni estudios sobre el uso de celulosa proveniente de nopal para el crecimiento de ZnO.

Tabla 2. Estado del arte de materiales compuestos de ZnO/celulosa.

Métodos	Morfologías	Fuente de celulosa	Material obtenido	Aplicación	Referencia
Precipitación química <i>in-situ</i>	Flores	Fibra de pulpa de madera blanqueada (SBKPFs)	Papel de ZnO/CFG20	Fotocatalizador para tinte y contaminantes emergentes	[34]
Precipitación química “Solution casting”	Aglomerados de esferas	Carboximetilcelulosa (CMC) sódica	Películas	Hidrofobicidad Actividad antimicrobiana Citotoxicidad	[57]
Impresión 3D					
Hidrotermal	Tipo grano de arroz	Celulosa microcristalina (MCC) comercial	Aerogel híbrido de celulosa/ óxido de zinc	Degradación fotocatalítica	[58]
Precipitación química	Flores Escamas	SBKP	Nanocompuestos Ag-ZnO/celulosa	Actividad fotocatalítica: colorante	[59]
Precipitación Química	Esferas Hojas Flores	SBKP MCC comercial Celulosa nanofibrillada (NFC) Celulosa nanocristalina (CNC)	Compuesto de fibras de ZnO/celulosa	Actividad fotocatalítica: colorante	[60]
Mezcla física	Forma esférica	Celulosa derivada de aserrín Nanocrstales (CNC)	Nanocompuesto de CNC/ZnO	Remoción de tinte	[61]
Hidrotermal	Cuasi esférico Hojas Flores	CNC de celulosa de bambú	Nanocrstales ZnO/CNC híbridos	Antibacteriano Absorción de colorantes	[56]
Hidrotermal	Hojas Flores	MCC comercial	Nanocrstales CNC-ZnO híbridos	Antimicrobiano Estabilidad térmica Actividad fotocatalítica	[62]
Hidrotermal asistido por microondas Calcinación	Flores	MCC comercial	Compuestos de celulosa/ZnO y ZnO/C	Citotoxicidad celular Rendimiento fotocatalítico	[63]
“Solution casting”	Agregados de partículas	Celulosa comercial	Película delgada de celulosa/PVC/ZnO	Degradación fotocatalítica de colorantes	[64]
Solvothermal asistido por microondas	Partículas hexagonales con centros huecos	α -celulosa comercial	Partículas de Ag/ZnO sobre superficie de celulosa	Caracterización superficial	[65]

One-step coagulation	Agregados de forma irregular	Carbamato de celulosa: pulpa de borra de algodón	Películas de nanocomuestos de ZnO base celulosa	Actividad antibacteriana	[66]
Hidrotermal	Varillas	Paja de trigo	ZnO en aerogeles de celulosa	Caracterización	[67]
Hidrotermal	Rebanadas tipo racimos Cilindros Flores	MCC	ZnO en polvo	Actividad fotocatalítica: colorante	[68]
Proceso de siembra Precipitación química Calcinación	Varillas	Fibras de celulosa de madera (<i>Eucalyptus globulus</i>)	Fibras celulósicas recubiertas de ZnO	Caracterización estructural y óptica	[69]

2.8 Colector Parabólico Compuesto (CPC)

Una limitante en el desarrollo de photocatalizadores efectivos es la captación eficiente de la luz solar a una escala útil, para ello, el uso de concentradores solares brinda una solución.⁷⁰ Estos han sido clasificados en función del grado de concentración alcanzado, definido como la relación entre el área de superficie de captación y área del reactor, lo cual influye directamente en la temperatura del sistema.⁷¹ Los colectores parabólicos compuestos son reactores solares de baja concentración, que han sido implementados para investigaciones de procesos photocatalíticos,⁷⁰ debido a que la curvatura de su superficie reflectante puede aprovechar al máximo la radiación solar, concentrándola en un área más pequeña, lo que aumenta la intensidad de luz que incide en el photocatalizador. La radiación es reflejada hacia el foco de los espejos parabólicos a lo largo de los cuales se encuentran unos tubos receptores donde circulará el agua con los compuestos a degradar, presentando un factor absorbedor de ~10.5 soles.⁷¹

Los CPC (Compound Parabolic Collectors, por sus siglas en inglés) combinan las características de los concentradores parabólicos y sistemas estacionarios planos, conservan las propiedades de recolección de radiación estacionaria y difusa de los colectores de placa plana, y, además no requieren un sistema de seguimiento de luz, lo que reduce considerablemente el costo.⁷⁰ A medida que el sol se mueve, los rayos solares inciden en diferentes ángulos sobre el CPC, pero la geometría del colector sigue siendo eficiente para reflejar y concentrar la radiación en el punto

focal (ver **Figura 9**). Los CPC son relativamente simples en su diseño, y pueden ser escalables a nivel laboratorio como a nivel industrial.

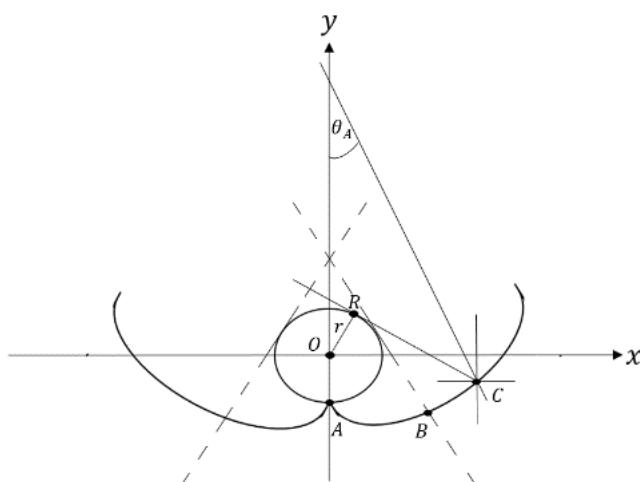


Figura 9. Esquema geométrico del colector parabólico compuesto, CPC.

2.9 Evaluación del uso de photocatalizadores en la degradación de MPLs

En la temática de degradación de microplásticos en el ambiente usando photocatalizadores, diversos autores han englobado algunos indicadores cualitativos y cuantitativos para evaluar su grado de degradación. Entre los métodos más utilizados se encuentran: *a) métodos destructivos*, basados en el peso molecular/concentración, como el análisis de carbono orgánico total (TOC, Total Organic Carbon, por sus siglas en inglés), pirólisis acoplada con cromatografía de gases/espectrometría de masas (py-GC/MS, Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry, por sus siglas en inglés); *b) métodos no destructivos*, basados en propiedades fisicoquímicas, como la espectrofotometría UV-Vis, espectroscopía vibracional, como el FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, por sus siglas en inglés) y Raman, y DLS (Dynamic Light Scattering, por sus siglas en inglés).^{3, 72} El análisis del peso molecular/concentración en función del tiempo de tratamiento photocatalítico permite monitorear cuantitativamente la eficiencia de degradación del contaminante, y las técnicas de FTIR y microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se han utilizado para

caracterizar cualitativamente la degradación photocatalítica de microplásticos en términos de cambios químicos y morfológicos. FTIR proporciona información importante, ya que la aparición y aumento del índice de ciertos grupos funcionales como el carbonilo y peroxilo en función del tiempo de irradiación se han asociado con la degradación de microplásticos, reflejando la eficiencia del photocatalizador.³ En función del método de ejecución de la fotorreacción, las técnicas de caracterización que se pueden implementar, ya que, como se mencionó previamente, se pueden tener los photocatalizadores en suspensión (slurry) o inmovilizados.

La impresión 3D ofrece la ventaja de poder obtener photocatalizadores soportados para su utilización en la degradación de MPLs en comparación con aquellos dispersos en suspensiones, pues se evita el paso de filtración de los polvos en la muestra acuosa previo al análisis del contaminante degradado, que de lo contrario contribuiría en una distorsión en el análisis debido a una posible filtración no selectiva entre partículas del contaminante y el polvo del photocatalizador. En cambio, al emplear photocatalizadores inmovilizados las suspensiones a analizar contendrán de forma directa las partículas de polímero y sus subproductos de la degradación sin las partículas del photocatalizador, permitiendo monitorear la degradación mediante espectrofotometría UV-Vis, py-GC/MS, análisis de TOC, etc., lo cual no es posible en suspensiones que contienen polvos de photocatalizador.

Aunado a lo anterior, pasar de los rangos micro a nano implica un gran desafío, ya que las técnicas analíticas basadas en peso molecular utilizadas para los microplásticos cuentan con sensibilidad insuficiente para los nanoplasticos, así como la baja sensibilidad en los límites de detección de la mayoría de las técnicas no destructivas basadas en tamaño de partículas. Debido a la muy baja concentración de las suspensiones, la naturaleza sólida no disuelta de los nanoplasticos, y la complejidad de la matriz del agua tras los procesos de oxidación, se genera una mezcla de partículas plásticas y subproductos orgánicos con diferentes grupos funcionales, que dificulta la utilización de estas técnicas para

evaluar la eficiencia fotocatalítica en nanoplásticos, y a su vez, determinar los mecanismos de degradación.³

3. Justificación y planteamiento del problema

Debido al creciente incremento de la presencia de microplásticos en los cuerpos de agua es necesario brindar estrategias tecnológicas para mitigar la presencia de estos contaminantes emergentes. Se plantea el uso de bio-soportes de celulosa impresos en 3D los cuales se obtienen aprovechando residuos lignocelulósicos para el crecimiento de fotocatalizadores. Mediante la versatilidad de la impresión 3D pueden generarse estructuras altamente porosas que beneficien la interacción del contaminante y la fuente de luz, permitiendo además acoplar los materiales a sistemas existentes. Debido a que no se han reportado trabajos en la literatura científica sobre el uso de bio-soportes celulósicos impresos en 3D para la degradación de microplásticos, se considera que este trabajo será un importante aporte científico en torno a estos desafíos.

4. Hipótesis

La aplicación de ZnO crecido en bio-soportes 3D impresos a base de nanocelulosa permitirá y facilitará la degradación fotocatalítica de MPLs de poliestireno suspendido en soluciones acuosas.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Desarrollar y optimizar el crecimiento de partículas de ZnO sobre bio-soportes impresos en 3D a base de nanocelulosa para la degradación de MPLs de poliestireno en agua.

5.2 Objetivos específicos

- Aislamiento celulosa de pencas de nopal y su uso para la obtención de geles de nanocelulosa que permitan el diseño de una bio-tinta imprimible por DIW.
- Imprimir bio-estructuras a base de nanocelulosa en 3D mediante el método DIW y su decoración vía síntesis *in situ* del fotocatalizador ZnO.
- Caracterización físicoquímica y morfológica de las estructuras fotoactivas 3D impresas.
- Evaluar la degradación fotocatalítica de MPLs de poliestireno bajo luz UV en un reactor CPC en modo batch y flujo continuo utilizando las partículas de ZnO obtenidas durante el proceso de decorado.
- Evaluar la degradación fotocatalítica de MPLs de poliestireno bajo luz solar en un reactor CPC en modo batch y flujo continuo.

6. Metodología

Mediante las facilidades brindadas por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) de la Subsede Monterrey, y en particular, la infraestructura del 3D-Lab, así como los diversos equipos de síntesis y caracterización de este Centro, se llevó a cabo la metodología para este trabajo.

6.1 Materiales

Las pencas de nopal fueron recolectadas en el “Rancho Los Jacales”, Apodaca, Nuevo León, México durante el mes de enero de 2023. Los pellets de poliestireno cristal de grado industrial fueron proporcionados amablemente por una industria de transformación de plásticos de la zona industrial de Apodaca. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95–98%), ácido acético (CH_3COOH , 99.7%), alginato de sodio (SA; sal sódica de ácido algínico), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%), acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), trietanolamina (TEA, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 99%), solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , 30%), hidróxido de sodio (NaOH , 98%), alcohol isopropílico (2-propanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.5%) y tetrahidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 99.9%), fueron proveídos por Sigma-Aldrich. Se utilizó agua desionizada en los experimentos (H_2O DI, 18.2 MΩ cm). Todos los reactivos se utilizaron sin ninguna purificación adicional.

6.2 Instrumentación y métodos de análisis

Se utilizó un desmembrador ultrasónico Fisher Scientific™ modelo FB705 para la obtención de los geles de CNFs. Los patrones de difracción de rayos X de los derivados de celulosa y ZnO se obtuvieron con un Difractómetro de Rayos X, modelo EMPYREAN Panalytical ($\text{Cu K}\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$) utilizando una geometría de Bragg-Brentano, $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. El análisis FT-IR se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer de 4000 a 400 cm^{-1} con 20 barridos y 4 cm^{-1} de resolución a temperatura ambiente. Las bio-tintas de CNFs se analizaron reológicamente usando

un reómetro oscilatorio ARES-G2 (TA Instruments) utilizando una geometría plato-plato de 40 mm y un gap (altura) de 55 μm , a temperatura controlada de 25 °C; el barrido de viscosidad en función de la velocidad de corte (reología estacionaria) se realizó en un intervalo de 0.001 a 1000 s^{-1} . El módulo elástico (G') y viscoso (G'') se determinaron por reología oscilatoria realizando un barrido esfuerzos de 0.1 a 10^4 Pa utilizando una amplitud constante de 1 Hz. Los bio-soportes 3D se imprimieron en una impresora mutifuncional HYREL Hydra 16AS.

Los diseños impresos fueron liofilizados en una liofilizadora FreeZone 1 LABCONCO. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en los microscopios electrónicos Jeol JSM-6010PLUS/LA y FEI Nova NanoSEM 200 para investigar la morfología del ZnO y la celulosa, además en algunas muestras, se utilizó el modo de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, por sus siglas en inglés) para el mapeo de análisis elemental, y se confirmó el contenido de Zn mediante espectrometría ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, por sus siglas en inglés) en el equipo iCAP 6500 DUO, marca Thermo Electron Corporation.

Las energías de enlace del ZnO crecido sobre los bio-soportes de nanocelulosa impresos en 3D se estudió mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, por sus siglas en inglés) en el equipo Escalab 250 Xi Thermo Scientific, utilizando el modo de alta resolución para C1s, O1s y Zn2p, fuente de Al, ($K\alpha = 1.486,68 \text{ eV}$, función de trabajo = 4.2 eV, spot size = 300 μm , tamaño de análisis = 0.1 eV, pass energy = 20.0 eV). El band gap se estimó a partir del espectro de reflectancia difusa (DRS, Diffuse Reflectance Spectroscopy, por sus siglas en inglés) convertido a datos de absorción según la función de Kubelka-Munk, correspondiente al ZnO, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-2600. Las distribuciones de peso molecular promedio en peso (M_w) y número (M_n) de las muestras de PS se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, Gel Permeation Chromatography, por sus siglas en inglés) en un cromatógrafo PL-GPC 220 de Agilent Technologies,

utilizando una columna PLgel 5 μ m MIXED-C. El índice de fluidez (MFI, Melt Flow Index, por sus siglas en inglés) de las muestras de PS se determinó en un Melt Flow Indexer LARYEE XNR-400D, a una temperatura de 200°C y 5 Kg de peso, las condiciones del ensayo se obtuvieron de la tabla X4.1 de la norma ASTM D1238. La distribución de tamaños de los MPLs de PS se visualizó mediante un estereoscopio SZX16 marca Olympus y un analizador de imágenes marca OLYMPUS stream version essentials. En los experimentos fotocatalíticos se utilizó una lámpara UV germicida G6 Wellness, y para el flujo tubular una bomba peristáltica Kamoer UIP CK15.

6.3 Aislamiento de nanofibrillas de celulosa (CNFs)

Con la finalidad de seleccionar la biomasa ideal para el presente trabajo, fibrillas de celulosa blanqueadas (CFs) de palma, nopal y maíz, fueron proporcionadas por el grupo de investigación para realizar un estudio de factibilidad para la fabricación de geles y bio-tintas, así, utilizando diferentes polisacáridos como moderadores reológicos, verificando la calidad de impresión 3D y realizando un estudio comparativo, se seleccionó la biomasa de nopal como derivado lignocelulósico para la realización del presente proyecto de investigación. La metodología para el aislamiento y blanqueamiento de celulosa de nopal, se realizó siguiendo el procedimiento reportado previamente en el grupo de trabajo usando pencas de agave por Hernández, E., et. al.³⁶ con algunas variaciones. Pencas de nopal fueron secadas al sol, posteriormente molidas en un procesador de alimentos Nutribullet™, secadas al sol, y tamizadas a un tamaño de partícula de 177 – 420 μ m (malla -40 +80). Se pesaron 70 g de fibras de biomasa de nopal malla -40+80, y se llevaron a cabo los siguientes tratamientos: (i) Tratamiento químico alcalino: utilizando NaOH 3% w/v a 70 °C durante 3 h en agitación magnética principalmente para remover la lignina y la hemicelulosa. A continuación, la fibra se lavó con agua desionizada utilizando un filtro de tela, con un total de 9 ciclos, agitando durante 1 h entre cada ciclo, hasta alcanzar un pH neutro ($pH \approx 7$). Por último, la fibra se secó en estufa de vacío durante 24 h a temperatura ambiente. (ii) Tratamiento de blanqueamiento: 10 g de la fibra tratada con álcali se sometió a un tratamiento suave con ácido

peracético (PAA) (36 mL de H₂O DI + 108 mL de ácido acético + 96 mL de H₂O₂ + 19.2 mL de H₂SO₄) a 70 °C durante 4 h, para alcanzar una máxima deslignificación. Posteriormente, por filtración se obtuvo la celulosa blanqueada, mediante papel de filtro Whatman de 70 mm de diámetro y tamaño de poro de 3 µm, y se lavó con agua desionizada en un total de 6 ciclos, agitando durante 1 h entre cada ciclo, hasta alcanzar un pH neutro (pH ≈ 7). Finalmente, el material fue congelado y liofilizado durante 24 h, obteniéndose así fibras de celulosa denominadas CFs blanqueadas. Cabe destacar que el tratamiento con PAA permite la desfibrilación de la celulosa al eliminar lignina y hemicelulosa residuales, así como la oxidación con grupos ácido carboxílico –COOH, funcionalidad necesaria para la obtención de geles de nanocelulosa usando un homogeneizador ultrasónico. La importancia en la oxidación de la celulosa radica en que los grupos ácidos carboxílicos obtenidos por la oxidación del C₆ del anillo de la celulosa pueden favorecer la nucleación y crecimiento de las semillas de Zn²⁺ de forma más significativa que los grupos hidroxilo.⁷³ El contenido de grupos ácido carboxílico de los CFs blanqueadas se determinó por el método de titulación conductimétrica:⁷⁴ brevemente, se dispersó una muestra seca (50 mg) en 25 mL de solución de HCl (0.01 M), y se mezcló con agitación magnética durante 30 min, la suspensión bien dispersa se tituló con incrementos conocidos de solución de NaOH (0.01 M) tomando lecturas de la conductividad en dichos intervalos.

6.4 Formulación de geles (bio-tintas) de nanocelulosa de nopal

Geles de CNFs:

Se mezclaron 0.3 g de celulosa blanqueada (CFs) + 10 g de agua desionizada en un vial de vidrio, seguido de dispersión en un homogeneizador ultrasónico con amplitud al 50%, durante 10 ciclos de 1 min cada ciclo. Con este tratamiento mecánico se obtiene un gel de nanofibrillas de celulosa (CNFs). El proceso se complementó con agitación tipo vórtex y baño ultrasónico. Posteriormente, se añadieron 0.3 g de alginato de sodio (SA), finalizando con agitación y calentamiento en baño maría a 60 °C, hasta lograr una consistencia homogénea.

Geles de CNFs con precursor de Zinc (geles de CNFs/precursor Zn):

Se mezclaron 0.3 g de celulosa de nopal + 9 g de agua desionizada en un vial de vidrio, seguido de dispersión en un homogeneizador ultrasónico con amplitud 50, durante 10 ciclos de 1 min cada ciclo. El proceso se complementó con agitación tipo vórtex y baño ultrasónico. Posteriormente, se añadió 1 g de solución de acetato de zinc 0.1 M, seguido de agitación vórtex, y finalmente se agregaron 0.3 g de alginato de sodio con agitación y calentamiento en baño maría a 60 °C, hasta lograr una consistencia homogénea. Las bio-tintas fueron analizadas reológicamente.

6.5 Impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa nopal

Las impresiones se realizaron en una impresora Hyrel Hydra 16AS (ver **Figura 10**), la cual es una impresora 3D multifuncional.

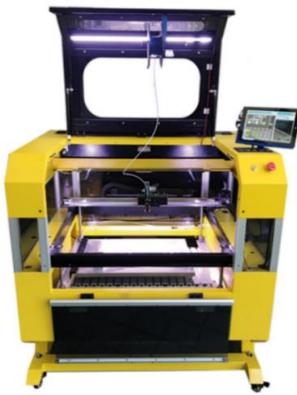


Figura 10. Impresora HYREL Hydra 16AS, del 3D Lab del CIMAVER-Subsede Monterrey.

Bio-soportes 3D de CNFs:

Se imprimieron mallas rectangulares (2×5 cm) a partir de geles de CNFs con 10, 12 y 15 capas, una densidad de relleno del 60 y 40%, taza de flujo de 0.650, utilizando agujas de 0.26 mm, a una velocidad de 8 mm/s, y a un ángulo de relleno de 45° y 90°. Los impresos fueron congelados y liofilizados durante 24 h.

Bio-soportes 3D de CNFs/precursor Zn:

Se imprimieron mallas rectangulares (3×7 cm) a partir de geles de CNFs/precursor Zn en 10, 11, 12, 13, 14, y 15 capas, con una densidad de relleno del 40 y 30%, taza de flujo de 0.650, utilizando puntas de 0.33 mm, a una velocidad de 8 mm/s, y

a un ángulo de relleno de 45°. Los impresos fueron congelados y liofilizados durante 24 h.

6.6 Entrecruzamiento con CaCl₂

Previo a los procesos de crecimiento *in situ* de ZnO, los impresos 3D se entrecruzaron sumergiéndolos en una solución CaCl₂ al 2 y 3%, durante 3 h en cajas Petri, y después fueron lavados con H₂O DI. El entrecruzamiento fue necesario para evitar que los modelos 3D impresos se deshicieran al estar en contacto con medio acuoso. Conservando la humedad propia de los lavados con H₂O DI, los bio-soportes rectangulares flexibles se ajustaron a una forma cilíndrica y se dejaron secar a temperatura ambiente para mantener su forma.

6.7 Crecimiento *in situ* de ZnO sobre bio-soportes de nanocelulosa impresos en 3D

Se realizaron un total de 10 rutas de decorado utilizando métodos de tratamiento hidrotermal, precipitación por baño químico, proceso de siembra y la combinación de los distintos métodos a diferentes condiciones de reacción en impresos 3D provenientes de las dos formulaciones de bio-tintas, una nombrada como “geles de CNFs” y otra como “geles de CNFs/precursor Zn”, (ver **Tabla 3**), siendo la última vía (conformada por dos procesos) la seleccionada para el crecimiento del ZnO, y la cual se sintetizó siguiendo como referente la metodología reportada por Goncalves, *et. al.*⁶⁹ pero con adecuaciones. A continuación, se detallan los 2 principales métodos de decorado de los bio-soportes impresos en 3D con ZnO:

El proceso I consistió en un método semilla mediante dos soluciones de 2-propanol, las cuales contenían, A: acetato de zinc dihidratado (0.014 M) en 115 mL, y B: hidróxido de sodio (0.001 M) en 50 mL. Ambas soluciones se mantuvieron en agitación y calentamiento a 50 °C, y posteriormente se enfriaron a 4 °C. Cada bio-soporte 3D impreso se sumergió en 50 mL de una solución resultante de la adición de 10 mL de B a 40 mL de A, en agitación vigorosa durante 15 min a temperatura ambiente, después, los impresos 3D se secaron

a 100 °C durante 5 min. Este proceso de inmersión y evaporación del solvente se repitió durante cinco veces consecutivas, para cada bio-soporte.

El proceso II consistió en el crecimiento de ZnO mediante baño químico utilizando un reactor de vidrio con chaqueta de calentamiento de 100 mL, a una temperatura de 90 °C durante 6 h. Las soluciones precursoras de Zn²⁺ se prepararon disolviendo sales de acetato de zinc dihidratado (0.1 M) en 80 mL de agua desionizada bajo agitación a temperatura ambiente, una vez disueltas las sales, se añadió gota a gota trietanolamina (TEA, 0.02 M), a un volumen 100 mL, considerando una solución precursora para cada impreso 3D, consecutivamente, se sumergieron dentro de la solución manteniendo su agitación. Una vez que el reactor alcanzó la temperatura indicada se transfirieron los componentes. Finalmente se añadieron 20 mL de NaOH (0.005 M) (adición rápida). Al finalizar la reacción, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y se le realizó tratamiento térmico al bio-soporte 3D decorado (100 °C). El bio-soporte 3D se lavó tres veces con agua DI para remover trazas remanentes, y se secó a temperatura ambiente. Estos se denominaron como “3D ZnO/CNFs”. El precipitado sobrante de ZnO en cada una de las síntesis se recuperó, se congeló, y se liofilizó para su posterior caracterización y empleo en pruebas de concepto de degradación fotocatalítica con ZnO particulado.

Tabla 3. Rutas de crecimiento *in situ* de ZnO en bio-soportes 3D impresos.

Crecimiento de ZnO en bio-soportes 3D de CNFs (2 × 5 cm)					
Ruta	Método	Condiciones	Reactivos	pH	Tratamiento térmico
1	Hidrotermal	100 °C, 4 h	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, (0.1 M) NH ₄ OH	7	-
2			Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O, (0.1 M) NH ₄ OH		150 °C 30 min
3	Baño químico	80 °C, 3 h	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O, (0.05 M) NH ₄ OH	9.5	120 °C 30 min
Crecimiento de ZnO en bio-soportes 3D de CNFs/Zn precursor (3 × 7 cm)					
4	Hidrotermal	120 °C, 6 h	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O, (0.1 M) NH ₄ OH	8.5	140 °C 30 min
5	Baño químico	80 °C, 3 h	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O, (0.1 M) NH ₄ OH	6	
6	Proceso semilla + Baño químico	90 °C, 6 h	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O (0.0035 M) 2-propanol	6.5	100 °C 1 h

			NaOH (0.02 M) Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (0.025 M) Trietanolamina (0.025 M)		
7	Ruta 5+1				
8	Ruta 5+4				140 °C 30 min
9	Ruta 5+9				100 °C 1 h
	Hidrotermal	100 °C, 6 h	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O, (0.1 M) NH ₄ OH	7	
10	Proceso semilla + Baño químico	90 °C, 6 h	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O (0.014 M) 2-propanol NaOH (0.001 M, 0.005 M) Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O (0.1 M) Triethanolamine (0.02 M)	6.5-7	

6.8 Caracterización de PS cristal y obtención de MPLs de PS

Para el análisis de FTIR y determinación de pesos moleculares por GPC del PS cristal, se disolvieron algunos pellets en THF, la solución resultante se transfirió a cajas Petri para la obtención de películas por solvent casting. Una vez secas, las películas de PS se rasparon hasta formar un polvo fino, el cual fue utilizado para mediciones en cromatografía de permeación en gel a una concentración de 1 mg/mL en THF y directamente analizados por ATR-FTIR. Con el objetivo de realizar un análisis comparativo, los pellets de PS también fueron analizados por ATR-FTIR. Adicionalmente para una caracterización física complementaria, se realizaron pruebas de índice de fluidez utilizando los pellets de PS cristal. Para la obtención de los MPLs de PS, se trituraron pellets de PS cristal en un procesador de alimentos Nutribullet™, y se les realizaron 4 ciclos de tamizado de 1 h para obtener un tamaño de partícula de 76 – 106 µm (malla -140+200). Los MPLs de PS fueron analizados por microscopía óptica.

6.9 Experimentos de degradación fotocatalítica de MPLs de PS

Los experimentos de degradación fotocatalítica se realizaron en modo de suspensión y modo soportado, para ambos, se utilizó un colector parabólico compuesto (CPC) acoplado a un reactor tubular de cuarzo y a una bomba peristáltica acoplada al flujo del contaminante desde un vaso en agitación. La eficiencia de degradación fue analizada mediante FTIR, peso molecular por GPC, y

cambios morfológicos de los MPLs mediante caracterización por SEM. Para el experimento en **modo de suspensión** se dispersó 1 g de MPLs de PS y 0.3 g de ZnO en polvo (obtenido de los procesos de crecimiento *in situ* de ZnO sobre los bio-soportes 3D), ambos en 0.2 L de agua desionizada, dentro de un reactor tubular a una velocidad de flujo de 2000 mL/min, y un área efectiva de 58.05 cm² expuesta a una lámpara UV (de 25 W, $\lambda=185/253.7$ nm) durante 160 h, manteniendo una irradiancia de ~15.4 W/m² a una distancia de 10 cm del reactor. Se tomaron muestras tanto de los polvos de MPLs de PS y ZnO a las 40, 80, 120, y 160 h, estas partículas se dejaron secar para el análisis por SEM, y posteriormente se disolvieron en THF para filtrar/separar el PS del ZnO, y continuar con su caracterización por FTIR y GPC. La **Figura 11 a** ilustra el diseño del montaje del experimento de degradación fotocatalítica en el reactor CPC bajo luz UV.

En el experimento en **modo soportado 3D ZnO/CNFs** se dispersó 1 g de MPLs de PS en 0.5 L de agua desionizada, dentro de un reactor tubular contenido dentro de sus paredes cuatro bio-soportes 3D decorados y en disposición cilíndrica (un total de 0.36 g de ZnO soportado), a una velocidad de flujo de 3000 mL/min, y un área efectiva de 169.65 cm² expuesta a la luz del sol, durante 86 h, manteniendo una irradiancia entre mínimas de 344.2 W/m² hasta máximas de 1497.5 W/m². Adicionalmente, y a la par, se realizó el experimento de fotólisis exponiendo al sol 0.5 g de MPLs de PS dispersos en 0.2 L de agua DI, el sistema se mantuvo en agitación. Se tomaron muestras de MPLs de PS a las 12, 42 y 86 h, para las respectivas caracterizaciones. En todos los experimentos la temperatura del ambiente estuvo oscilando entre 30-33 °C. La **Figura 11 b** ilustra el diseño del montaje del experimento de degradación fotocatalítica en el reactor CPC bajo luz solar.

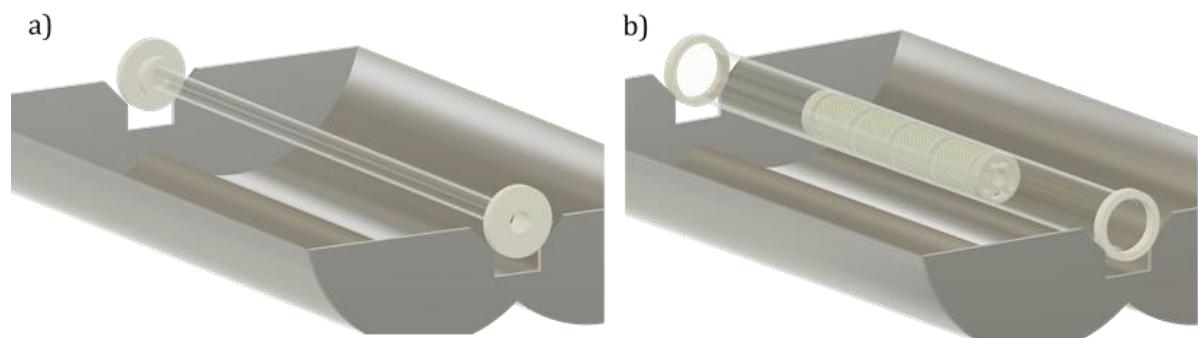


Figura 11. Diseños del montaje para experimentos de degradación fotocatalítica en reactor CPC: a) modo de suspensión, b) modo soportado (3D ZnO/CNFs).

7. Resultados y discusión

7.1 Aislamiento de celulosa (CFs)

En la **Figura 12** se muestran los espectros FTIR correspondientes a la biomasa de celulosa de nopal y después de los tratamientos químicos de NaOH y blanqueamiento. La biomasa de celulosa de nopal y la tratada con álcali de NaOH presentan un espectro de FTIR muy similar, mostrando vibraciones características de la estructura de la celulosa, y de la hemicelulosa y lignina. Se identificaron las vibraciones de estiramiento (3330 cm^{-1} y $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones de flexión (1370 cm^{-1} y 1424 cm^{-1}) de los grupos O–H y CH/CH₂, respectivamente. Las vibraciones de estiramiento C₁-O-C₆ y C-O asociadas con la estructura de las unidades de glucosa se observaron a 1027 cm^{-1} y 1056 cm^{-1} , respectivamente, mientras que las vibraciones centradas en 1155 y 896 cm^{-1} se asignaron a vibraciones de estiramiento y flexión de C₁-O-C₄ del enlace β -glucosídico entre unidades de glucosa. Para la celulosa blanqueada se identificó una fuerte vibración a 1731 cm^{-1} , la cual se atribuyó al grupo carbonilo (C=O) de los ácidos carboxílicos generados por el proceso de oxidación del alcohol primario del C₆ del anillo de glucosa durante la hidrólisis ácida con PAA. También, se observó una disminución en la vibración característica al doble enlace C=C del anillo aromático de la estructura de la lignina en 1616 cm^{-1} ,^{36,75–77} con lo cual se demuestra la deslignificación de la celulosa. El rendimiento en peso obtenido de las fibrillas de celulosa (CFs) fue del 25.7% y 30% en el tratamiento alcalino y el blanqueamiento, respectivamente.

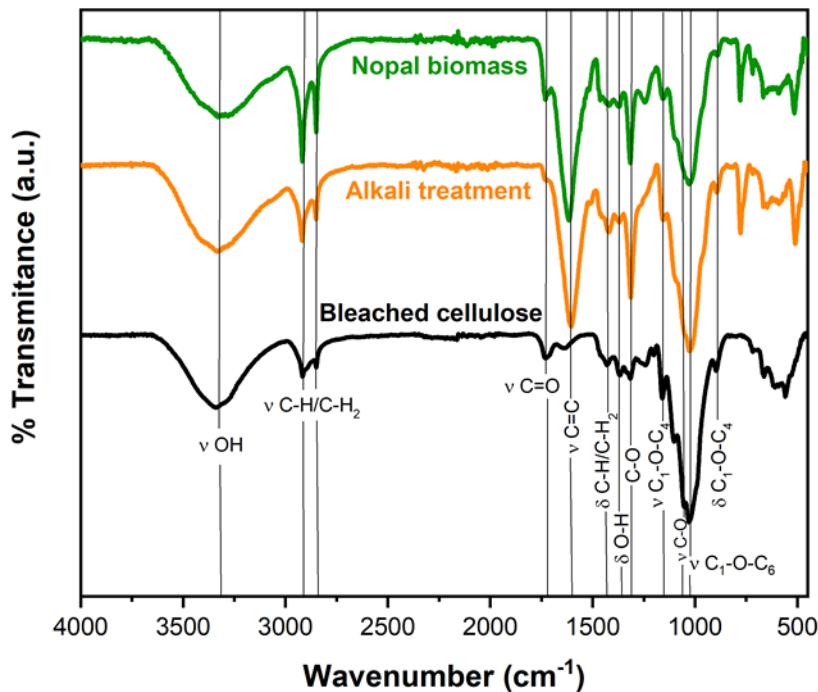


Figura 12. Espectros de FTIR del proceso químico de aislamiento de fibrillas de celulosa (CFs): de la biomasa de celulosa de nopal, del tratamiento alcalino con NaOH y del tratamiento de blanqueamiento.

Para determinar la cristalinidad de las CFs blanqueadas se utilizó difracción de rayos X (XRD). Se encontró un valor de intensidad máxima I_{200} a un ángulo de dispersión de $2\theta = 22^\circ$, y un valor mínimo I_{\min} entre $2\theta = 18^\circ$ y 19° , correspondiente a la celulosa tipo I_β , que es el polimorfo mayoritario en las plantas superiores. La **Figura 13** muestra el patrón de XRD de CFs, donde se identifican los picos de difracción en $2\theta = 14.92^\circ$, 15.63° , 22.32° y 34.74° correspondientes a los planos cristalográficos $(1\bar{1}0)$, (110) , (200) y (004) .^{78, 35} Cabe mencionar que el tratamiento químico alcalino con NaOH al 3% w/v permitió evitar una transformación de la celulosa tipo I a celulosa tipo II, la cual es menos cristalina. El índice de cristalinidad (I_c) se calculó utilizando el índice de cristalinidad de Segal,⁷⁸ que toma en cuenta las alturas de los picos de difracción, resultando un valor de 96.04 %, debido a las condiciones de blanqueamiento utilizadas en este trabajo se obtuvo un mayor I_c que en el caso de otras fibrillas de celulosa reportadas previamente en la literatura utilizando oxidación TEMPO y PAA (66.8, 64 % y 70.8 y 66 %).^{74, 79}

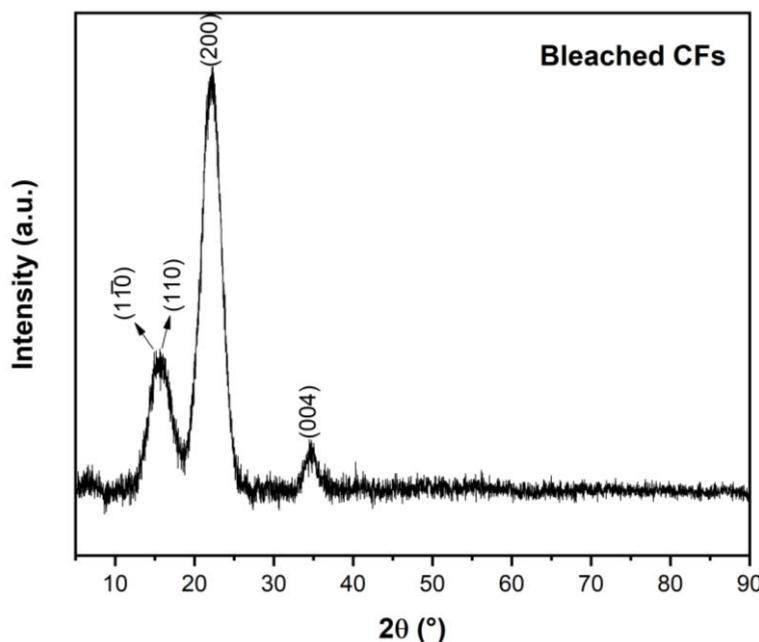


Figura 13. Patrón de difracción de rayos X de CFs.

El contenido de grupos ácido carboxilo ($\mu\text{mol/g}$) se calculó utilizando titulación conductimétrica y la **ecuación 18**.

$$\mu\text{mol COOH/g} = \frac{(v_2 - v_1) \times [C]}{m} \quad (18)$$

Donde v_1 y v_2 son los volúmenes (L) necesarios de NaOH para neutralizar el exceso de HCl y de ácido carboxílico, C es la concentración de NaOH (mol/L), y m es el peso (g) de la muestra seca de CFs.⁸⁰ La curva de valoración mostró la presencia de ácido fuerte, correspondiente al exceso de HCl, y de ácido débil, correspondiente al contenido de ácido carboxílico,⁸¹ (ver **Figura 14**). En este trabajo se llevó a cabo la oxidación de celulosa mediante tratamiento con ácido peracético (PAA), que a diferencia del método convencional de oxidación TEMPO es menos tóxico, más suave y menos costoso.⁷⁴ El contenido de grupos ácidos carboxílicos fue calculado en 500 $\mu\text{mol/g}$ utilizando tratamientos alcalino y de blanqueamiento más suaves y a menores temperaturas, de lo reportado en la literatura, mostrando valores que representan más del doble de lo reportado con tratamientos de PAA.^{74, 82}

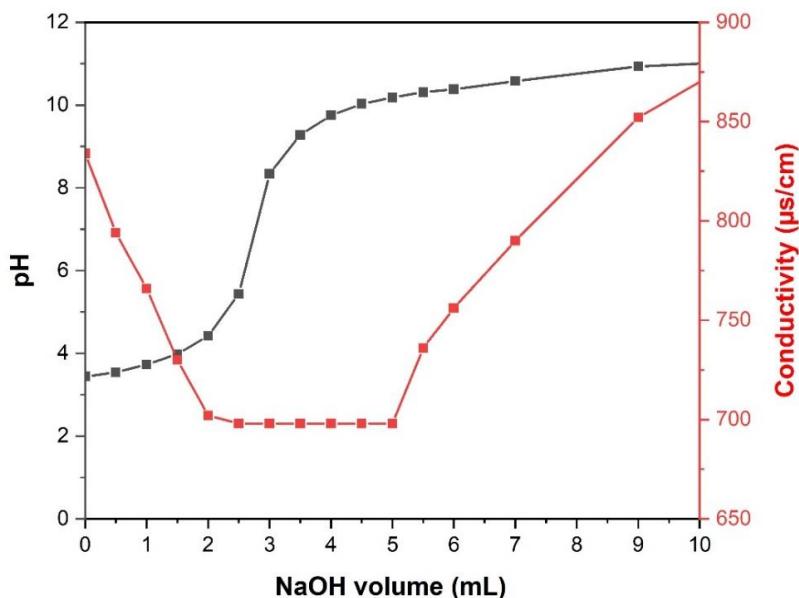


Figura 14. Curva de titulación conductimétrica en función del pH y de la conductividad de la suspensión de CFs en medio ácido de HCl.

7.2 Caracterización de geles de CNFs

Como se ha mencionado anteriormente, la obtención de geles a partir de CFs de nopal blanqueadas permitió la obtención de nanofibrillas de celulosa mediante tratamiento mecánico con un homogeneizador ultrasónico. Con la finalidad de analizar la morfología de las CNFs se realizó la caracterización por SEM. En la **Figura 15** se muestran las micrografías SEM y STEM correspondientes a las CFs de nopal blanqueadas y a los geles de CNFs liofilizados sin la adición del modificador reológico. Se puede observar en la **Figura 15 a** que el aislamiento químico de las CFs de nopal dio lugar a fibrillas en forma de pliegues con diámetros del orden de 0.5-2 μm . Los geles de CNFs, muestran de forma interesante la formación de nanohojas y nanofibrillas (ver **Figura 15 b** y **c**) donde se observa la formación de nanohojas por el despliegue o desenrollamiento de las fibrillas de celulosa, interesantemente el análisis de STEM permitió observar cómo las láminas están formadas por nanofibrillas entre 8-24 nm de ancho con longitudes variadas en el orden de micras (ver **Figuras 15 d-f**).

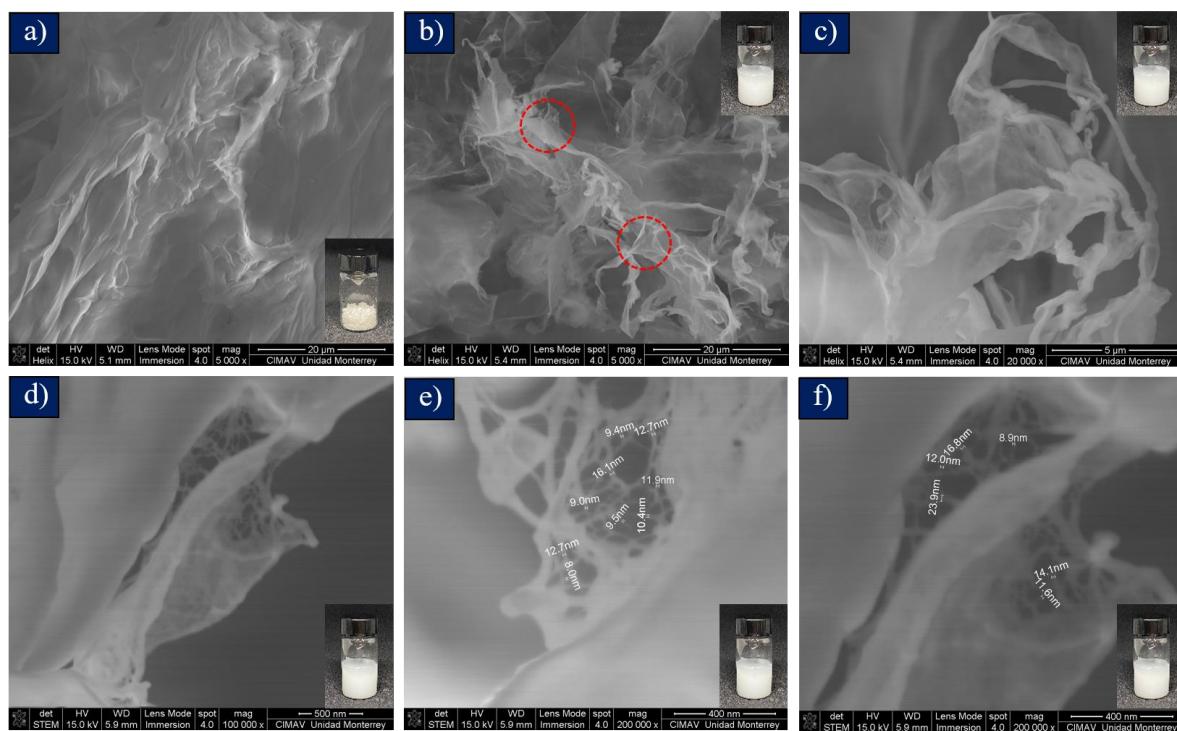


Figura 15. Micrografías SEM y STEM correspondientes a: a) CFs de nopal; b, c) CNFs que muestran el fenómeno de desenrollamiento de fibrillas para formar nanohojas; d-f) CNFs a diferentes magnificaciones.

Los geles de CNFs fueron analizados reológicamente con la finalidad de confirmar su capacidad de impresión, y para conocer los fenómenos viscoelásticos que rigen a la bio-tinta. Cabe destacar que el diseño de la bio-tinta implicó variar algunas relaciones en peso entre las soluciones de precursor de zinc y el agua utilizadas durante la preparación de los geles de CNFs, resultando en algunas bio-tintas con grumos difíciles de eliminar. La formulación que permitió obtener una bio-tinta viable para impresión fue una relación 9:1 w/w solución del precursor y agua, manteniendo constante 0.3 g de CFs y 0.3 g de alginato de sodio como modificador reológico. En la **Figura 16 a** se presenta la gráfica de viscosidad aparente (η) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) evidenciando un comportamiento pseudoplástico de adelgazamiento al corte (shear thinning) al incrementar la velocidad de corte, demostrando que el gel se deforma irreversiblemente ante el esfuerzo aplicado. Este fenómeno es bien conocido para geles, bio-tintas e hidrocoloides causado por el desenredamiento y orientación de las cadenas poliméricas al estar sometidas al

flujo de corte.⁸³ También se estudiaron las propiedades viscoelásticas del gel mediante ensayos oscilatorios dando seguimiento al módulo elástico o de almacenamiento G' y al módulo viscoso o de pérdida G'' (ver **Figura 16 b**), se puede observar un régimen viscoelástico lineal (LVR, Linear Viscoelastic Region, por sus siglas en inglés), que se extiende hasta aproximadamente 4 Pa del esfuerzo oscilatorio, que está relacionado a fenómenos de no perturbación donde los módulos son independientes del esfuerzo oscilatorio aplicado. El comportamiento elástico domina sobre el viscoso, siendo $G' \gg G''$, y a medida que aumenta el esfuerzo oscilatorio, hay un rompimiento de la estructura interna de las macrocadenas produciendo una deformación irreversible hasta alcanzar un punto crítico denominado como punto de gel (donde $G'=G''$), el cual es precedido por un esfuerzo de cedencia notorio. El punto de gel fue calculado a un módulo de 483.97 Pa bajo un esfuerzo oscilatorio de 64.25 Pa, destacando que en ese punto se presenta la transición sólido-líquido que permite que la bio-tinta pueda ser extruida a través de la boquilla de impresión y que una vez extruida (y retirado el esfuerzo aplicado) pueda recuperar su comportamiento viscoelástico de sólido que permite la construcción y autosoporte de una capa sobre otra durante la impresión por DIW, lo que corrobora el comportamiento tixotrópico de la bio-tinta. Antes de ese punto la bio-tinta se comporta como un sólido viscoelástico, y después de ese punto como un líquido viscoelástico. A partir de allí, el comportamiento viscoso domina sobre el elástico $G' \ll G''$, haciendo que el gel fluya y se comporte como un líquido.^{84, 85}

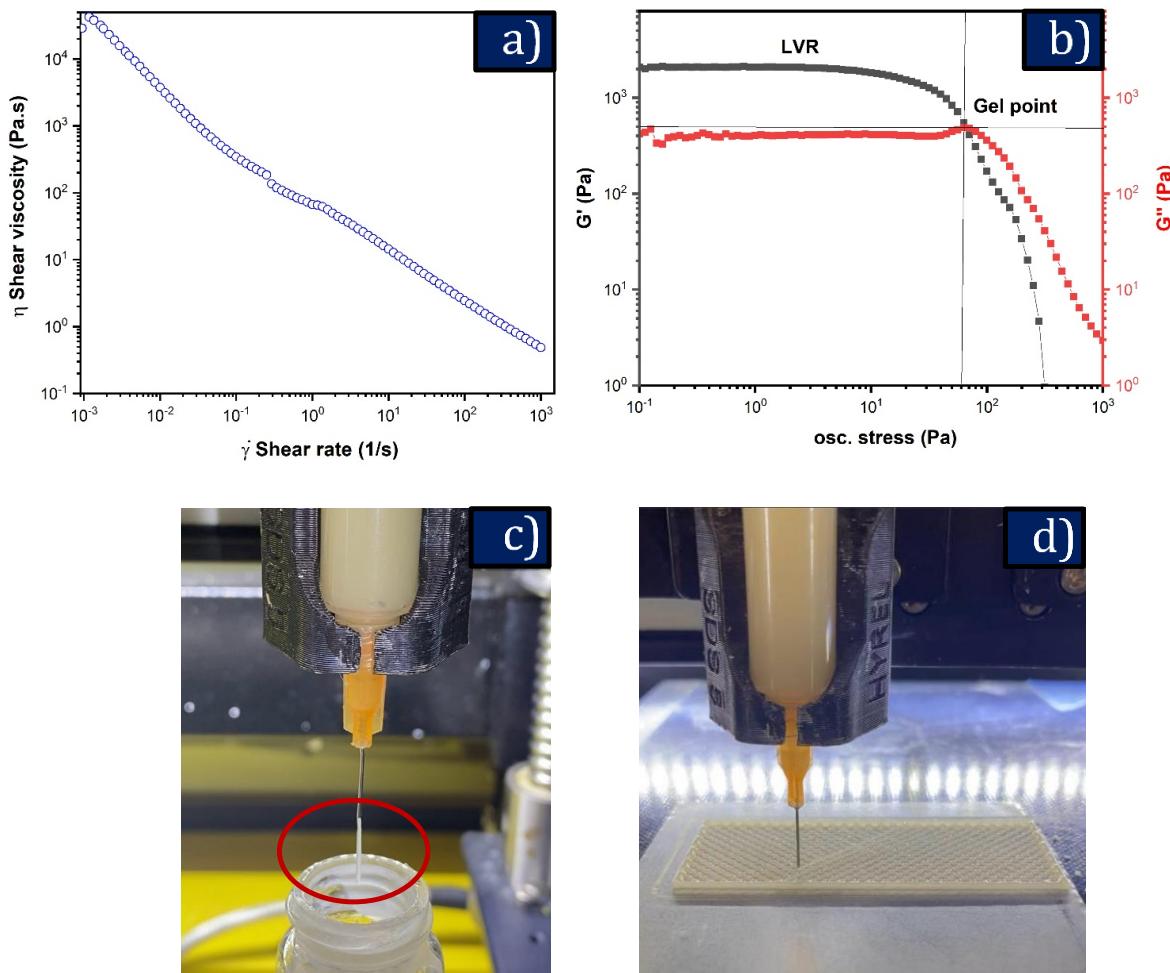


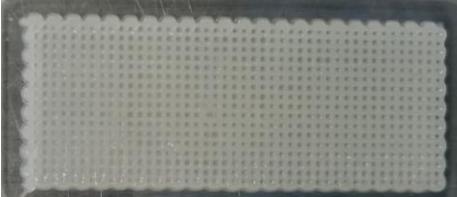
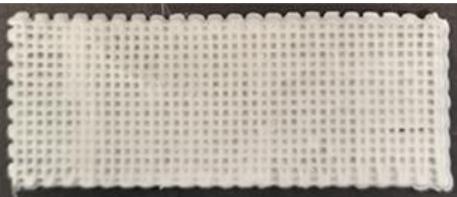
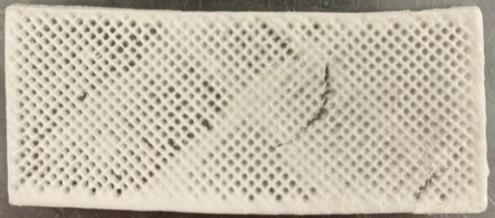
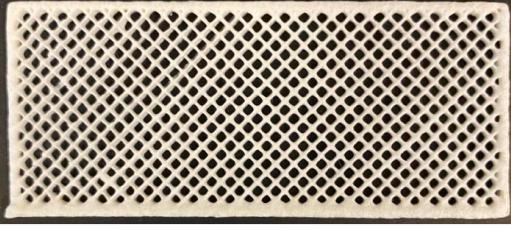
Figura 16. Reología y printabilidad de la bio-tinta de geles de nanocelulosa: a) Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte, b) Comportamiento viscoelástico: G' y G'' en función del esfuerzo oscilatorio a 1 Hz de esfuerzo constante, c) Prueba de capacidad de extrusión de la bio-tinta, d) Bio-soporte en proceso de impresión 3D por DIW.

7.3 Impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa de nopal

Se variaron diversos parámetros (consultar **Tabla 4**) para la obtención de bio-soportes 3D rectangulares, con el objetivo de generar mallas que fueran capaces de favorecer la interacción con la luz, mejorar la estabilidad del soporte e incrementar el área de contacto con los componentes a degradar. Se comenzó con un 60% de densidad de relleno, hasta finalmente reducirlo a la mitad, ya que un 30% permitía evitar defectos estéticos considerables durante la extrusión por burbujas de aire que posteriormente provocaban una extrusión excesiva del material, haciendo que se perdiera el patrón de mallado del bio-soporte 3D impreso.

Las dimensiones de las mallas iniciales para impresiones preliminares se fijaron en 2×5 cm y finalmente se establecieron en 3×7 cm debido a las dimensiones de los reactores tubulares a utilizarse en el CPC (con la finalidad de cubrir mayoritariamente el área efectiva de iluminación con radiación UV y solar) y por su utilización como materiales flexibles en sistemas acuosos, después del entrecruzamiento. Las bio-tintas de CNFs pudieron imprimirse en un amplio rango de capas sin colapsarse. Los bio-soportes 3D obtenidos se imprimieron entre 9 y 20 capas. Se observó que, al incrementar las capas de impresión, más resistentes a la manipulación eran los bio-soportes. Se utilizaron como sustratos de impresión vidrio y acero inoxidable, los cuales desempeñaron un papel importante durante el despegado de los bio-soportes una vez que fueron liofilizados, mostrando que los sustratos de impresión de acero fueron los más adecuados, al facilitar el desprendimiento de los bio-soportes sin dañarlos. Por otro lado, al cambiar el ángulo de llenado de 90° a 45° , y al imprimir una capa perimetral permitió conseguir bio-soportes más resistentes a la manipulación. Para optimizar la facilidad de extrusión del material, se seleccionaron boquillas de 0.33 mm como las más adecuadas. Por último, la tasa de flujo se mantuvo constante en 0.650 al igual que la velocidad de impresión en 8 mm/s. La tasa de flujo proporciona la cantidad de material expulsado por la boquilla de la impresora. Si el caudal es excesivamente alto a una velocidad de impresión constante, la impresora extruirá en exceso el material, lo que provoca una extrusión excesiva de la bio-tinta y provocará que el mallado final sea muy cerrado y poco definido.

Tabla 4. Parámetros de impresión 3D de bio-soportes de nanocelulosa de nopal: tamaños 2x5 cm impresos sin adición de precursor de Zn y 3x7 cm con adición de precursor de Zn.

Bio-soportes 3D de CNFs (2 x 5 cm)		
Parámetros	Recién impreso	Después de liofilización
Capas: 15 Densidad de relleno: 60% Taza de flujo: 0.650 Ángulo: 90° m: 0.0898 g Boquilla: 0.26 mm		
Capas: 10 Densidad de relleno: 40% Taza de flujo: 0.650 Ángulo: 90° m: 0.0521 g Boquilla: 0.26 mm	—	
Capas: 12 Densidad de relleno: 40% Taza de flujo: 0.650 Ángulo: 45° m: 0.0732 g Boquilla: 0.26 mm		
Bio-soportes 3D de CNFs/precursor Zn (3 x 7 cm)		
Capas: 13 Densidad de relleno: 40% Taza de flujo: 0.650 Ángulo: 45° m: 0.1388 g Boquilla: 0.33 mm	—	
Capas: 15 Densidad de relleno: 30% Taza de flujo: 0.650 Ángulo: 45° m: 0.1492 g Boquilla: 0.33 mm		

La formulación nombrada como CNFs/precursor Zn fue preparada con el fin de obtener bio-tintas imprimibles conteniendo partículas tipo semilla para favorecer el crecimiento de cristales de ZnO en síntesis posteriores, dichas partículas del precursor se confirmaron visiblemente con mapeo elemental por EDX mediante el análisis de SEM realizado (ver **Figura 17 b**). Así, se puede observar en la **Figura 17 b** proveniente de la imagen **a** de SEM la presencia de Zn, las cuales también fueron visualizadas en las micrografías de SEM presentadas en las **Figuras 17 c** y **d** (partículas encerradas en rojo).

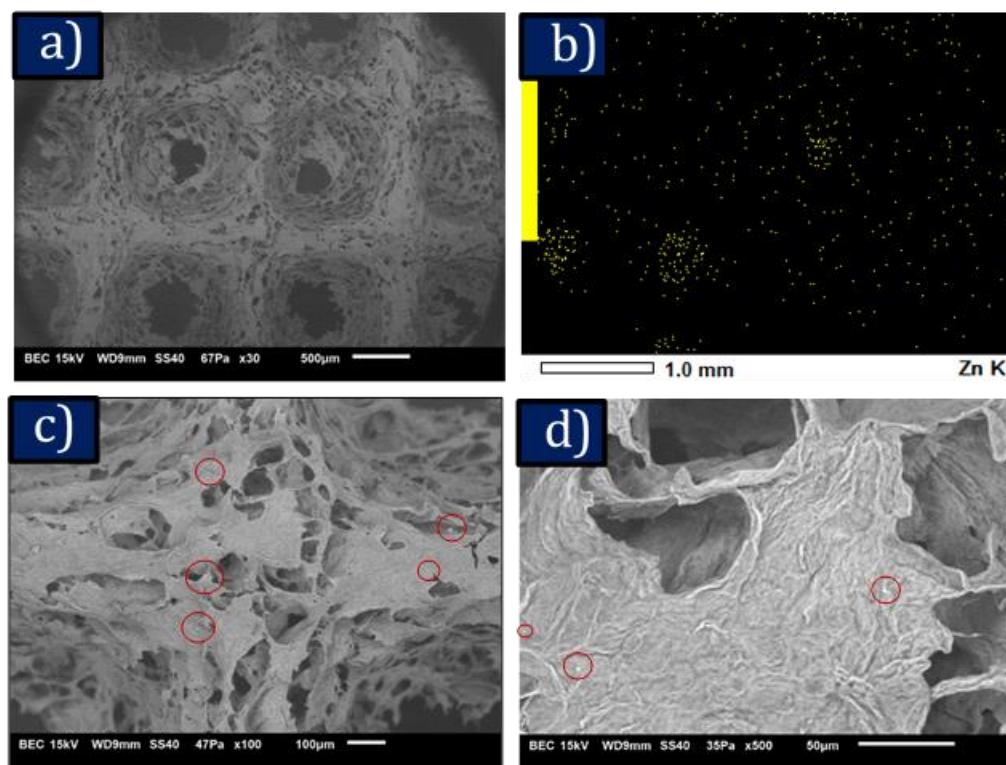


Figura 17. Micrografías de SEM de bio-soportes 3D de CNFs/precursor Zn al 40 % de densidad de relleno. a) imagen 30X de impreso 3D, b) respectivo mapeo EDX, c) y d) magnificación 100X y 500X de imagen proveniente de a), respectivamente.

Se obtuvo una mejor fidelidad de mallado usando 30% de densidad de relleno, en lugar de 40%. Esto es notorio comparando la **Figura 17 a** (40% de densidad de relleno) y la **Figura 18** (30% de densidad de relleno). Fue posible observar un mallado más definido y con menos poros cerrados, por lo tanto, se utilizó dicho parámetro en los consecutivos bio-soportes impresos en 3D.

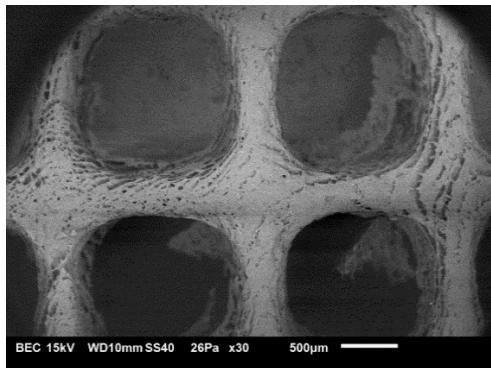


Figura 18. Micrografía de SEM de bio-soporte 3D de CNFs/precursor Zn, con una densidad de relleno del 30%. Imagen 30X.

7.4 Crecimiento *in situ* de ZnO en bio-soportes de nanocelulosa impresos en 3D

La **Figura 19** resume las condiciones de síntesis y muestra mediante imágenes de SEM los recubrimientos y morfologías de ZnO obtenidas sobre los bio-soportes impresos en 3D basados en hidrocoloides de nanocelulosa a partir de las formulaciones “geles de CNFs” y “geles de CNFs/precursor de Zn”. Inicialmente, los impresos se entrecruzaron con CaCl_2 al 2% conforme a lo sugerido en la literatura, pero se incrementó al 3%, para obtener impresos más resistentes, ya que, cuanto mayor es la concentración de CaCl_2 , mayor es la unión del enlace de entrecruzado de Ca^{2+} y el grupo carboxilato del alginato de sodio.⁸⁶ En general, el contenido de masa de ZnO se cuantificó por gravimetría a partir de la diferencia en peso de los bio-soportes impresos en 3D decorados antes y después del crecimiento de ZnO sobre su superficie.

Se observó que, al incrementar el número de capas impresas, los bio-soportes presentaban mayor resistencia, probando desde 10 hasta 20 capas de impresión, éstos últimos fueron los ideales y se establecieron 20 capas de impresión en las rutas 8-10. Como se observó en los experimentos preliminares, resumidos en la **Tabla 4**, al añadir un perímetro de impresión por cada capa mejoraba la resistencia a la manipulación por lo que a partir de la ruta 4 se estableció esta condición de

impresión. Las rutas 3, 5, 6 y 10 se realizaron siguiendo el procedimiento por baño químico y las rutas 1, 2, 4, 7, 8 y 9 siguiendo el proceso hidrotermal.

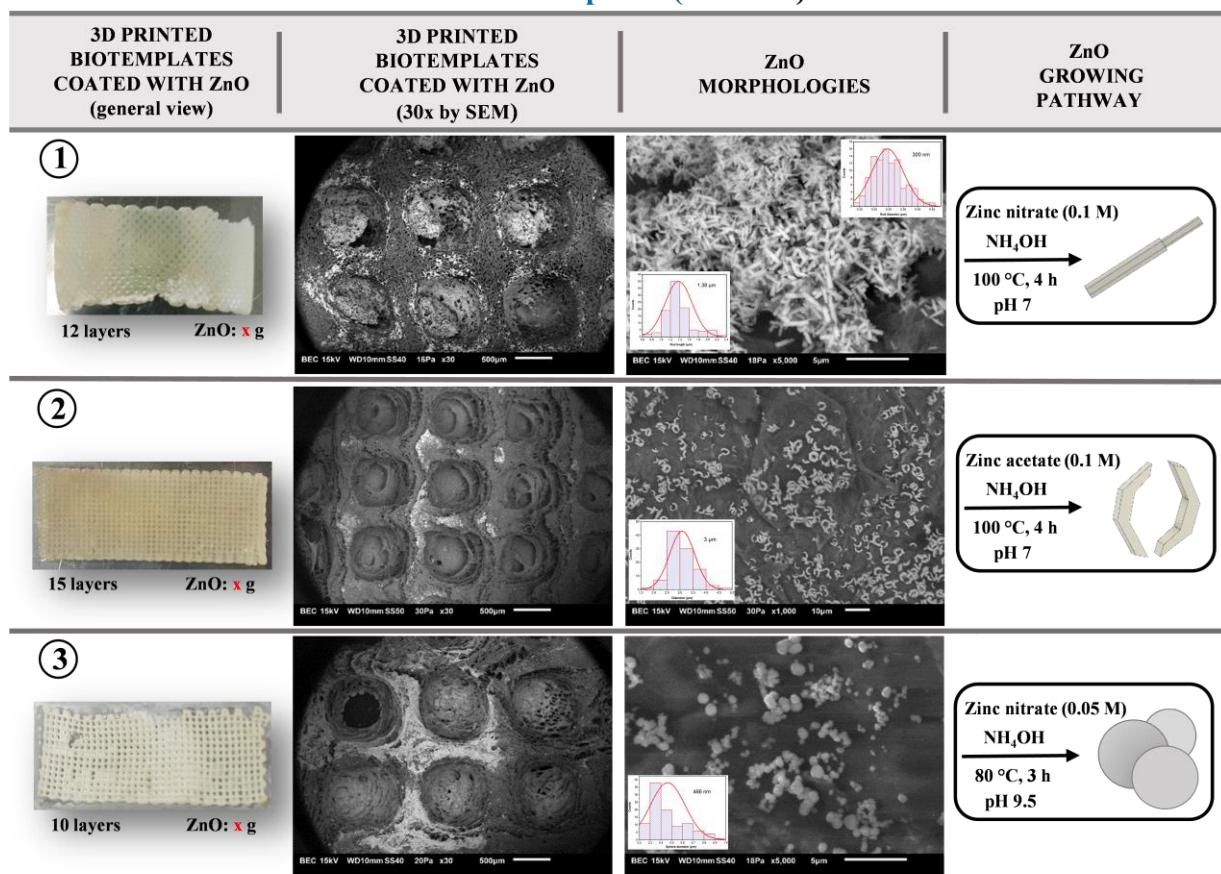
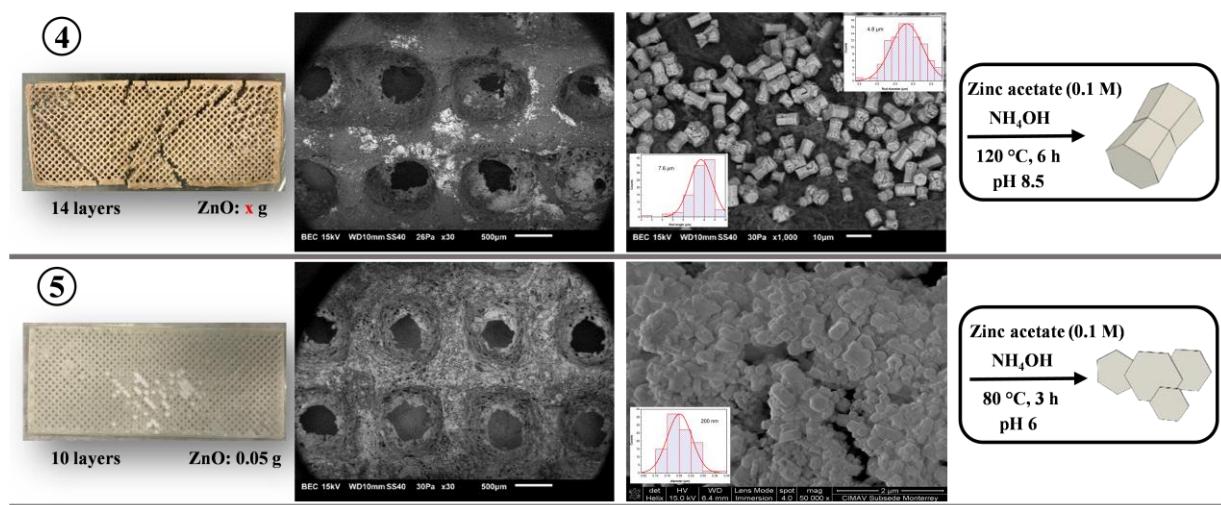
En cuanto a la coloración de los bio-soportes decorados con ZnO en las diferentes rutas utilizadas, se observó que de forma general los crecimientos con proceso hidrotermal dieron tonalidades cafés en los impresos 3D y las soluciones del medio, e incluso aun cuando tuvieran el perímetro de impresión los bio-soportes, estos se fracturaban y/o disolvían durante la síntesis, lo que puede ser atribuido a degradaciones de la celulosa y del alginato de sodio debido a la alta presión y temperatura al que son sometidos los impresos dentro del reactor de teflón, con lo cual, para esos casos, no se pudo cuantificar el contenido exacto de ZnO crecido mediante gravimetría, aun cuando los decorados cubrieran en totalidad la superficie (como sucedió en la ruta 7, 8 y 9). Por lo contrario, en las vías de baño químico, las soluciones y decorados resultaron en tonos blancos, conforme a la sal precursora de ZnO, implicando que no se produjo daños al material, a excepción de la ruta 3, donde la ausencia de perímetro por capa provocó fracturas al bio-soporte 3D durante la síntesis y agitación en el reactor de síntesis. Si bien, las síntesis involucrando baño químico garantizaban la integridad del material, fue necesario encontrar los parámetros y condiciones de reacción necesarios para lograr recubrimientos completos y con altos contenidos de ZnO en peso, sin dañar la matriz de celulosa.

Partiendo con los bio-soportes 3D de CNFs, la ruta 1 presentó morfologías tipo varilla con diámetros promedio de 300 nm y 1.38 μm de longitud, la ruta 2 presentó formas tipo bordes huecos hexagonales con un diámetro promedio de 3 μm , y la ruta 3 presentó formas esféricas de 466 nm de diámetro promedio. En estas 3 rutas, se observa una pobre decoración del bio-soporte impreso de CNFs, observándose muchos huecos o lugares vacíos en la superficie del biomaterial. El hecho de que el ZnO exhibe una buena polaridad hace que sea difícil dispersarlo uniformemente en materiales nanocelulósicos.⁸⁷ Con la finalidad de mejorar el nivel de decorado, a partir de la ruta 4 se utilizaron los bio-soportes 3D de CNFs/precursor Zn, en donde

la adición de Zn²⁺ en la formulación de la bio-tinta fungo como semilla, y con esto se pretende garantizar sitios de nucleación que favorezcan el crecimiento de ZnO en la superficie del bio-soporte. La ruta 4 mostró morfologías de ZnO tipo tuercas unidas, con un diámetro promedio de 4.8 µm y 7.6 µm de longitud, pero no hubo un recubrimiento homogéneo completo. En el caso de la ruta 5 las formas obtenidas fueron placas hexagonales aglomeradas de 200 nm de diámetro, lo cual es consistente con la literatura que indica que por el método de coprecipitación es normal esta agregación.⁸⁷ Aunque los parámetros empleados permitieron un recubrimiento homogéneo, la cantidad de ZnO soportado fue de 0.05 g. La ruta 6 mostró morfologías de ZnO ovaladas con longitudes promedio de 432 nm y 335 nm de ancho, el crecimiento se realizó en una media sección impresa en un bio-soporte de 9 capas, y sorprendentemente, mostró el recubrimiento más completo sin dañar la matriz, pero con un contenido en masa de 0.0173 g, con lo cual se continuó buscando mejorar la cantidad de ZnO soportado.

La ruta 7 mostró formas tipo tuercas de 1.23 µm de longitud y 1.2 µm de diámetro, aparentemente no se produjo fracturas en la matriz de celulosa, pero el color marrón/amarillo en la solución y el bio-soporte 3D implicaba una posible pérdida de material orgánico, entonces, el contenido de 0.1108 g de ZnO medido podría ser erróneo. Se encontró que cuanto mayor era la temperatura y las horas en el proceso hidrotermal, mayor era el daño en la matriz de celulosa, incluso si se incrementaban las capas, como se muestra en la ruta 8 cuyas morfologías resultantes fueron del tipo cabeza de tornillo hexagonales en el rango de 800-900 nm de diámetro, obteniendo los materiales más fracturados, y contrariamente, los más recubiertos. Los vastos recubrimientos mostrados en esta ruta generaron interés en calcular el contenido de Zn en la muestra decorada del bio-soporte con 11 capas de impresión, empleando espectrometría ICP como alternativa, donde el resultado del análisis químico reportó un contenido de masa del 48.44 % correspondiente a Zn, a partir de las fracciones del bio-soporte 3D recuperado (0.094 g analizados).

La ruta 9 mostró partículas de ZnO con formas tipo escamas, y otras partículas de menor tamaño, que no crecieron lo suficiente para adoptar la forma, lo que implica que las condiciones subsecuentes necesitaban una temperatura más alta para lograr una morfología definida, como se siguió en la ruta 8. Finalmente, la ruta 10 exhibió formas tipo tuercas con un diámetro promedio de 1 μm y longitud de 0.72 μm , con 0.1319 g de ZnO soportado, siendo el contenido más alto obtenido. Esta ruta fue la elegida como el mejor recubrimiento y se seleccionó para la aplicación en las pruebas de degradación fotocatalítica de MPLs de PS, debido a la morfología de tuerca hexagonal bien definida, una superficie muy bien decorada evidenciada en su homogeneidad, una alta porosidad y buena integridad del bio-soporte 3D impreso después de ser sometido a los procesos de crecimiento de ZnO.

CNF biotemplates (2×5 cm)**CNF/ZnO precursor biotemplates (3×7 cm)**

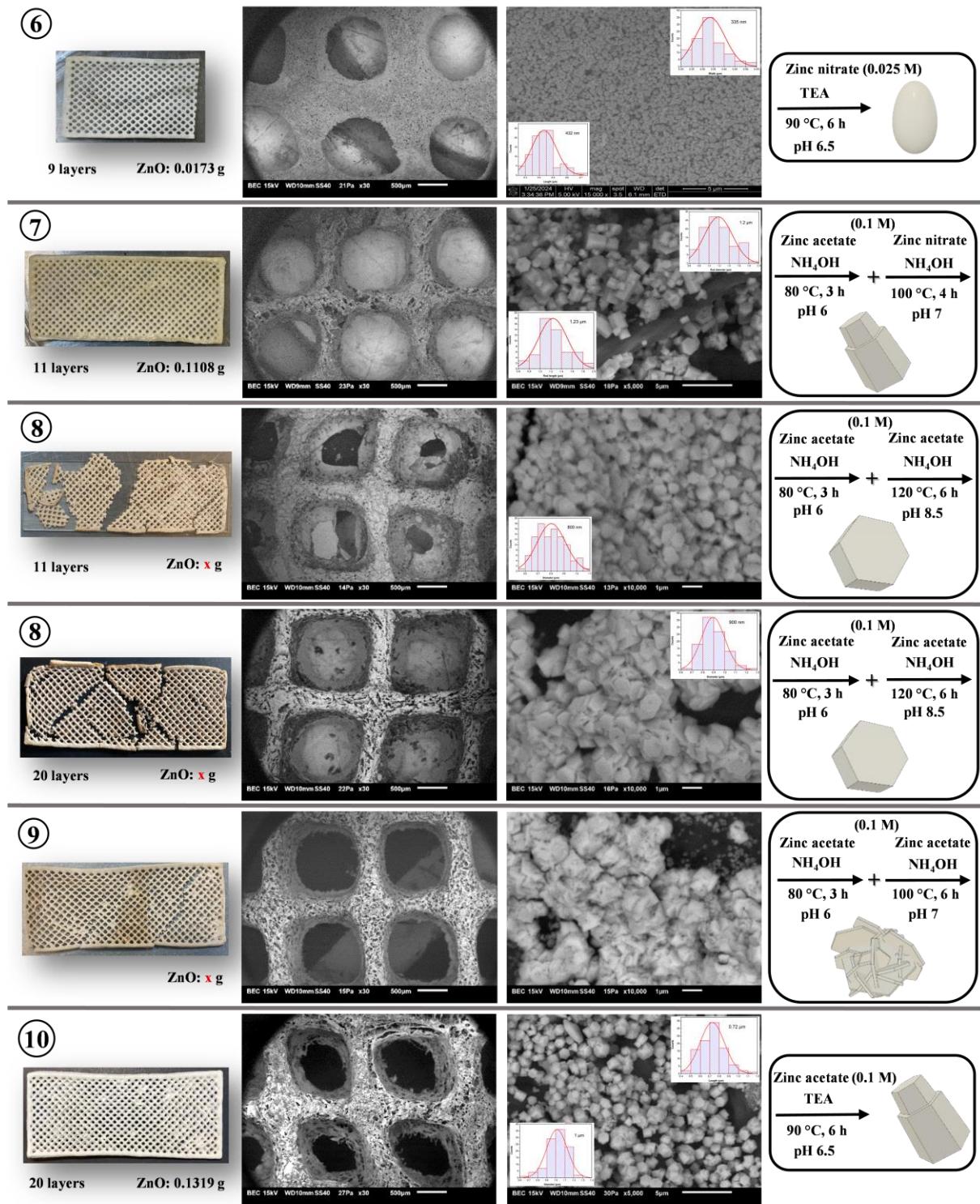


Figura 19. Condiciones de síntesis, caracterización por SEM del crecimiento *in situ* de ZnO en bio-soportes impresos 3D de nanocelulosa y representación esquemática de las morfologías obtenidas en función de las rutas de síntesis.

Adicionalmente, la caracterización por mapeo de análisis elemental EDX (**Figura 20**) del decorado de la ruta 10 expone la distribución elemental de Zn, a comparación del bio-soporte 3D CNFs/precursor Zn (sin decorar), así, el %masa pasó de 9.57 % a 83 %, y el %atómico pasó de 2.18 % a 51.18 %, por lo cual se confirma que el método de utilizar en la bio-tinta semillas de precursor mejoró el contenido de ZnO soportado.

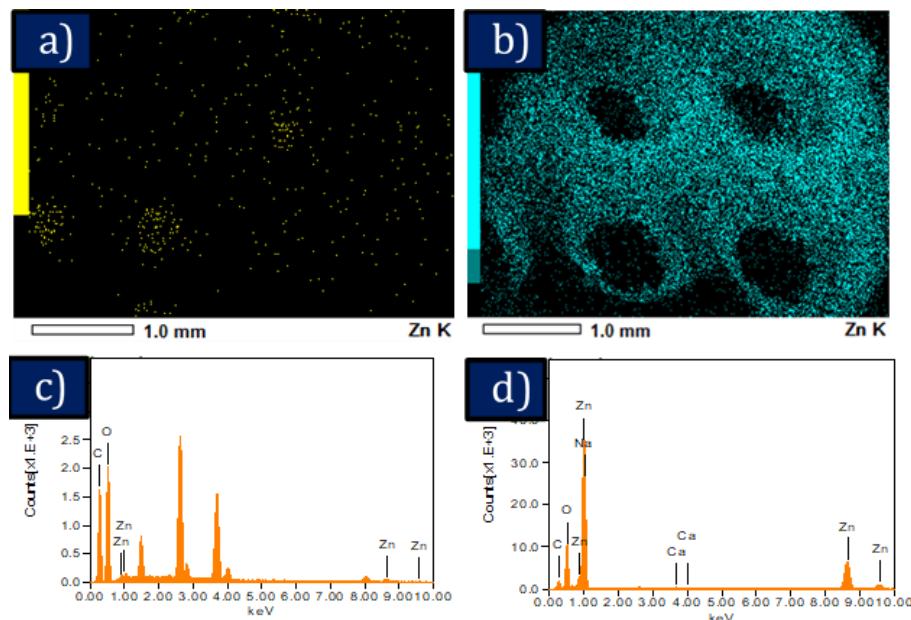
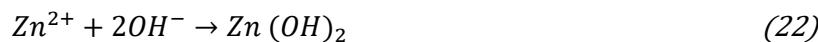
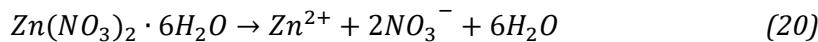
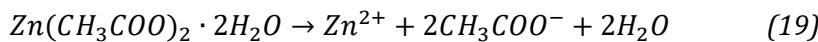
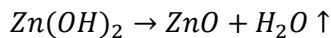
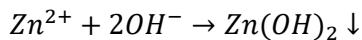
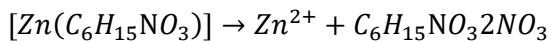
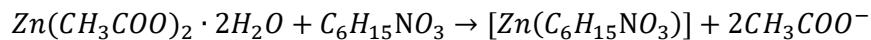


Figura 20. Mapeo elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX): a) bio-soporte 3D CNFs/precursor Zn, b) bio-soporte 3D ZnO/CNFs mediante ruta de crecimiento 10, c)-d) conteo elemental del impreso sin decorar, y decorado, respectivamente.

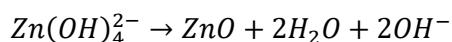
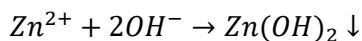
A continuación, se discute con mayor profundidad los mecanismos inherentes a ello. El grupo COO⁻ en la superficie de la celulosa interacciona electrostáticamente con el Zn²⁺.⁵⁶ La adición de acetato de zinc 0.1 M a la formulación de la bio-tinta permitió la coordinación con los grupos hidroxilo y carboxilato de la celulosa, y al añadir NH₄OH, propició la unión de Zn²⁺ con los OH⁻ en el medio, para formar Zn(OH)₂, y así, sucesivamente la precipitación a ZnO. A continuación, se resumen algunas de las reacciones involucradas durante el tratamiento hidrotermal y precipitación por baño químico:



En medio acuoso el nitrato de zinc hexahidratado, y acetato de zinc dihidratado se disocian (**ecuación 19**) y (**ecuación 20**). Al introducir el hidróxido de amonio en la solución de nitrato, o acetato, debido a la atracción de Zn^{2+} y OH^- se forma un precipitado de Zn(OH)_2 (ver **ecuación 21** y **22**). A su vez, el hidróxido de amonio ofrece OH^- promoviendo O para ZnO , por último, la alta presión y temperatura de los reactores promovieron el crecimiento de ZnO (ver **ecuación 23**).⁸⁸ Con la finalidad de incrementar el contenido del fotocatalizador soportado se probaron otras condiciones de crecimiento. Las rutas 6 y 10 se realizaron mediante una síntesis de dos pasos, primero la nucleación de semillas de ZnO en los bio-soportes 3D, y después, el crecimiento de estructuras de ZnO mediante la hidrólisis controlada de complejos de amina- Zn^{2+} . Es ampliamente conocido que el ZnO tiene un plano polar (0001) y dos planos no polares $(2\bar{1}\bar{1}0)$ y $(01\bar{1}0)$, la morfología de varilla hexagonal toma lugar cuando el crecimiento a través del plano (0001) es mayor que en $(01\bar{1}0)$. El crecimiento 6 y 10 se realizó utilizando trietanolamina, la cual es una molécula polar que contiene tres grupos OH^- , que son adsorbidas en el plano polar (0001) así, es un agente acomplejante que se coordina con Zn^{2+} . Si la concentración de OH^- , es decir, TEA, es alta restringirá el crecimiento en la dirección del eje c, mientras que, crecerá en otras direcciones. Si la concentración es baja el crecimiento a través del eje c será mayor.⁸⁹ TEA actúa como una base débil al tener un único par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno, entonces, al reaccionar con el precursor de la sal de zinc, precipita ZnO fase wurtzita desde Zn(OH)_2 o Zn(OH)_4^{2-} en el medio acuoso siguiendo las posibles reacciones mostradas a continuación:



O:



El mecanismo general de interacción propuesto para el crecimiento *in situ* de ZnO en los bio-soportes nanocelulósicos se muestra en la **Figura 21**. Mediante la adición de grupos ácido carboxílico en la estructura de la celulosa a través del tratamiento de blanqueamiento, la celulosa oxidada forma acetatos en medio acuoso a partir de pH 5.5, y la adición de acetato de zinc a la bio-tinta después del tratamiento mecánico, proporcionó una interacción electrostática de Zn^{2+} con la superficie de la celulosa, y no afectó a la capacidad de impresión con el modificador reológico de alginato de sodio. Al mismo tiempo, los grupos $\text{COO}^- \text{Na}^+$ en el alginato de sodio desempeñaron un papel muy importante en el paso del entrecruzado, al sustituir los iones de sodio por iones de calcio. En el proceso de crecimiento *in situ*, la solución acuosa con, ya sea NH_4OH , NaOH o TEA proporcionan grupos OH^- en la pared de las nanofibrillas, y el Zn^{2+} forma una coordinación con la cadena de celulosa,⁹⁰ y posteriormente, los compuestos de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se deshidratan para dar lugar a la formación de cristales de ZnO .⁵⁶

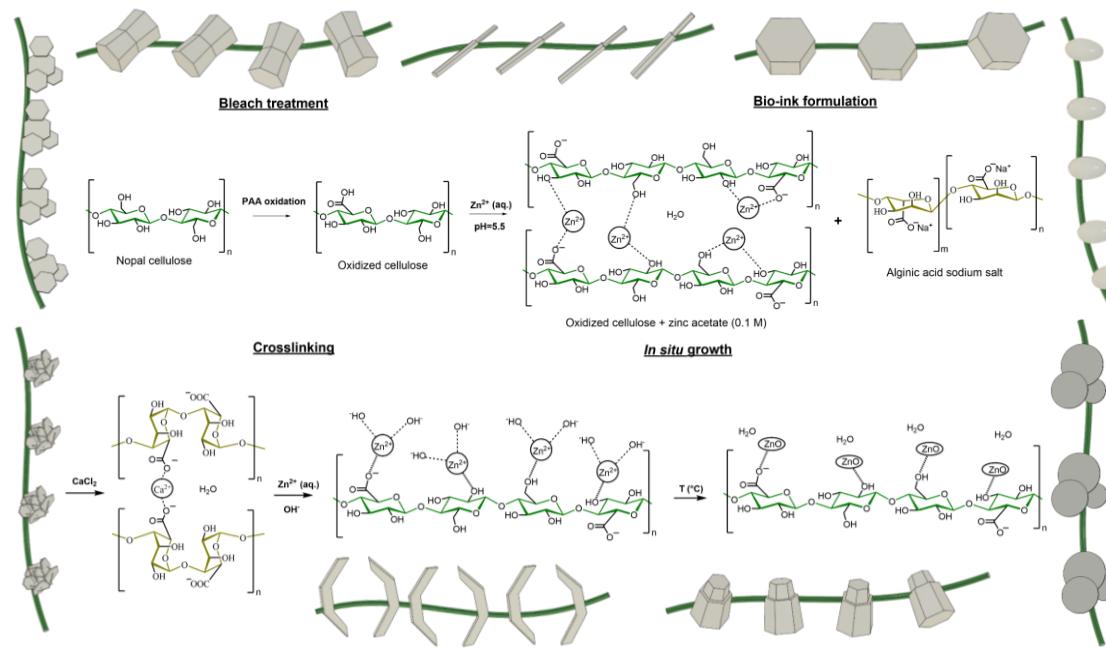


Figura 21. Mecanismo de interacción general propuesto del crecimiento *in situ* de ZnO en los bio-soportes 3D de nanocelulosa.

7.5 Caracterización fisicoquímica de los bio-soportes impresos en 3D de nanocelulosa decorados con ZnO (3D ZnO/CNFs)

La **Figura 22** muestra los espectros de FTIR del bio-soporte impreso en 3D de nanocelulosa sin decorar (3D CNFs/precursor Zn), entrecruzado y decorado con ZnO (3D ZnO/CNFs), en donde es posible observar la aparición de Zn-O sobre la celulosa conforme se avanza en el proceso de síntesis, y se muestra la comparativa de dos recubrimientos (ruta 5 y 10). El espectro del bio-soporte 3D CNFs/precursor Zn presenta bandas de vibración características de estiramiento de la celulosa y del alginato de sodio correspondientes al anillo de glucosa (sobrelapamiento de ambos polisacáridos): en 3323 cm⁻¹ (O-H), 2892 cm⁻¹ (C-H), y 1028 cm⁻¹ (C-O). Se observa una banda de vibración fuerte e intensa en 1603 cm⁻¹ y 1415 cm⁻¹ correspondientes a la vibración simétrica y asimétrica del grupo carboxilato (C=O).⁹¹ Cabe destacar en el espectro de FTIR del bio-soporte 3D sin decorar, que se alcanza a identificar el grupo carbonilo (C=O) del ácido carboxílico de las CNFs oxidadas en 1731 cm⁻¹, el cual se puede observar que va disminuyendo después del entrecruzamiento.

Es de esperarse el observar espectros similares en el bio-soporte impreso y el bio-soporte impreso entrecruzado, ya que la única diferencia radica en que el entrecruzamiento se lleva a cabo únicamente a través de los grupos carboxilatos, y consiste en una reacción de entrecruzamiento iónico con los iones de Ca^{2+} , la cual promueve que el alginato de sodio forme una red denominada como “modelo de caja de huevos” (ver **Figura 23**) la cual permite que los impresos 3D mejoren sus propiedades mecánicas a la manipulación y evita que se disuelvan en agua.⁸⁶ De esta manera, se propone la obtención de una red semi-IPN (red semi-interpenetrada) en los bio-soportes 3D impresos y entrecruzados, donde las macromoléculas de celulosa se encuentran “entretejidas” por las macromoléculas de alginato de sodio entrecruzado con calcio (ver ruta propuesta de entrecruzamiento en **Figura 23**). Se puede observar en la **Figura 22** que la banda de vibración de estiramiento del Zn-O localizada en 450 cm^{-1} está presente en los espectros de FTIR de las 4 muestras analizadas. Así, en el bio-soporte 3D CNFs/precursor Zn y en el entrecruzado, el zinc se encuentra presente por el acetato de zinc (0.1 M) usado como semilla de crecimiento, y en los bio-soportes 3D ZnO/CNFs por el crecimiento de ZnO sobre los mismos. Finalmente, fue posible observar un mejor recubrimiento en el crecimiento por la ruta 10, a comparación del crecimiento por la ruta 5, denotando que las bandas características de los 2 polisacáridos que forman el bio-soporte se ven opacadas por las bandas del recubrimiento de ZnO, así mismo, como se demostró por SEM, las morfologías hexagonales obtenidas por la ruta 10 recubrieron en mayor proporción y más homogéneamente el bio-soporte 3D impreso.

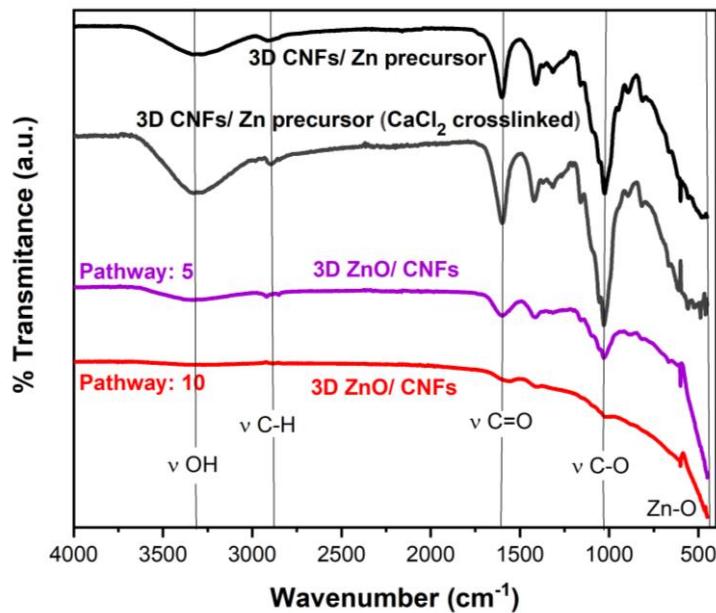


Figura 22. Espectros de FTIR de bio-soportes 3D de nanocelulosa sin y con entrecruzamiento, y decorados por crecimiento *in situ* de ZnO por las rutas 5 y 10.

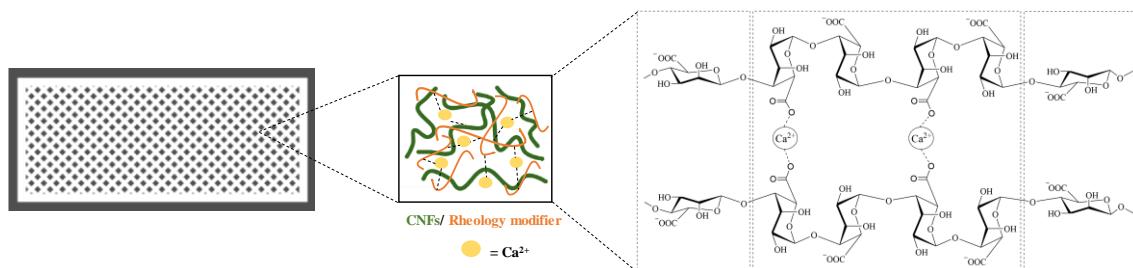


Figura 23. Entrecruzamiento iónico del alginato de sodio con Ca^{2+} en bio-soportes impresos 3D de nanocelulosa. Modelo “caja de huevos”.

La **Figura 24** muestra en la parte superior el patrón de difracción de rayos X del bio-soporte 3D sin decorar (3D CNFs/precursor Zn), la cual presentó picos asociados a la celulosa tipo I alrededor de $2\theta = 15^\circ$, 22° , y 35° , mostrando patrones de XRD similares a las fibrillas de celulosa blanqueada CFs (ver **Figura 13**). El patrón de DRX de los bio-soportes 3D decorados con ZnO (3D ZnO/CNFs) muestra la aparición de nuevos picos en $2\theta = 31.93^\circ$, 34.56° , 36.43° , 47.74° , 56.78° , 63.06° , 66.55° , 68.16° , y 69.28° , atribuidos a los planos (010), (002), (011), (012), (110), (013), (020), (112), y (021), respectivamente del ZnO crecido por la ruta 10 (JCPDS No. 98-002-9272), mostrando que el crecimiento de cristales de ZnO con estructura

hexagonal wurtzita cubrió exitosamente el bio-soporte 3D,⁵⁸ lo cual se demuestra por la mínima aparición de los planos correspondientes al bio-soporte 3D (ver patrón aumentado de la zona de la celulosa tipo I).

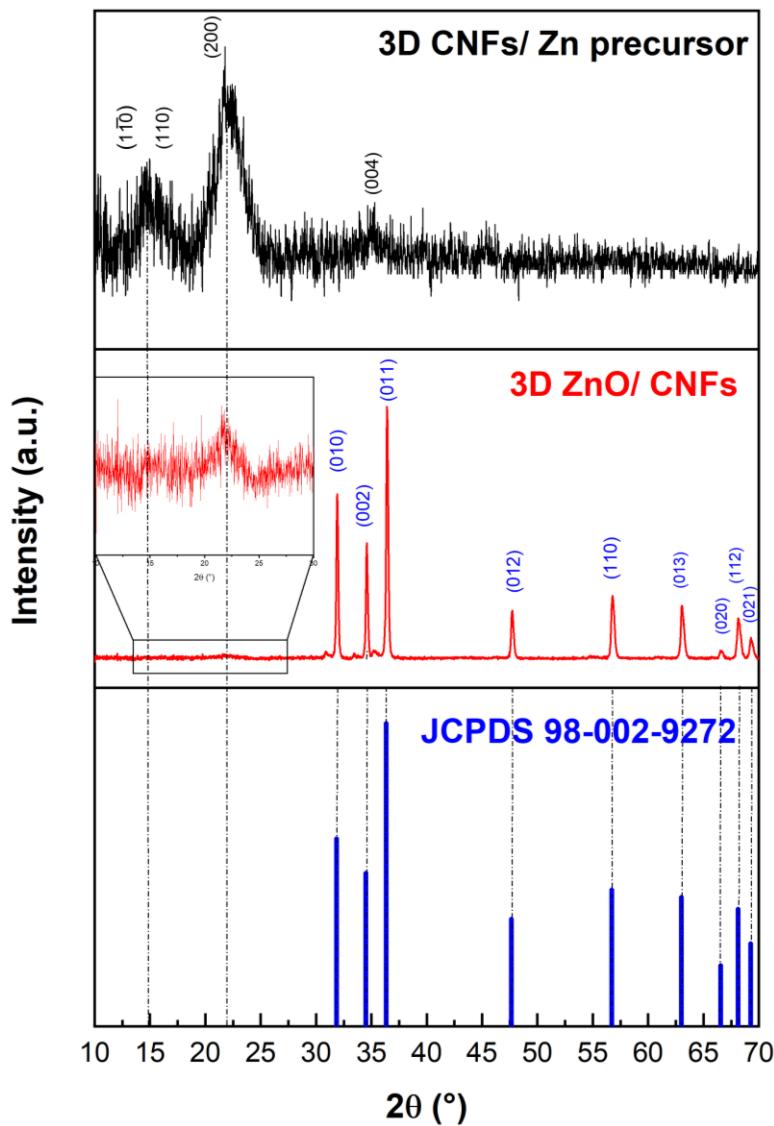


Figura 24. Patrones de difracción de Rayos X (XRD) de los bio-soportes 3D de nanocelulosa sin decorar y entrecruzados, y decorados por crecimiento *in situ* de ZnO por la ruta 10.

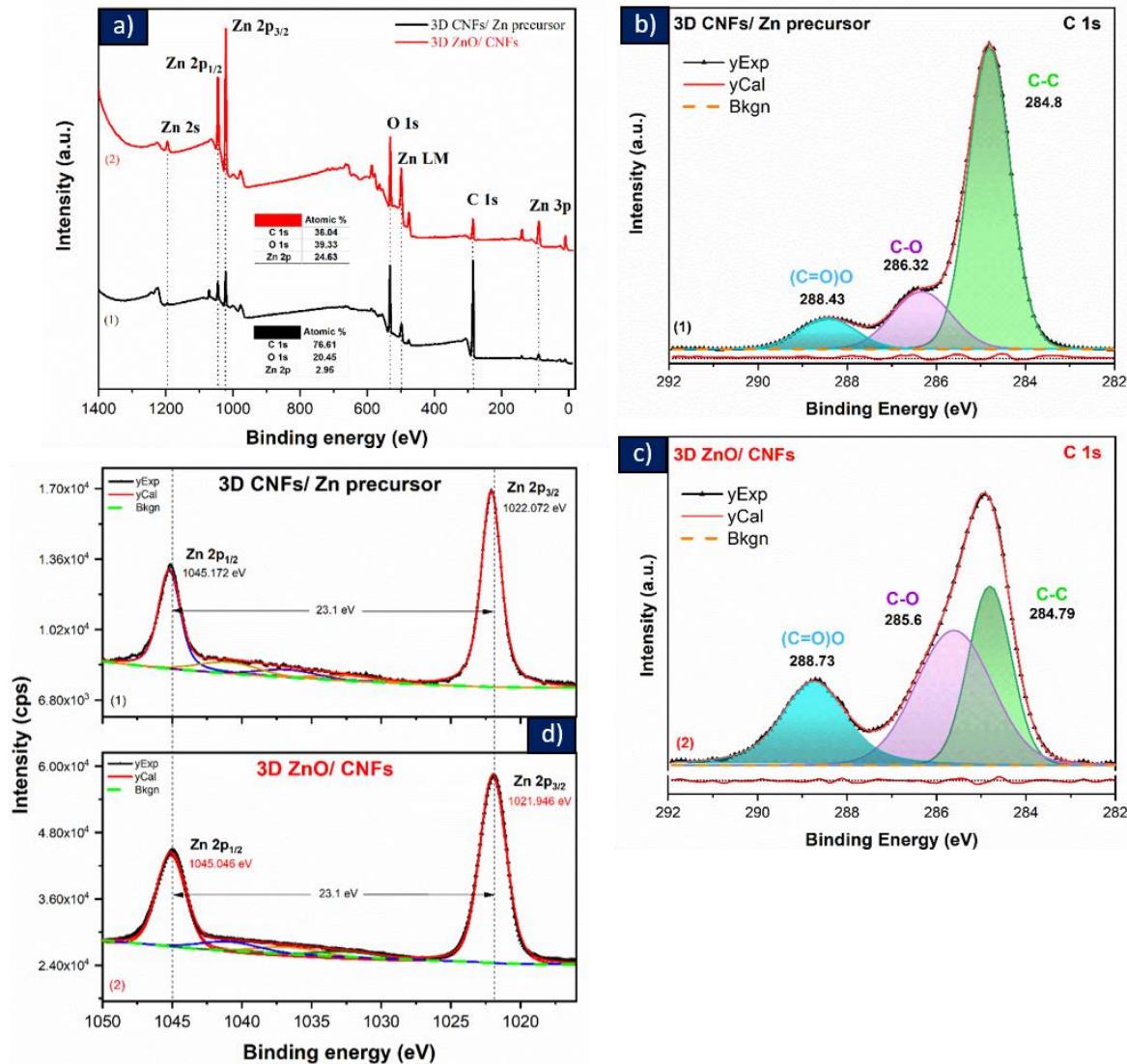
El análisis de XPS de los impresos 3D sin decorar “3D CNFs/Zn precursor” y decorado con ZnO “3D ZnO/CNFs”, correspondiente a la ruta de crecimiento 10, se muestran en la **Figura 25**. Los materiales presentaron tres picos representativos y correspondientes a C 1s, O 1s, y Zn 2p en el amplio espectro o survey (**Figura 25**

a). El espectro del bio-soporte decorado (2) mostró un incremento en el % atómico de Zn 2p y O 1s, y una disminución en el % atómico de C 1s, en comparación con el bio-soporte inicial con la semilla de zinc (1), demostrando el crecimiento *in situ* de ZnO en la matriz celulósica. El espectro del C 1s (**Figura 25 b**) mostró tres picos correspondientes a las energías de enlace de C-C / C-H: 284.8 eV, C-O-C / O-C-O / C-OH: 286.32 eV, y O-C=O: 288.43 eV. Las energías de enlace de C-O y C=O se desplazaron hacia 285.6 y 288.73 eV, respectivamente, después de la síntesis de ZnO, sugiriendo que, los grupos –OH y –COOH participaron en el anclaje mediante interacciones electrostáticas⁹² (**Figura 25 c**). Generalmente, los corrimientos en las energías de enlace de enlace son producidos por las diferentes electronegatividades y las interacciones de transferencias electrónicas.⁶⁶ Además, el porcentaje de área del grupo C-C disminuyó, y el de C-O y C=O incrementó, como se muestra en los datos de la **Tabla 5**, lo cual puede atribuirse al recubrimiento de ZnO.⁹³

Por otro lado, la **Figura 25 d** muestra los espectros de escaneo multiplex de las regiones de Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} de los bio-soportes 3D, antes y después del decorado. Para ambas muestras fueron notables los característicos satélites de pérdida plasmónica (P-LSat) en el rango de 1030-1040 eV, para este caso, tres contribuciones Gaussianas simples ajustaron los niveles 2p, sin embargo, según la literatura, no es claro el número exacto de picos de esta región.^{94, 95} Inicialmente, el bio-soporte sin decorar mostró los correspondientes picos de Zn 2p, debido a la contribución de Zn del acetato de zinc en la formulación de la bio-tinta, posteriormente, en el bio-soporte decorado hubo un notable desplazamiento a menores energías de enlace para Zn 2p (alrededor de 0.126 eV), y es que se han reportado mayores energías de enlace para el acetato de zinc, a comparación del óxido de zinc.⁹⁶ Aún más, la separación spin-órbita entre Zn 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, según el estado normal del ion Zn²⁺.⁶⁰ Por lo tanto, y por el hecho de los corrimientos, se aporta una suficiente validación del crecimiento de ZnO y su interacción en el bio-soporte 3D de nanocelulosa.

Tabla 5. Análisis XPS sobre picos de C 1s.

Bond	FWHM Gaussian	Chemical bond content (%)	
		3D CNFs/Zn precursor	3D ZnO/CNFs
C-C	1.07 ± 0.02	71	32
C-O	1.51 ± 0.4	19	42
(C=O)O	1.45 ± 0.27	10	26

**Figura 25.** Análisis por XPS de los bio-soportes 3D de nanocelulosa sin decorar y entrecruzados, y decorados por crecimiento *in situ* de ZnO por la ruta 10.

7.6 Caracterización de ZnO particulado

Como se mencionó en la metodología experimental, los precipitados de ZnO que no crecieron en los bio-soportes 3D de celulosa fueron recolectados al finalizar cada síntesis realizada. Dichos polvos particulados de ZnO se utilizaron para llevar a cabo pruebas de degradación de microplásticos de poliestireno que fungieron como un “experimento conceptual” para fines comparativos con los experimentos en los que se utilizaron los impresos 3D con ZnO soportado. A continuación, se presenta la caracterización realizada a los polvos de ZnO obtenidos durante la síntesis. En la **Figura 26 a** se presenta el patrón de difracción de rayos X (XRD) del polvo de ZnO obtenido, confirmando los picos característicos de la estructura hexagonal Wurtzita,⁶¹ acorde a la carta cristalográfica JCPDS, No. 98-005-7478, por mencionar los más importantes: $2\theta = 31.73^\circ, 34.42^\circ, 36.22^\circ, 47.51^\circ$, que corresponden a los planos (010), (002), (011) y (012), respectivamente. No se observaron picos adicionales, lo cual sugiere que se formó solamente la fase Wurtzita del ZnO. La banda prohibida o band gap del ZnO fue calculada en 3.3 eV, obtenida mediante el espectro de reflectancia difusa UV-Vis convertido con la función de remisión de Kubelka-Munk, como se muestra en la **Figura 26 b**. La banda prohibida calculada coincide con reportes previos de la literatura para materiales semiconductores de ZnO. Por lo tanto, los materiales de ZnO particulado y soportado presentan un band gap adecuado para la degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz UV.

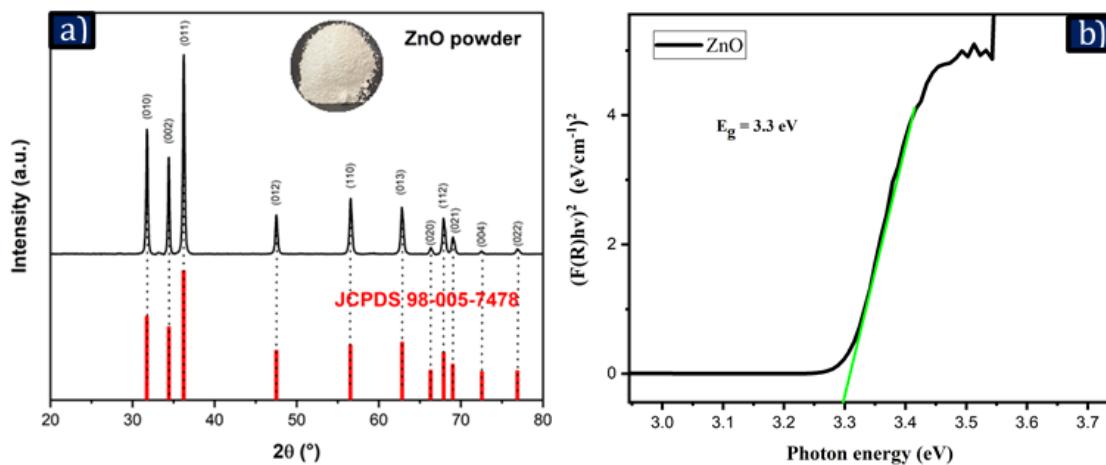


Figura 26. Caracterización fisicoquímica del polvo de ZnO recuperado para prueba conceptual de degradación fotocatalítica: a) patrón de difracción de rayos X, b) espectro de Kubelka-Munk a partir de UV-Vis modo de reflectancia difusa.

En la **Figura 27** se presentan las imágenes de SEM y se revela el conjunto de las morfologías obtenidas en las diferentes síntesis realizadas (se recuperaron los polvos de varias decoraciones de los bio-soportes), es evidente que los polvos de ZnO presentan morfologías facetadas, principalmente una mezcla de varillas, platos y hojas hexagonales.

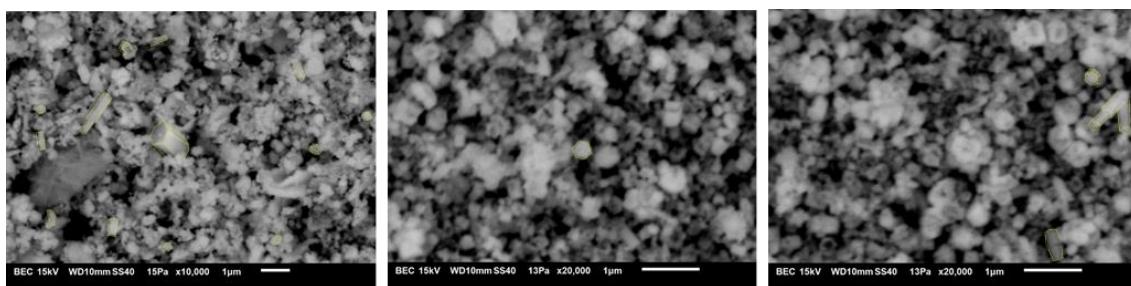


Figura 27. Morfologías facetadas del polvo de ZnO recuperado del proceso de crecimiento *in situ* de ZnO sobre los bio-soportes 3D impresos: varillas, platos y hojas hexagonales.

7.7 Caracterización de MPLs de PS

La **Tabla 6** resume la caracterización por cromatografía de permeación en gel (GPC) para muestras de MPLs de PS cristal tal y como se describió en la parte experimental, determinando los pesos moleculares promedios: en peso (\bar{M}_w), en número (\bar{M}_n), y el índice de polidispersidad (PDI):

Tabla 6. Determinación de pesos moleculares promedio por GPC de MPLs de PS.

Pesos moleculares promedios	
\bar{M}_n	127,980 g/mol
\bar{M}_w	302,090 g/mol
PDI	2.36

La determinación del índice de fluidez (MFI) se encontró en 0.86 ± 0.02 g/10 min. En la **Figura 28 a** se presenta el análisis por FTIR del PS cristal, mostrando bandas características en 3061 cm^{-1} y 3026 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace C-H, y tres bandas en 1600 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} y 1452 cm^{-1} .

debido a la vibración de estiramiento de C=C, ambos de los grupos aromáticos, los cuales indican la existencia de anillos de benceno presentes en la estructura repetitiva del poliestireno. En 2921 cm⁻¹ y 2853 cm⁻¹ se observan las vibraciones asimétricas y simétricas, respectivamente de los metilenos. Por último, las bandas en 752 cm⁻¹ y 695 cm⁻¹ corresponden a la vibración de flexión fuera del plano C-H del anillo bencénico, la cual indica que solo hay monosustitución.⁹⁷⁻⁹⁹ La **Figura 28 b** muestra mediante imagen de microscopía óptica los microplásticos de poliestireno cristal, la molienda y tamizaje permitieron obtener MPLs de PS con formas ovaladas y con tamaños en promedio de 130 µm de largo y 90 µm de ancho.

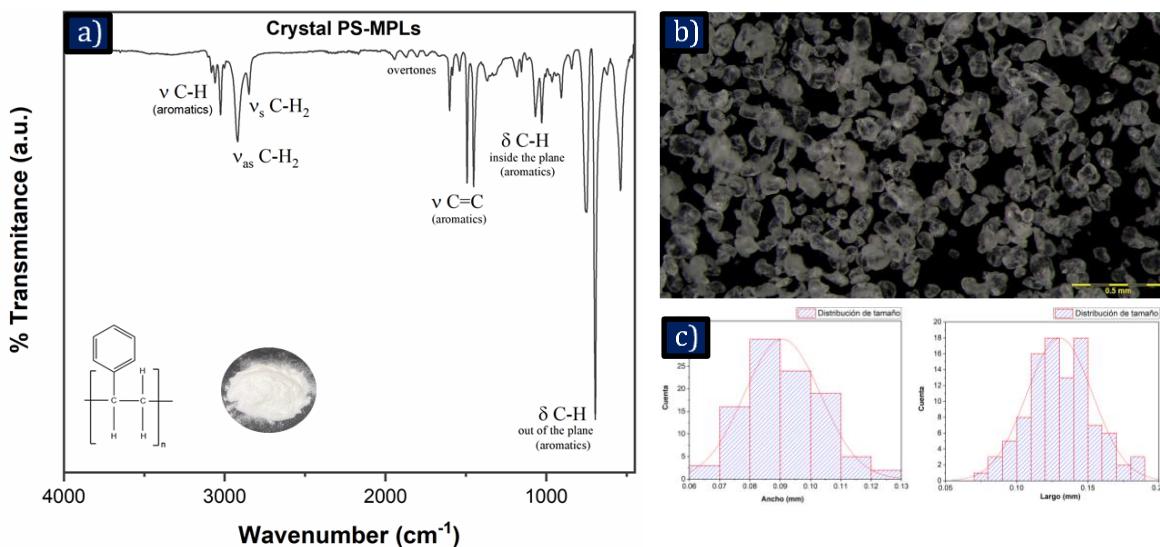


Figura 28. Caracterización de MPLs de PS: a) análisis FTIR, b) microscopía de óptica 40X, y c) distribución de tamaños de partícula.

7.8 Degradación fotocatalítica de MPLs de PS

Para el proceso de degradación fotocatalítica de MPLs de PS, se imprimieron cuatro bio-soportes 3D ZnO/CNFs para acoplarlos al reactor tubular de cuarzo, con una masa total de ZnO soportado de 0.36 g. La **Figura 29 a)-b)** muestra los photocatalizadores 3D antes del experimento en modo soportado, y la **Figura 29 c)-d)** muestra los photocatalizadores 3D después de 86 h de exposición a la luz solar para la degradación de MPLs de PS, mostrando que los bio-soportes fueron capaces de soportar el flujo de dispersión de poliestireno en agua por 86 h, sin

presentar daños estructurales como se observa en la **Figura 29 d**, con lo que se confirma que los bio-soportes 3D impresos decorados con ZnO pudieran ser reutilizados en un nuevo proceso de fotodegradación.

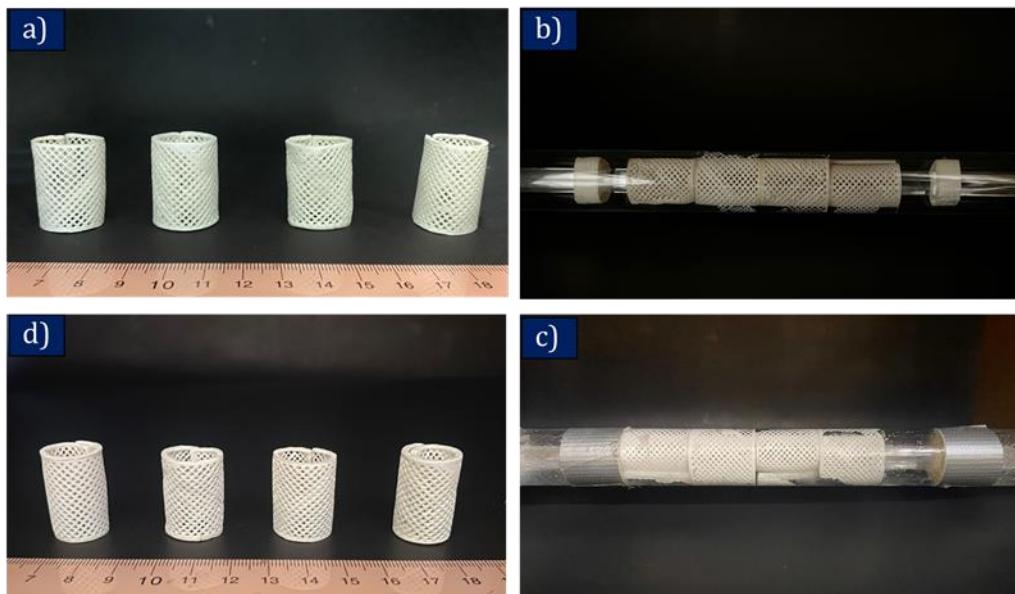


Figura 29. Bio-soportes 3D ZnO/CNFs: a) fuera del reactor antes del experimento de degradación photocatalítica b) acoplados al reactor tubular, c) después de 86 h del experimento de degradación photocatalítica, d) recuperados de nuevo y secados.

El montaje de los experimentos se muestra en la **Figura 30**. Se hizo fluir el contaminante y photocatalizador en agua dentro de los reactores tubulares acoplados al colector parabólico compuesto, CPC. Para el modo en suspensión (**Figura 30 a**), los componentes se introdujeron dentro de una caja expuesta a la fuente de luz UV, y por fuera, el flujo proveniente en agitación acoplado a la bomba peristáltica. Debido a la hidrofobicidad del poliestireno, fue necesario mantener una intensa agitación, así como un flujo a una velocidad de 2000 mL/min para garantizar la interacción PS-ZnO. Para el modo soportado (**Figura 30 b**), los componentes se expusieron al aire libre a la luz del sol, con un flujo más alto de 3000 mL/min, ya que, se utilizó un reactor tubular de mayor longitud y diámetro. Los valores de irradiancia recolectados se muestran en la **Figura 31**, y los valores destacables se muestran en la **Tabla 7**.



Figura 30. Montaje para experimentos de degradación fotocatalítica en CPC: a) modo de suspensión de ZnO bajo luz UV, b) modo ZnO soportado 3D ZnO/CNFs bajo luz solar.

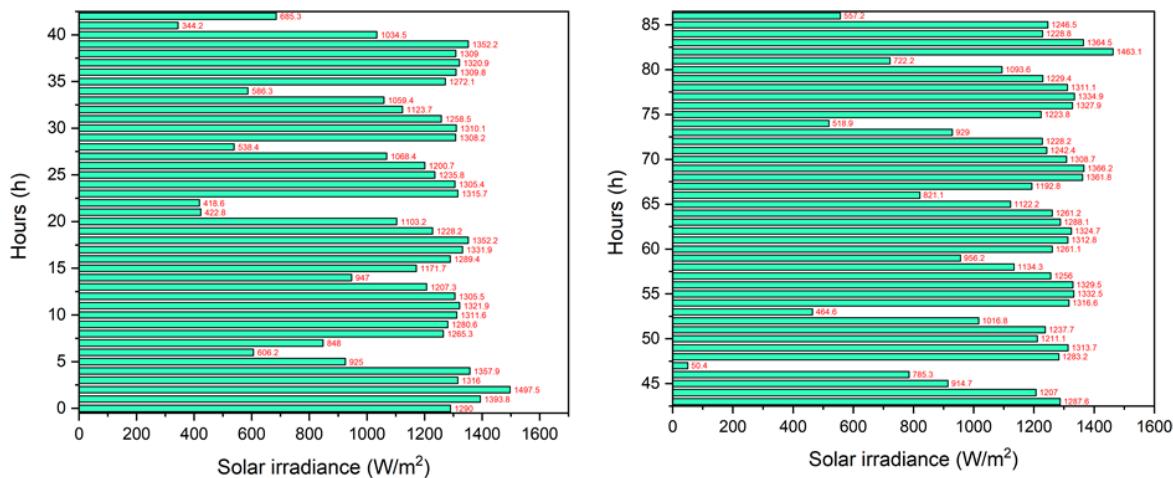


Figura 31. Valores de irradiancia solar recolectados durante el experimento de degradación fotocatalítica en modo soportado: 3D ZnO/CNFs.

Tabla 7. Datos de campo; exposición a luz del sol.

Parámetro	Promedio	Moda
Solar Irradiance (W/m ²)	1124.93	1352.2
Temperature (°C)	29.4	30

7.8.1 Evaluación de ZnO en modo suspensión

Las pruebas de degradación de MPLs de PS utilizando ZnO en modo suspendido se llevaron a cabo de forma exitosa bajo radiación UV. Después de 120 horas de exposición a radiación UV, se observó un cambio en la consistencia y el color del poliestireno, pasando de un flujo de partículas dispersas a un flujo de sólidos aglomerados, con coágulos de tono amarillento y una textura gomosa, como se muestra en la **Figura 32 a-c**. Este comportamiento coincide con lo reportado por S. Kiatkamjornwong *et al.* (1999), quienes documentaron la fotodegradación del PS en presencia de aire, señalando que la fotooxidación provoca la ruptura de cadenas, la formación de algunos enlaces entrecruzados y un amarillamiento.³²

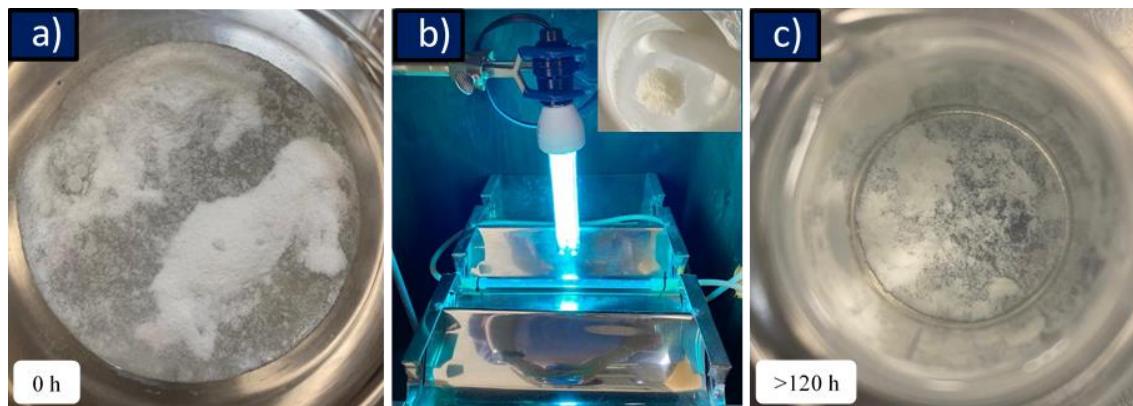


Figura 32. Experimento de degradación photocatalítica de MPLs de PS usando ZnO en modo suspensión: a) Polvo ZnO y MPLs de PS en tiempo 0 h, b) sistema en flujo y agitación a las 120 h de exposición UV, formación de aglomerados de apariencia gomosa y amarillamiento, c) Polvo ZnO y MPLs de PS después de las 120 h.

La caracterización por SEM permitió determinar el efecto de la degradación photocatalítica en términos de los cambios morfológicos en los MPLs de PS. La **Figura 33** muestra las imágenes por microscopía óptica y SEM de los MPLs de PS a las 0 h, 40 h y 160 h de degradación photocatalítica, a partir de las cuales se realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula mostrado en los histogramas. Como se puede observar en la **Figura 33 a**, los MPLs de PS inicialmente consistían en partículas ovaladas de en promedio 130 µm de largo y 90 µm de ancho. A partir

de las 40 h de irradiación UV, se observó una acumulación de ZnO en la superficie del PS, sin ningún cambio significativo en la distribución mostrado en los histogramas. (**Figura 33 b**). Sin embargo, al llegar a las 160 h, se observó una reducción del tamaño promedio de los MPLs de PS con tamaños de 80 μm de largo y 40 μm de ancho, una reducción promedio de tamaño de partícula considerable del 38.4% y 55.5% del largo y ancho respectivamente, se observa además un significativo ensanchamiento de la distribución de tamaño de partícula (**Figura 33 c**). También, se observó una variación notoria de la morfología inicial de los MPLs de PS pasando de óvalos definidos a óvalos poco definidos o difusos, además de la formación de aglomerados y un incremento en la población de ZnO adherido a la superficie del PS, lo cual dificultó la medición de poblaciones. No se observaron partículas de ZnO aisladas, lo cual confirma una efectiva interacción contaminante-fotocatalizador debido al flujo tubular. Estos cambios dieron indicios de la degradación fotocatalítica de MPLs de PS.

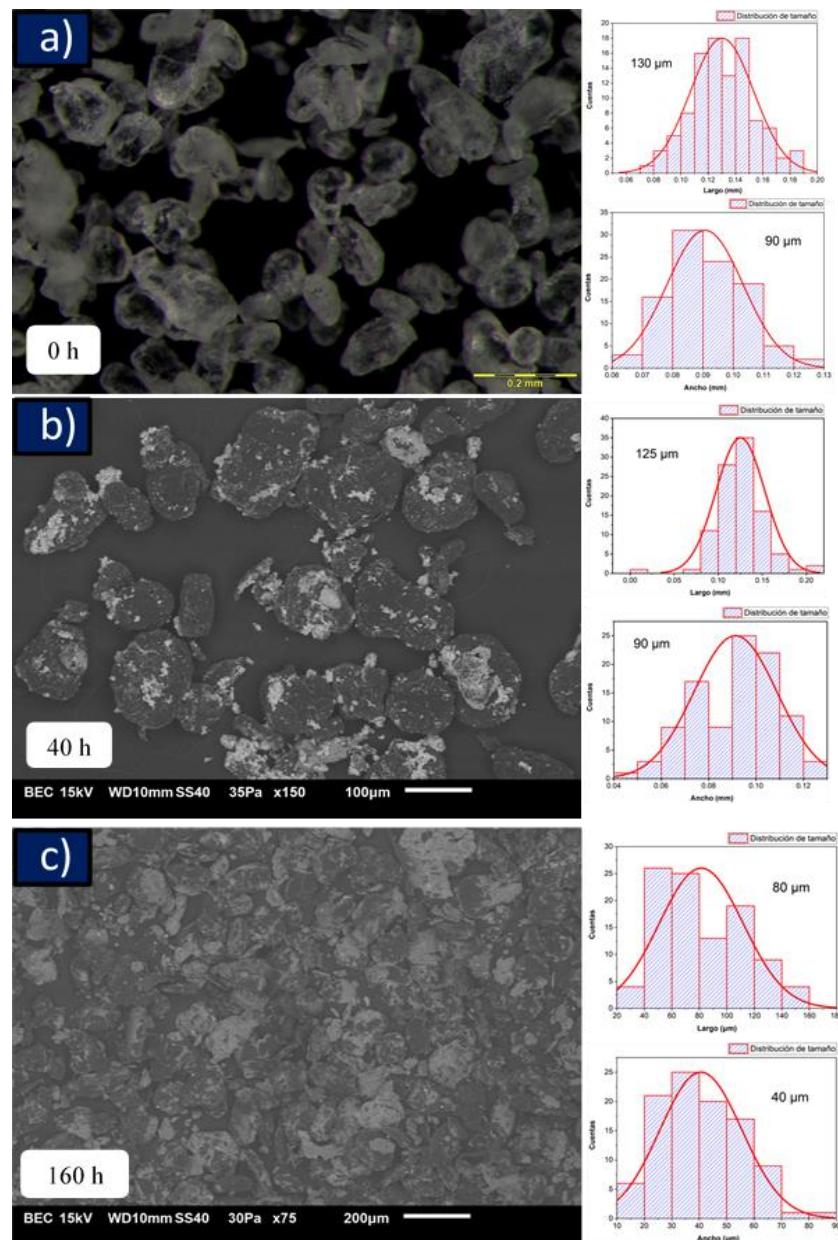


Figura 33. Micrografías ópticas y de SEM de la fotodegradación de MPLs de PS usando ZnO en modo suspensión: Efectos en la morfología y distribuciones de tamaño de partícula de los MPLs de PS, a) inicial 0h, b) tras 40 h, c) tras 160 h de degradación photocatalítica bajo exposición a luz UV.

El análisis por cromatografía de permeación en gel de los MPLs de PS iniciales, intermedios y final, bajo irradiación UV se utilizó para medir sus pesos moleculares promedios y obtener más información sobre la degradación photocatalítica de los MPLs de PS en el modo de suspensión. La **Figura 34 a** muestra una comparativa del PS desde las 0 h, 40 h, 120 h y hasta las 160 h de degradación, donde fue

possible observar progresivamente el desplazamiento del PS hacia pesos moleculares más bajos (disminución del peso molecular promedio en número del 33.6% y del peso molecular promedio en peso del 9.2%). Se observa que se obtienen cadenas de bajo peso al incrementarse los tiempos de elución, y conduciendo a un aumento en el índice de polidispersidad (PDI), resultado de la variabilidad en la longitud de las cadenas del polímero. Esto también puede apreciarse en la **Figura 34 b**, en los cromatogramas superpuestos del PS inicial y el PS después de 160 h de degradación fotocatalítica graficados en una escala de peso molecular, se observa la presencia de un nuevo hombro, correspondiente a una población de pesos moleculares más bajos debido al rompimiento de cadenas (β -scission) por efecto de la degradación promovida por el ZnO bajo irradiación UV.¹⁰⁰ Adicionalmente, pudo observarse, en menor proporción, un ligero desplazamiento a pesos moleculares altos debido al entrecruzamiento de las macromoléculas, ya que cuando el poliestireno se expone a irradiación UV, los cambios en la distribución del peso molecular son consecuencia de estas dos reacciones degradativas principales y simultáneas, la escisión de la cadena y la reticulación. Además, el significativo aumento de la polidispersidad indica una degradación no homogénea, debido a los complejos mecanismos que rigen el sistema.³¹

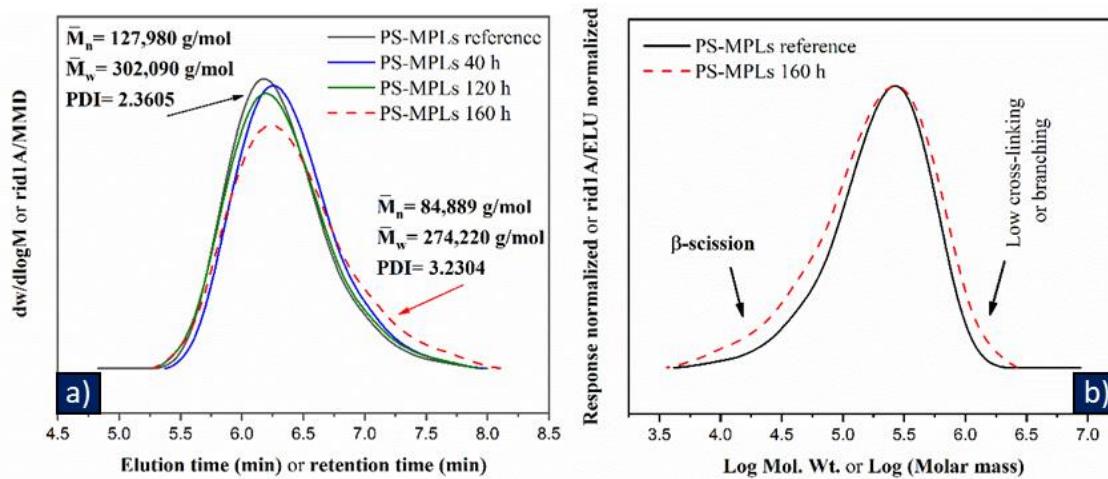


Figura 34. Modo suspensión de ZnO: Perfiles de GPC de los MPLs de PS iniciales, y MPLs de PS tras 160 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz UV.

Los pesos moleculares medios en peso (\bar{M}_w) y en número (\bar{M}_n) obtenidos por GPC tuvieron una tendencia a disminuir a medida que aumentaba el tiempo de la prueba de degradación fotocatalítica, debido a la escisión de la cadena polimérica (ver **Tabla 8**). Además, se realizaron los siguientes cálculos a partir de los datos de \bar{M}_w y \bar{M}_n , así, para δ , definido como el promedio de escisiones de cadena por macromolécula de PS (**ecuación 24**) y para N_t , definido como el número de eventos de escisión por gramo de PS (**ecuación 25**). Donde $(\bar{M}_n)_0$ es el peso molecular medio en número del PS de inicial, y $(\bar{M}_n)_t$ es el peso molecular medio en número del PS tras "t" horas de degradación fotocatalítica.¹⁰¹

$$\delta = \frac{(\bar{M}_n)_0}{(\bar{M}_n)_t} - 1 \quad (24)$$

$$N_t = \frac{1}{(\bar{M}_n)_t} - \frac{1}{(\bar{M}_n)_0} \quad (25)$$

El valor creciente de δ y N_t en el experimento de la prueba en suspensión dio un panorama del grado de escisión de la cadena a los diferentes intervalos de tiempo de irradiación UV (ver **Tabla 8** y **Figura 35 a y b**), y el aumento en el PDI del poliestireno refleja, como se mencionaba anteriormente, una escisión aleatoria de las cadenas debido a la degradación fotocatalítica y a una disminución considerable del peso molecular promedio en número. Fue evidente que el incremento de los valores de δ y N_t son una prueba directa del fenómeno de degradación fotocatalítica de los MPLs de PS, demostrándose la viabilidad del uso de polvos de ZnO para llevar a cabo este proceso y poder continuar con los experimentos de ZnO soportado en bio-soportes impresos en 3D de CNFs/precursor Zn.

Tabla 8. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo suspensión bajo irradiación UV a intervalos de 0, 40, 120 y 160 h.

Fotocatálisis (h)	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_n g/mol	PDI	δ	N_t
0	302,090	127,980	2.36	0	0
40	261,260	110,690	2.36	0.15620201	1.22052E-06
120	302,260	119,570	2.52	0.07033537	5.49581E-07
160	274,220	84,889	3.23	0.50761583	3.96637E-06

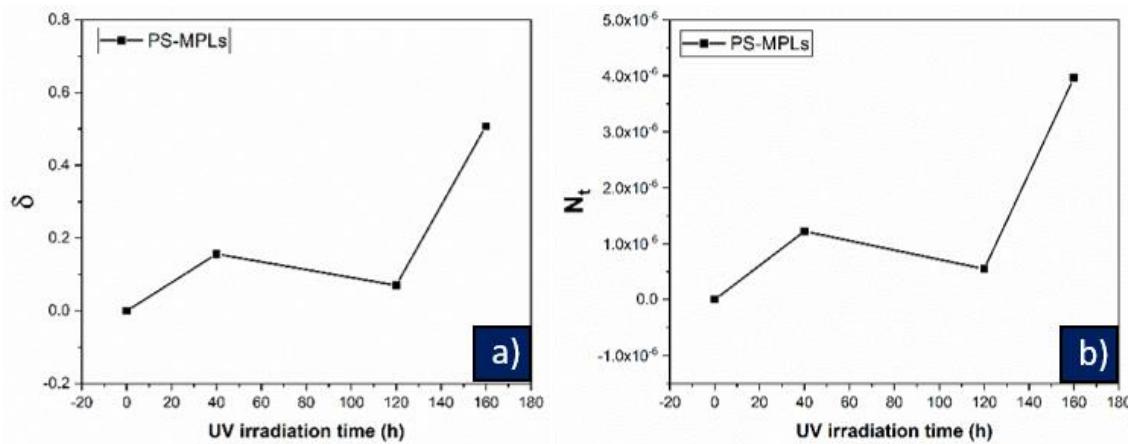


Figura 35. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo suspensión bajo irradiación UV a intervalos de 0, 40, 120 y 160 h, a) promedio de escisiones de cadena por macromolécula (δ), y b) promedio de escisiones por gramo (N_t).

Los espectros de FTIR de las muestras de MPLs de PS permitieron caracterizar el cambio y aparición de grupos funcionales, producto de las reacciones de degradación fotocatalítica del poliestireno. Tras 160 horas de interacción con ZnO y exposición a luz UV, se evidenció la aparición de tres nuevas bandas en torno a los 1260 cm^{-1} , 865 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , las cuales pueden asociarse con la presencia de grupos epoxi. Además, se observó un aumento y ensanchamiento en el intervalo de $970\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración de flexión CH de los anillos fenilo en el plano (**Figura 36**). Dinoop S. et al. (2021)¹⁰² reportaron recientemente la aparición de estas tres bandas de absorción en compuestos de PS-3% (TiO₂-30% óxido de grafeno) después de 1000 horas de exposición a UV, sin describir las señales específicas; sin embargo, según la literatura sobre anillos oxiranos, este comportamiento es consistente con la presencia de grupos epóxido.¹⁰³

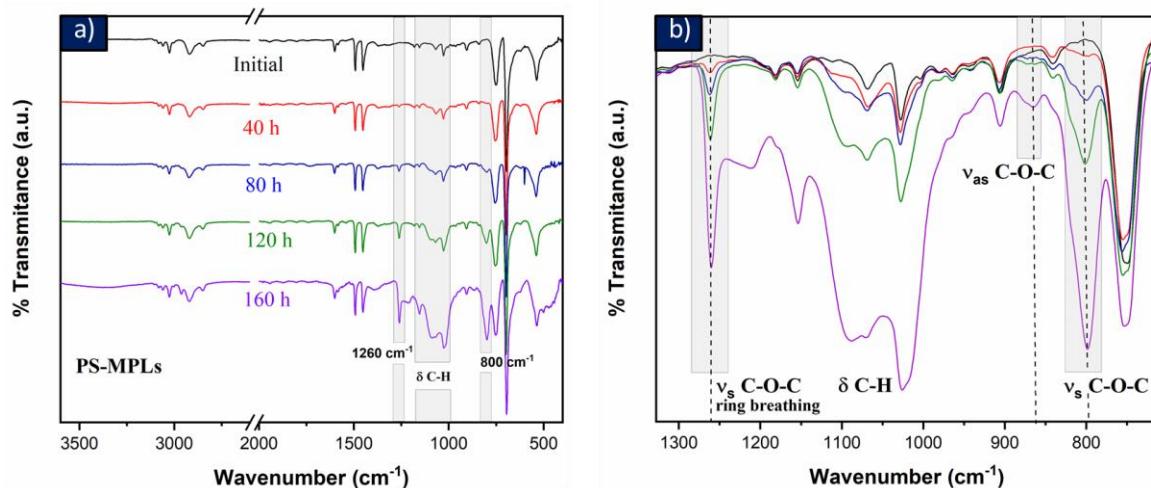


Figura 36. Espectros de FTIR de MPLs de PS inicial y tras 160 h de degradación photocatalítica con exposición a luz UV en experimento de ZnO modo suspensión, a) intervalo de 3600-400 cm⁻¹, b) vista en aumento de la región 1300-400 cm⁻¹.

7.8.2 Evaluación de ZnO en modo soportado: 3D ZnO/CNFs

Las pruebas de degradación de MPLs de PS utilizando los bio-soportes decorados con ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs) se llevaron a cabo de forma exitosa bajo luz solar usando un reactor CPC. Como se puede apreciar en la **Figura 37** y al igual que en el experimento de ZnO en suspensión, fueron notorios los cambios reflejados en decoloración y amarillamiento en las muestras tanto a las 42 h y 86 h de degradación photocatalítica bajo exposición a luz solar. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la oxidación de poliestireno y su ruptura de cadenas es un indicativo con la decoloración del material y amarillamiento.^{104, 105} Adicionalmente, la muestra a las 86 h reflejó cambios en la textura, siendo esta última tipo cera suave. En este experimento fue más evidente el cambio físico en las muestras de MPLs de PS cuando fueron disueltas en THF y secadas con la finalidad de separar el ZnO remanente en su superficie, debido a la interacción en el sistema tubular, y así poder tener el PS libre de ZnO para realizar caracterizaciones de FTIR y GPC.

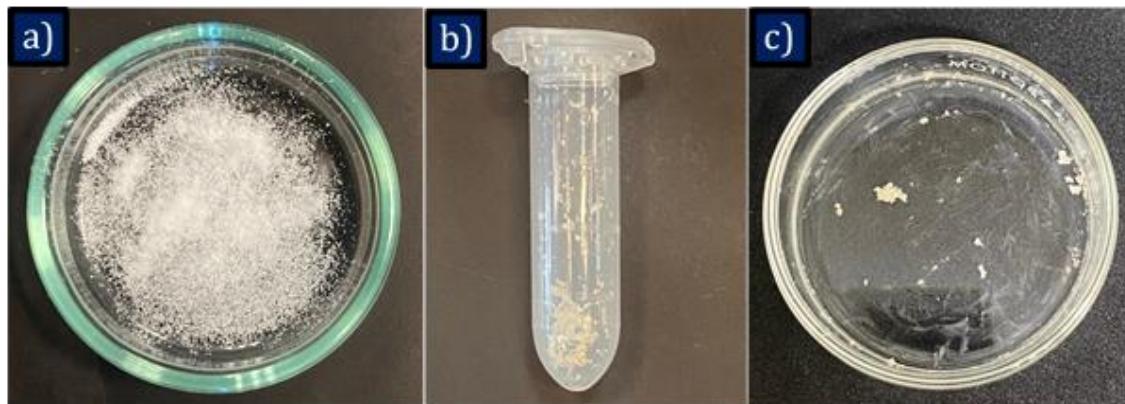


Figura 37. Cambios físicos observados en los MPLs de PS utilizando ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs): a) MPLs de PS iniciales, b) después de 42 h y c) 86 h de degradación photocatalítica bajo exposición a luz solar.

La **Figura 38** muestra las micrografías de microscopía óptica y de SEM de MPLs de PS iniciales (**Figura 38 a)** y después de la fotólisis y la degradación photocatalítica bajo radiación de luz solar, respectivamente. La imagen de SEM en la **Figura 38 b** mostró claramente que no hubo cambios significativos en los tamaños promedio y la distribución de tamaño de partícula de MPLs de PS después de 86 h de fotólisis. Las partículas inorgánicas apreciadas corresponden a posible contaminación ambiental debido al tiempo prolongado de fotólisis realizado al aire libre. Por otro lado, en la **Figura 38 c** se aprecia que el proceso photocatalítico tras 42 h condujo a una disminución en el promedio de la longitud de las partículas (120 μm), lo cual puede ser comparable con el tamaño después de 40 h de exposición UV en el experimento de ZnO en modo de suspensión. Finalmente, la micrografía SEM presentada en la **Figura 38 d** evidenció que 86 h de degradación photocatalítica resultaron en una reducción de MPLs de PS hasta 117 μm de largo y 80 μm de ancho. Cabe destacar que, no solo los promedios disminuyeron sino también, la distribución en términos de la mayor población (conteo), la cual se desplazó y concentró en menores tamaños, comparado con los MPLs de PS iniciales. Estos aspectos sugieren que la degradación se llevó a cabo parcialmente en la superficie de las partículas de poliestireno. Curiosamente, a pesar de que la población remanente de ZnO en la superficie de los MPLs de PS era evidente, es claro que

esta es menor que en los MPLs de PS observados el experimento de ZnO en modo suspensión a las 160 h de exposición UV.

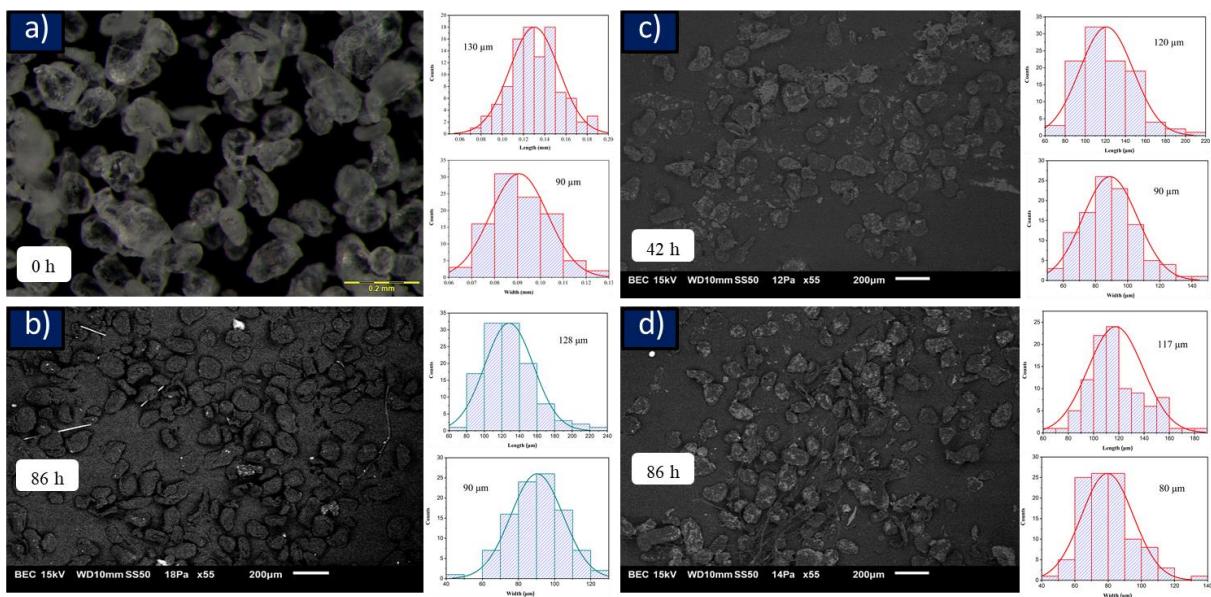


Figura 38. Micrografías ópticas y de SEM de la degradación fotocatalítica de MPLs de PS usando ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs): Efectos en la morfología y distribuciones de tamaño de partícula de los MPLs de PS, a) inicial 0 h, b) tras 86 h de fotólisis, c) tras 42 h y d) tras 86 h de degradación fotocatalítica bajo exposición a luz del sol

Las muestras de MPLs de PS inicial, y tras 42 h y 86 h de degradación fotocatalítica en exposición a luz solar, así como del experimento de fotólisis fueron analizadas por GPC. Como se puede observar en la **Figura 39**, después de 86 h hubo una disminución en el peso molecular, el \bar{M}_n y \bar{M}_w se redujo en un 13.8 % y 8.5 %, respectivamente, y por lo tanto, un desplazamiento a tiempos de elución más altos. Aunado a ello, los datos de PDI, δ y N_t tabulados en la **Tabla 9** reflejan un contraste sobresaliente contra los datos obtenidos en el experimento de fotólisis. El índice de polidispersidad PDI se incrementó hasta 2.5, lo que indica que la ruptura de las cadenas poliméricas impactó de forma más importante en el peso molecular promedio en número. Esto es contrario a lo observado en la fotólisis, donde el PDI no aumentó, sino que disminuyó.

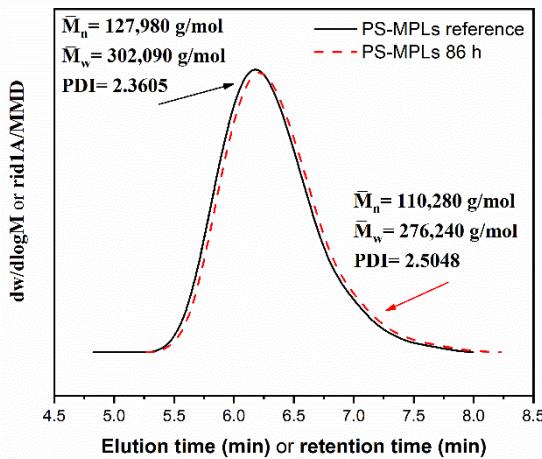


Figura 39. Modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs): Perfiles de GPC de los MPLs de PS iniciales, y MPLs de PS tras 86 h de degradación fotocatalítica bajo irradiación a luz solar.

Tabla 9. Exposición bajo luz del sol: Datos de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO en modo soportado (3D ZnO/CNFs).

Fotólisis (h)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	PDI	δ	N_t
0	302,090	127,980	2.36	0	0
42	278,760	121,800	2.28	0.05073892	3.9646E-07
86	276,220	122,780	2.24	0.04235217	3.30928E-07
Fotocatálisis (h)	\bar{M}_w	\bar{M}_n	PDI	δ	N_t
0	302,090	127,980	2.36	0	0
42	272,540	114,400	2.38	0.118706294	9.27538E-07
86	276,240	110,280	2.50	0.16050054	1.25411E-06

En la **Figura 40 a** se resumen los resultados en gráficas en función del tiempo de irradiación solar. Se evidenció que no hubo una disminución significativa en el peso molecular promedio en número en la fotólisis, a diferencia de la reducción observada después de 86 h de degradación fotocatalítica. Al final del experimento, el 10% de las cadenas de poliestireno se encontraron por debajo de 55,474 g/mol, el 30% por debajo de 133,450 g/mol, y el 50% por debajo de 217,950 g/mol (**Figura 40 b**). La contribución efectiva del óxido de zinc también se vio reflejada por los índices de escisión (**Figura 40 c-d**), el parámetro de δ se obtuvo en 0.11 unidades por arriba de la fotólisis, y el valor N_t , 9.23×10^{-7} unidades más alto.

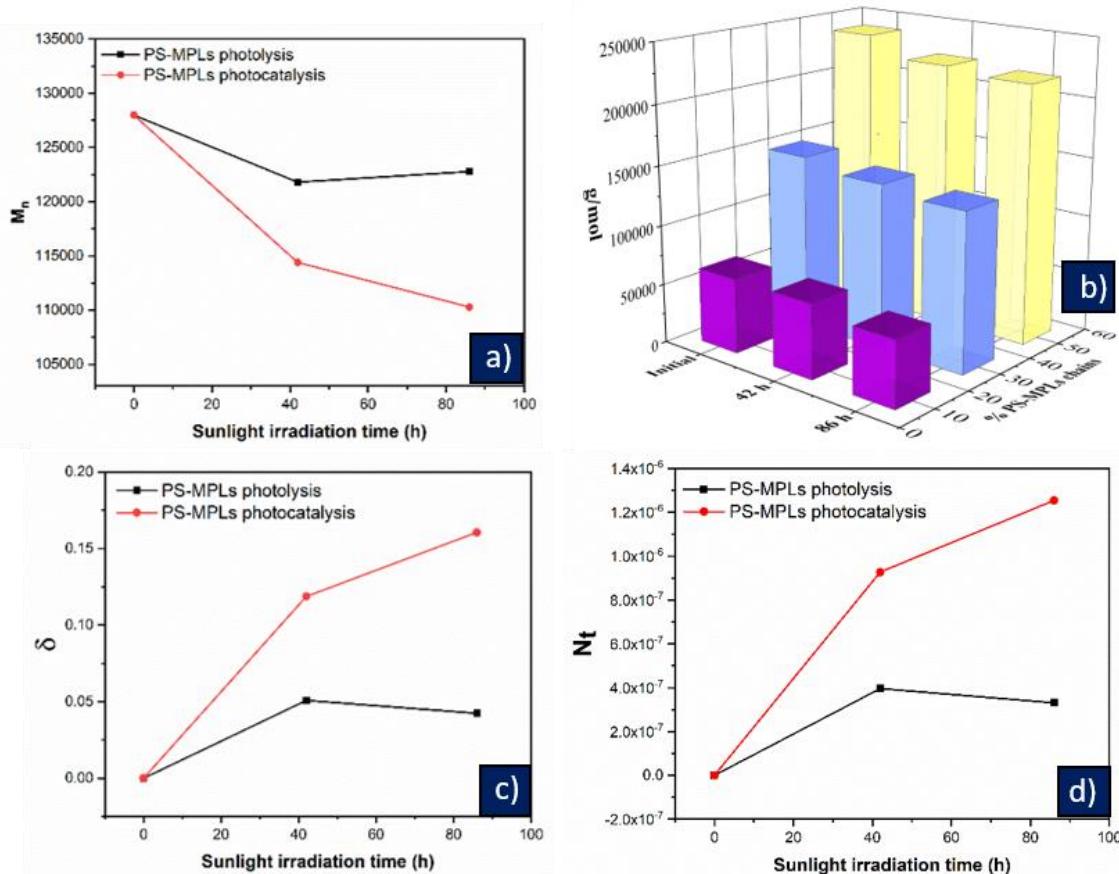


Figura 40. Datos obtenidos del análisis de GPC de MPLs de PS en experimento de ZnO modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs), en función del tiempo de degradación fotocatalítica bajo irradiación a luz solar a intervalos de 42 y 86 h: a) peso molecular medio en número, b) c) promedio de escisiones de cadena por macromolécula (δ), y d) promedio de escisiones por gramo (N_t).

Curiosamente, a diferencia del experimento de ZnO en modo suspensión, como se puede observar en la **Figura 41 a-b**, las 86 h de degradación fotocatalítica con exposición a luz del sol en el experimento de ZnO en modo soportado condujo no solo a la aparición de la vibración simétrica “breathing” del anillo epóxido (1260 cm^{-1}), el estiramiento asimétrico C-O-C (860 cm^{-1}) y el estiramiento simétrico C-O-C (800 cm^{-1}),^{106,107} así como el incremento y ensanchamiento en el intervalo de $980\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la flexión CH del anillo fenilo dentro del plano, sino que también es evidente la formación de grupos carbonilo ($\sim 1721\text{ cm}^{-1}$), la definición del pico era más evidente conforme el transcurso de degradación fotocatalítica, pasando de una señal ancha a las 42 h, a una señal más larga y con un pico más definido a las 86 h. Por otro lado, en la fotólisis (**Figura 41 c**), no hubo con certeza una banda de

carbonilo fácilmente identificable por debajo de las 42 h, y de haberla esta apareció hasta las 86 h, sin embargo, esto podría ser cuestionable, ya que podría haber una interferencia con las señales de los sobretones aromáticos. Pero en efecto, fue clara la ausencia de los picos de absorción del anillo oxirano, por lo tanto, la contribución de la irradiación del sol sin el empleo del photocatalizador sugiere que no fue trascendente. Continuando con lo referente a la señal del grupo carbonilo, esta banda es bien aceptada como una medida para seguir el progreso de degradación, así, el índice de carbonilos (CI), es definido como la relación de las absorbancias de la máxima banda carbonilo en la muestra y una banda de referencia. Para el poliestireno, la banda estándar utilizada es la correspondiente al estiramiento simétrico CH₂ a 2850 cm⁻¹. Todas las muestras fueron corregidas en su línea base y normalizadas. El índice de carbonilos fue calculado conforme a la siguiente ecuación (**ecuación 26**)^{3,108}:

$$CI = \frac{h_{1721\text{ cm}^{-1}}(PS_MPLs)_t}{h_{2850\text{ cm}^{-1}}(PS_MPLs)_{Ref}} \quad (26)$$

Donde h es la altura del pico a 1721 cm⁻¹ asociado al grupo carbonilo en la muestra de MPLs de PS al tiempo t de degradación, y a 2850 cm⁻¹ asociado a la banda de estiramiento CH₂ en la muestra inicial de MPLs de PS. Se observó una diferencia significativa entre el CI en fotólisis y fotocatálisis con respecto al valor inicial de los PS-MPL (CI=0.4), (ver **Figura 41 d**). La fotólisis tuvo un incremento del CI menor y más lineal comparado con la fotocatálisis, este último se incrementó en un 705% a las 42 h (CI=3.22), y un 817.5% a las 86 h (CI=3.67). Mientras que la fotólisis sólo incrementó a un 102.5% a las 86 h (CI=0.81). En conjunto, los resultados presentados confirmaron el mayor nivel de degradación empleando ZnO, al crear estados excitados en la cadena polimérica, que condujeron a la rotura y formación de enlaces C-O, C=O y O-H, que, como productos intermediarios, podrían continuar al paso de la mineralización.¹⁹ Finalmente, se propone un mecanismo de ruta de degradación photocatalítica en la sección 7.9.

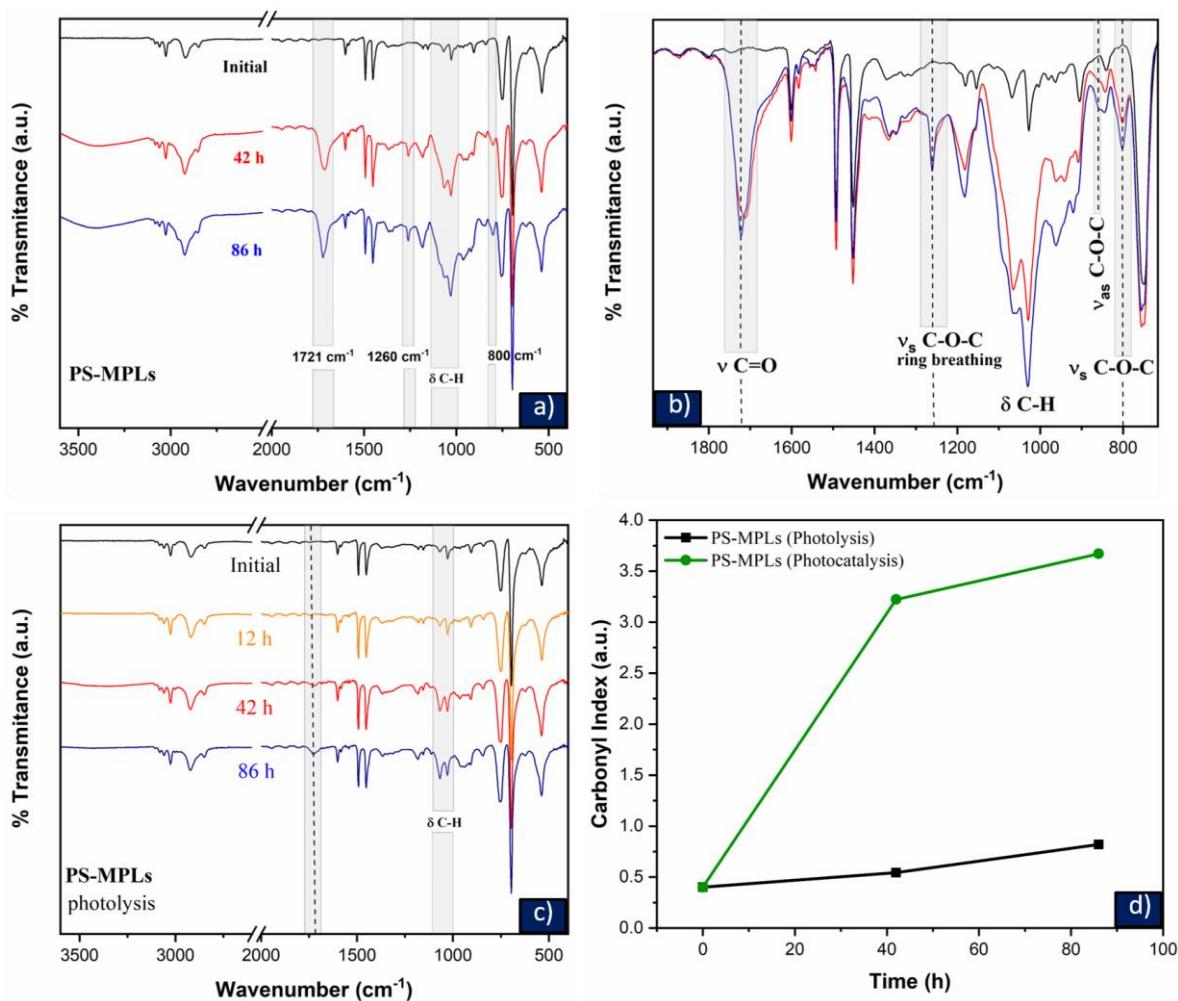


Figura 41. Modo ZnO soportado (3D ZnO/CNFs): Espectros FTIR de MPLs de PS inicial y tras 86 h de degradación photocatalítica con exposición a luz solar, a) Intervalo de 3600-400 cm⁻¹, b) Vista en aumento de la región 1900-700 cm⁻¹, c) Espectro FTIR correspondiente al experimento de fotólisis, d) Evolución de los índices de carbonilo (CI) en fotólisis y degradación photocatalítica.

7.9 Propuesta de mecanismo de degradación photocatalítica de MPLs de PS

El uso de ZnO potenció la absorción de fotones y la generación de los pares electrones y huecos, una vez activados por la incidencia de la energía necesaria, se da lugar a la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\cdot\text{O}_2$), e hidroperóxido ($\text{HOO}\cdot$) gracias a la presencia de H_2O , OH^- y O_2 en el medio acuoso, mientras se crean estados exitados en las cadenas poliméricas a fin de oxidarlas y promover cadenas poliméricas de

bajos segmentos moleculares, como resultado de las escisiones de cadenas.^{109,110} En general, la vía fotocatalítica puede seguir múltiples rupturas de enlace posibles, conforme a los resultados de este trabajo, el mecanismo propuesto se ilustra en la **Figura 42**. El ataque de los radicales genera radicales centrados en el carbono (radicales poliestiril) en la estructura del polímero, y también puede iniciarse en múltiples átomos de carbono, simultáneamente³. Estos radicales pueden formar múltiples compuestos intermediarios (ruta I), también pueden recombinarse entre sí, con otras cadenas de PS (reacciones de entrecruzamiento) (ruta II), o reaccionar con el oxígeno disuelto en el medio para producir radicales peroxilos, los cuales son altamente inestables y reaccionarán rápidamente con moléculas de agua para dar lugar a hidroperóxidos intermediarios (ruta III), que permitieron la formación de compuestos carbonilo o cetonas, hidroxilos y epóxidos sobre la cadena polimérica del PS (productos A, B, C), lo cual es consistente con otros reportes en la literatura^{19,101,102,111} y que fueron evidenciados en este trabajo mediante la caracterización por FTIR.

También se ha reportado la formación de dobles enlaces C=C,^{101,105,112} los cuales, y de acuerdo a nuestros resultados de caracterización por FTIR no mostró bandas características que dieran indicativo de la formación de dobles enlaces carbono-carbono, sin embargo, no se descarta la posibilidad de la presencia de estos grupos utilizando alguna otra técnica de caracterización, que pudiese ser XPS. Finalmente, todos estos productos oxidados mencionados anteriormente pueden continuar el proceso fotocatalítico a través de consecutivas reacciones intermedias de escisiones de cadena, hasta alcanzar la mineralización (CO₂ y H₂O).^{3,19} Sorprendentemente, hasta el conocimiento actual, no se ha reportado acerca del mecanismo de formación de grupos epoxi C-O-C en las cadenas de PS, y esta es una contribución novedosa en el presente estudio.

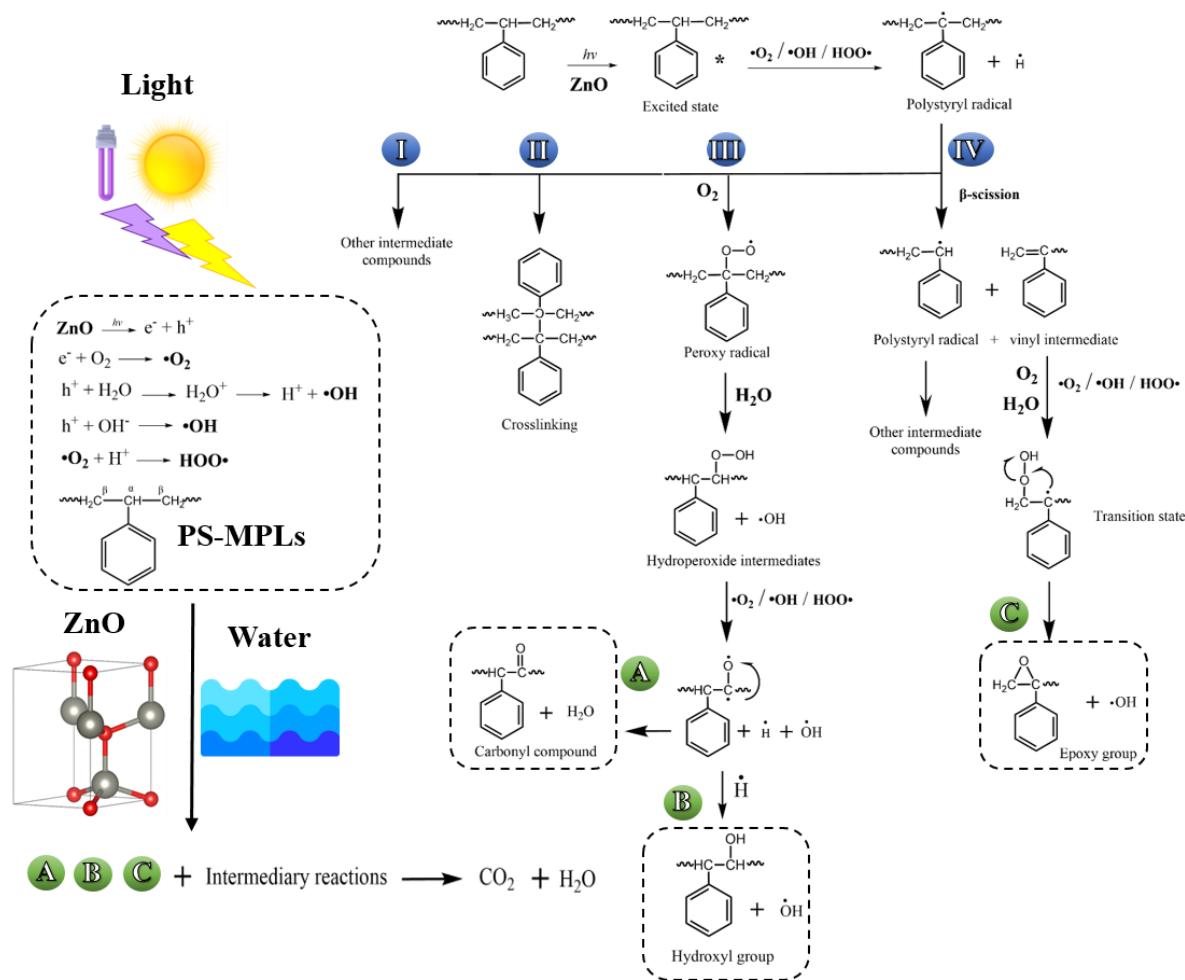


Figura 42. Propuesta de mecanismo de degradación fotocatalítica de MPLs de PS bajo la acción de ZnO soportado en bio-soportes de nanocelulosa.

Por último, para complementar la propuesta de degradación fotocatalítica de MPLs de PS, se estudió el desempeño de los radicales fotogenerados, o ROS del ZnO en el proceso de degradación utilizando como modelo de estudio el Naranja G (un colorante azo sintético utilizado en técnicas de tinción histológica y citológica) y empleando compuestos secuestradores (“scavengers”) de ROS y de portadores de carga fotogenerados mediante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), 2-propanol (IPA) y p-benzoquinona, para los huecos fotogenerados (h^+), radicales hidroxilo y radicales superóxido, respectivamente,^{113,114} utilizando concentraciones de 10 ppm para el colorante y los secuestradores, y 0.1 g de ZnO en cada sistema batch con

un volumen de 100 mL en agitación. Los experimentos se llevaron ante exposición de luz solar durante 4 h, y además se realizó el experimento de fotólisis.

La **Figura 43** muestra los resultados del comportamiento de las especies fotogeneradas (**Figura 43 a**), ante la presencia de los scavengers. A las 2 h del experimento con ZnO y exposición al sol el contaminante Naranja G perdió en totalidad su color característico (**Figura 43 b**), y con base a los porcentajes de degradación se observó que el radical $\cdot\text{OH}$ resultó ser la especie más significativa en el proceso de degradación del colorante, y va en acuerdo a la literatura,^{113,115} ya que al ser inhibida por su respectivo secuestrador presentó la degradación más baja (61.3 %), por ende, a la concentración que menos disminuyó (3.8 ppm), es decir, que del 93.5 % de degradación con ZnO un 32.2 % corresponde al efecto de los radicales $\cdot\text{OH}$ (**Figura 43 c-d**). Sin embargo, no debe ignorarse el vital rol de los h^+ en el proceso de degradación, al ser los generadores principales de los radicales hidroxilos.

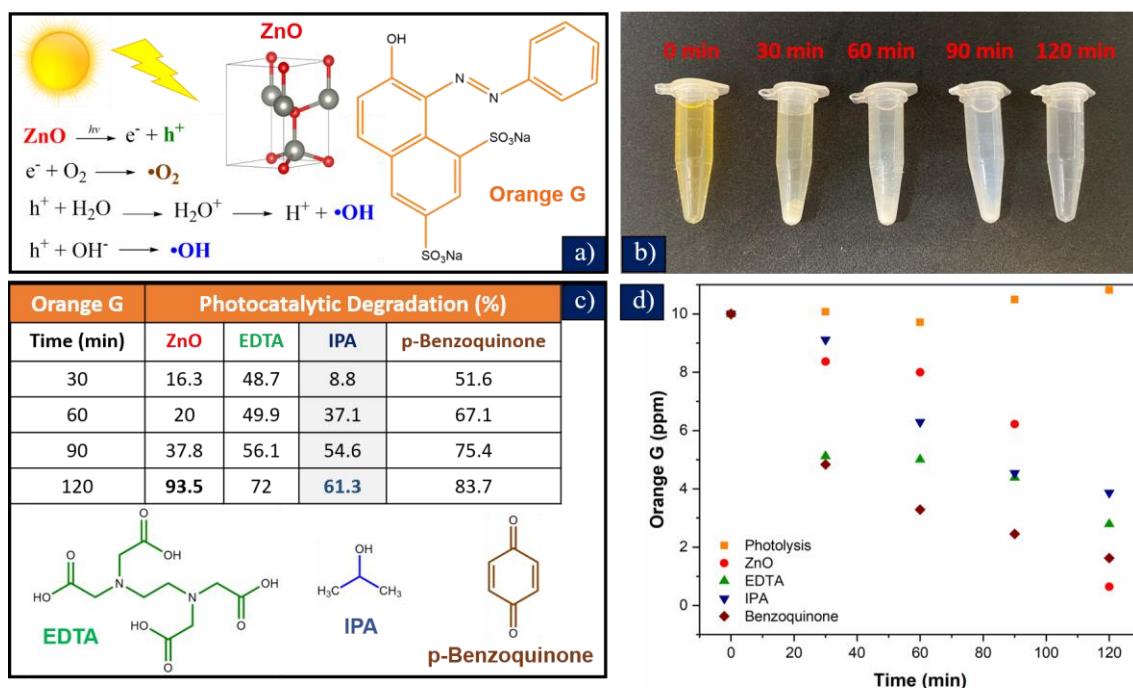


Figura 43. Efecto de los “scavengers”: a) Generación de especies fotoactivas, b) degradación photocatalítica de Naranja G mediante ZnO en exposición a luz solar, c) % de degradación mediante ZnO sin y con presencia de los diferentes “scavengers”, d) Gráfica de la concentración (ppm) del colorante en función del tiempo de degradación photocatalítica y de fotólisis.

8. Conclusiones

Se logró desarrollar un novedoso sistema amigable con el medio ambiente para la degradación de microplásticos de poliestireno en agua mediante ZnO bio-soportado en impresos 3D a base de biomasa de nopal, que impulsan la valorización de residuos lignocelulósicos y la economía circular.

- Se logró aislar de manera exitosa nanofibrillas de celulosa de entre 8-24 nm mediante métodos químicos suaves y de tratamiento mecánico de ultrasonido.
- Las nanofibrillas de celulosa mostraron la capacidad de formar geles hidrocoloides que pudieron ser imprimibles con la adición de un modificador reológico a base del polisacárido alginato de sodio mediante la técnica de impresión directa de tintas (DIW) y encontrando los parámetros de impresión adecuados.
- Se encontraron las condiciones de síntesis adecuadas para la obtención del crecimiento *in situ* de ZnO en los bio-soportes 3D, demostrando homogeneidad y una cobertura mayoritaria de partículas tipo tuercas hexagonales de 1 μm de diámetro y 0.72 μm de largo, siendo la ruta 10 como la mejor. Además, la adición de semilla de Zn a la formulación de la bio-tinta mejoró la obtención del recubrimiento y se obtuvieron las condiciones para la obtención de diferentes morfologías de ZnO.
- Se lograron adaptar satisfactoriamente al reactor tubular CPC los materiales impresos en 3D y decorados con ZnO con una masa total soportada de 0.36 g (los cuales se nombraron como “Bio-soportes 3D ZnO/CNFs”) para el experimento de degradación fotocatalítica de MPLs de PS bajo flujo continuo y exposición a luz solar. Tras 86 h los fotocatalizadores se recuperaron sin mostrar daños en su integridad física.

La degradación fotocatalítica de microplásticos de poliestireno (MPLs de PS) mostró los siguientes resultados destacables:

a) Experimento de ZnO en modo suspensión bajo 160 h de exposición a lámpara UV:

- Cambios físicos en los MPLs de PS: amarillamiento y textura gomosa.
- Reducción del tamaño promedio de los MPLs de PS hasta 80 µm de largo (38.4%) y 40 µm de ancho (55.5%).
- Disminución del 33.6% del \bar{M}_n (84,889 g/mol) y del 9.2% del \bar{M}_w .
- Aumento del PDI hasta 3.23 (36.8%).
- Formación de bandas por FTIR atribuidas a la formación de grupos epóxido.

b) Experimento de ZnO en modo soportado “Bio-soportes 3D ZnO/CNFs” bajo 86 h de exposición a luz del sol:

- Cambios físicos en los MPLs de PS (amarillamiento y textura cerosa).
- Reducción del tamaño promedio de los MPLs de PS hasta 117 µm de largo (10%) y 80 µm de ancho (11%).
- Disminución del 13.8 % del \bar{M}_n y del 8.5 % del \bar{M}_w .
- Aumento del PDI hasta 2.5 (6.1%).
- Formación de bandas por FTIR atribuidas a la formación de grupos hidroxilo, carbonilo (índice de carbonilo, Cl=3.67) y formación de grupos epóxido.
- Contribución no significativa del proceso de fotólisis.

Debido a que las condiciones del experimento de modo ZnO soportado y en suspensión no fueron idénticas, ya que en el experimento de ZnO en suspensión se tenía una mezcla de diferentes morfologías, y las dimensiones del reactor tubular fueron diferentes para cada sistema, no podría compararse con precisión los resultados uno respecto al otro, sin embargo, se cumple la hipótesis respecto a la factibilidad de degradación photocatalítica de los microplásticos de poliestireno mediante ZnO bio-soportado.

9. Perspectivas

El estudio presentado en la tesis que se sustenta en este documento sugiere los siguientes puntos a considerar sobre la continuidad y contribución a la investigación de materiales fotocatalizadores hechos de biomasas lignocelulósicas sustentables, y su efecto en la degradación de microplásticos en el agua.

- ❖ La obtención de hidrogeles de celulosa a partir de diferentes técnicas de manufactura aditiva en el área de impresión 3D, como lo es, por ejemplo, la técnica de DLP (digital light processing).
- ❖ El decorado de diversos semiconductores, así como la formación de heteroestructuras para evaluar y mejorar la actividad fotocatalítica.
- ❖ La optimización del sistema tubular acoplado a los fotocatalizadores 3D soportados, en donde haya una interacción catalizador-contaminante del tipo transversal al momento de circular el flujo, como se propone en el diseño de la **Figura 44**.

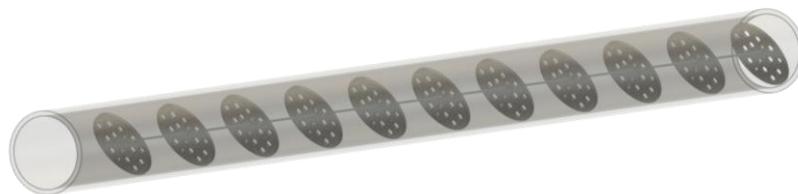


Figura 44. Propuesta de nuevo diseño tubular.

- ❖ El seguimiento y caracterización de los compuestos degradados a partir de técnicas como: TOC, espectrometría de masas, XPS, y resonancia magnética nuclear.

- ❖ Experimentos de degradación fotocatalítica en diferentes tipos de microplásticos.
- ❖ El estudio del tiempo de vida de los radicales en cadenas poliméricas, las cinéticas de reacción y la elucidación de mecanismos de degradación.

10. Logros académicos



El Comité Organizador del XXXVII Congreso Nacional de la SPM 2024, otorga el **PRIMER LUGAR** en modalidad **PÓSTER**

Al trabajo titulado:

ID141: "Novel 3D Printed Nanocellulose derived from *Opuntia ficus indica* as Biotemplates for ZnO insitu growing"

Perteneciente al Simposio

Impresión 3D, Superficies e Interfases Poliméricas

Presentado por:

Emmanuel Cortes Roos, Manuel Alejandro Ávila López, Jael Arlen Briones Magallanes, José Bonilla-Cruz, Tania E. LaraCeniceros

Saltillo, Coah., México 7-11 de octubre del 2024

Dra. Teresa del Castillo Castro
Secretaria General



Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidenta de la SPM



Dra. Catalina María Pérez Berúmen
Co-organizadora





24 August 2024

Emmanuel Cortés Roos
Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)
Nano & Micro Additive Manufacturing Of Polymers & Composites Materials
Laboratory 3d Lab
Monterrey. Nuevo León

Dear Emmanuel,

Congratulations on having won the award for the Best Research Poster with your research "NOVEL 3D PRINTED MICROPOROUS TEMPLATES DERIVED FROM OPUNTIA FICUS INDICA AND A FACILE ROUTE FOR THEIR ZnO DECORATION" presented in the Symposium E3. 3D Printing of Polymers and Polymer (Nano)Composites, at the 32nd International Materials Research Congress 2024 (IMRC).

The award for your First Place is a trip to attend the 2025 MRS Spring Meeting and Exhibit, which will take place April 7-11, 2025, in Seattle, Washington.

In this meeting you will represent the student community of Materials Science and Engineering of Mexico in the annual Student Award Poster Exchange with the Materials Research Society (MRS) of the USA.



Mexico City, April 23rd, 2024

Emmanuel Cortes Roos

Laboratorio de Nano y Micro Manufactura Aditiva de Polímeros y Materiales Compuestos

3DLab

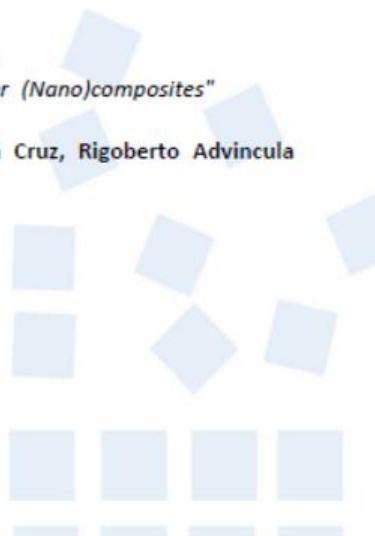
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Mexico

I am pleased to inform you that your contribution "A new insight of microplastics degradation in water using 3D-printed bio-supported photocatalysts" by *Emmanuel Cortes Roos, Manuel Alejandro Ávila López, Francisco Longoria, Jose Bonilla-Cruz, Tania E. Lara-Ceniceros*, has been accepted in symposium E3, 3D Printing of Polymers, Biopolymers and Polymer (Nano)composites at the 32nd International Materials Research Congress, to be held in Cancun, Mexico in August 18 - 23, 2024.

The presentation has been accepted in the Oral Presentation modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than June 14, 2024 by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium
"3D Printing of Polymers, Biopolymers and Polymer (Nano)composites"

Tania Ernestina Lara Ceniceros, Kenan Song, José Bonilla Cruz, Rigoberto Advincula





Referencias

1. Cook, C. R. & Halden, R. U. Ecological and health issues of plastic waste. in *Plastic Waste and Recycling* (2020). doi:10.1016/b978-0-12-817880-5.00020-7.
2. Xu, J. L., Lin, X., Wang, J. J. & Gowen, A. A. A review of potential human health impacts of micro- and nanoplastics exposure. *Science of the Total Environment* vol. 851 (2022).
3. García-Muñoz, P. et al. Photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics in water. A methodological study. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, (2022).
4. Cortes Roos, E. & Juárez Moreno, K. O. Estudio de los efectos toxicológicos de los nanoplásticos en células de colon. *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología* **16**, 1e-20e (2023).
5. Lambert, S., Sinclair, C. & Boxall, A. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **227**, 1–53 (2014).
6. Koelmans, A. A., Besseling, E. & Shim, W. J. Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review. in *Marine Anthropogenic Litter* 325–340 (Springer, Cham, 2015). doi:10.1007/978-3-319-16510-3_12.
7. Browne, M. A., Galloway, T. & Thompson, R. Microplastic—an emerging contaminant of potential concern? *Integr. Environ. Assess. Manag.* **3**, 559–561 (2007).
8. ISO. ISO/TR 21960:2020. Plastics — Environmental aspects — State of knowledge and methodologies. <https://www.iso.org/standard/72300.html> (2020).
9. Kye, H. et al. Microplastics in water systems: A review of their impacts on the environment and their potential hazards. *Helijon* e14359 (2023) doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14359.
10. Bratovcic A. Degradation of Micro-and Nano-Plastics by Photocatalytic Methods. *J. Nanosci. Nanotechnol. Appl.* (2019).
11. FAUNA & FLORA INTERNATIONAL'S. *Breaking down ocean polystyrene An initial investigation into marine uses of foamed polystyrene.* https://www.fauna-flora.org/app/uploads/2020/07/FFI_2020_Breaking-Down-Ocean-Polystyrene_Scoping-Report.pdf.
12. Ahrendt, C. et al. Microplastic ingestion cause intestinal lesions in the intertidal fish *Girella laevifrons*. *Mar. Pollut. Bull.* **151**, (2020).
13. Marcelino Pérez, E. Proceso foto-Fenton como una alternativa en la degradación de microplásticos de poliamida presentes en aguas residuales textiles. (Universitat Politècnica de Valencia, 2022).
14. Pérez, E. M., Bonet-Aracil, M. Á., Bou-Belda, E. & Vicente Candela, R. NYLON 66 DEGRADATION AS MICROPLASTIC POLLUTANT BY PHOTO-FENTON PROCESS. in *Proceedings from the International Congress on Project Management and Engineering* vols 2021-July (2021).
15. Uheida, A., Mejía, H. G., Abdel-Rehim, M., Hamd, W. & Dutta, J. Visible light

- photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *J. Hazard. Mater.* **406**, (2021).
16. Chen, Z., Liu, X., Wei, W., Chen, H. & Ni, B. J. Removal of microplastics and nanoplastics from urban waters: Separation and degradation. *Water Res.* **221**, 118820 (2022).
17. Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta, S. C. Chapter 06. Photocatalysis. in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (2018).
18. Mundo, J., Artículos, N., Carlos Durán-Álvarez, J., Avella, E. & Zanella, R. *Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos photocatalíticos*. www.mundonano.unam.mx / vol. 8 www.mundonano.unam.mx (2015).
19. Domínguez-Jaimes, L. P., Cedillo-González, E. I., Luévano-Hipólito, E., Acuña-Bedoya, J. D. & Hernández-López, J. M. Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO₂ structures. *J. Hazard. Mater.* **413**, (2021).
20. Wang, D. *et al.* Mechanism and experimental study on the photocatalytic performance of Ag/AgCl @ chiral TiO₂ nanofibers photocatalyst: The impact of wastewater components. *J. Hazard. Mater.* **285**, (2015).
21. Nabi, I. *et al.* Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO₂ Nanoparticle Film. *iScience* **23**, (2020).
22. Cao, B. *et al.* Highly-efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution integrated with microplastic degradation over MXene/ZnxCd1-xS photocatalyst. *J. Colloid Interface Sci.* **605**, (2022).
23. Chattopadhyay, P., Camila Ariza-Tarazona, M., Iveth Cedillo-González, E., Siligardi, C. & Simmchen, J. *Photocatalytic collection and degradation of microplastics by self-asymmetric Pac-Man TiO₂*. (2023) doi:10.26434/chemrxiv-2023-3zsvr.
24. Volhard, M. F., Christ, J. J., Blank, L. M. & Jüstel, T. Seawater activated TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds. *Sustain. Chem. Pharm.* **16**, (2020).
25. Tofa, T. S., Kunjali, K. L., Paul, S. & Dutta, J. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environ. Chem. Lett.* **17**, 1341–1346 (2019).
26. Li, N., Tong, K., Yang, L. & Du, X. Review of 3D printing in photocatalytic substrates and catalysts. *Materials Today Energy* vol. 29 (2022).
27. Kosera, V. S., Cruz, T. M., Chaves, E. S. & Tiburtius, E. R. L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **344**, (2017).
28. Sudhaik, A. *et al.* Recent advances in cellulose supported photocatalysis for pollutant mitigation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* vol. 226 (2023).
29. Štiglic, A. D. *et al.* Organic acid cross-linked 3D printed cellulose nanocomposite bioscaffolds with controlled porosity, mechanical strength, and biocompatibility. *iScience* **25**, (2022).
30. Yousif, E., Salimon, J. & Salih, N. New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds. *J. Saudi*

- Chem. Soc.* **16**, (2012).
- 31. Kovačević, V., Bravar, M., Lorvić, L., Šegudović, N. & Hace, D. GPC and structural analysis of polystyrene degradation. *Polym. Photochem.* **4**, (1984).
 - 32. Kiatkamjornwong, S., Sonsuk, M., Wittayapichet, S., Prasassarakich, P. & Vejjanukroh, P. C. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. *Polym. Degrad. Stab.* **66**, (1999).
 - 33. Tan, J. Z. Y. et al. 3D direct ink printed materials for chemical conversion and environmental remediation applications: a review. *Journal of Materials Chemistry A* (2023) doi:10.1039/d2ta08922j.
 - 34. Li, X. et al. The interface design and properties enhancement of ZnO/cellulose composites: Branching fiber network to guide the assembly of ZnO flower. *J. Colloid Interface Sci.* **641**, 539–552 (2023).
 - 35. Zhu, P., Feng, L., Ding, Z. & Bai, X. Preparation of Spherical Cellulose Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Mixed Acid Hydrolysis with Different Pretreatment Routes. *Int. J. Mol. Sci.* **23**, (2022).
 - 36. Hernández-Francisco, E. et al. Entangled cellulose nanofibrils/nanosheets derived from native mexican agave for lead(II) ion removal. *Cellulose* **27**, (2020).
 - 37. Bai, W. et al. Robust and recyclable macroscopic g-C₃N₄/cellulose hybrid photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **504**, (2020).
 - 38. Olmos-Juste, R., Alonso-Lerma, B., Pérez-Jiménez, R., Gabilondo, N. & Eceiza, A. 3D printed alginate-cellulose nanofibers based patches for local curcumin administration. *Carbohydr. Polym.* **264**, (2021).
 - 39. Orrabalís, C. et al. Characterization of nanocellulose obtained from cereus forbesii (a South american cactus). *Mater. Res.* **22**, (2019).
 - 40. Duan, L., Yu, W. & Li, Z. Analysis of structural changes in jute fibers after peracetic acid treatment. *J. Eng. Fiber. Fabr.* **12**, (2017).
 - 41. Križman, P., Kovač, F. & Forte Tavčer, P. Bleaching of cotton fabric with peracetic acid in the presence of different activators. *Color. Technol.* **121**, (2005).
 - 42. Trache, D. et al. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in Chemistry* vol. 8 (2020).
 - 43. Marques de Farias, P. et al. Nopal cladode as a novel reinforcing and antioxidant agent for starch-based films: A comparison with lignin and propolis extract. *Int. J. Biol. Macromol.* **183**, (2021).
 - 44. Guevara-Arauza, J. C. Industrial uses of opuntia spp. by-products. in *Opuntia spp.: Chemistry, Bioactivity and Industrial Applications* (2021). doi:10.1007/978-3-030-78444-7_37.
 - 45. Koh, J. J. et al. 3D-Printed Anti-Fouling Cellulose Mesh for Highly Efficient Oil/Water Separation Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, (2019).
 - 46. Li, L., Li, J., Luo, H., Li, S. & Yang, J. Physicochemical and Photocatalytic Properties of 3D-Printed TiO₂/Chitin/Cellulose Composite with Ordered Porous Structures. *Polymers (Basel)*. **14**, (2022).
 - 47. Ajdary, R. et al. Acetylated Nanocellulose for Single-Component Bioinks and Cell Proliferation on 3D-Printed Scaffolds. *Biomacromolecules* **20**, (2019).
 - 48. Khan, M. M. Semiconductors as photocatalysts: UV light active materials. in

- Theoretical Concepts of Photocatalysis* 33–51 (Elsevier, 2023). doi:10.1016/b978-0-323-95191-3.00004-3.
- 49. Alvi, N. ul H., Mulla, M. Y., Abitbol, T., Fall, A. & Beni, V. The Fast and One-Step Growth of ZnO Nanorods on Cellulose Nanofibers for Highly Sensitive Photosensors. *Nanomaterials* **13**, (2023).
 - 50. Zhao, S. W., Guo, C. R., Hu, Y. Z., Guo, Y. R. & Pan, Q. J. The preparation and antibacterial activity of cellulose/ZnO composite: A review. *Open Chemistry* vol. 16 9–20 (2018).
 - 51. Mohtaram, F. et al. Electrospun ZnO nanofiber interlayers for enhanced performance of organic photovoltaic devices. *Sol. Energy* **197**, 311–316 (2020).
 - 52. Kardeş, M., Yatmaz, H. C. & Öztürk, K. ZnO Nanorods Grown on Flexible Polyurethane Foam Surfaces for Photocatalytic Azo Dye Treatment. *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 6605–6613 (2023).
 - 53. Vernardou, D. et al. pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth. *Thin Solid Films* **515**, 8764–8767 (2007).
 - 54. Baruah, S. & Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, (2009).
 - 55. Anandhi, S., Sagaya Amala Immanuel, A., Ramkumar, V. & Sudhakar, C. Effect of solvent on ZnO nanoparticles by simple sol-gel method. *Mater. Today Proc.* (2023) doi:10.1016/j.matpr.2023.06.232.
 - 56. Guan, Y. et al. Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* **132**, (2019).
 - 57. Kim, Y. H. et al. 3D-Printed Pectin/Carboxymethyl Cellulose/ZnO Bio-Inks: Comparative Analysis with the Solution Casting Method. *Polymers (Basel)*. **14**, (2022).
 - 58. Hasanpour, M., Motahari, S., Jing, D. & Hatami, M. Investigation of operation parameters on the removal efficiency of methyl orange pollutant by cellulose/zinc oxide hybrid aerogel. *Chemosphere* **284**, (2021).
 - 59. Shi, C. et al. Construction of Ag–ZnO/cellulose nanocomposites via tunable cellulose size for improving photocatalytic performance. *J. Clean. Prod.* **288**, (2021).
 - 60. Li, X., Zhang, L., Wang, Z., Wu, S. & Ma, J. Cellulose controlled zinc oxide nanoparticles with adjustable morphology and their photocatalytic performances. *Carbohydr. Polym.* **259**, (2021).
 - 61. Oyewo, O. A., Adeniyi, A., Sithole, B. B. & Onyango, M. S. Sawdust-Based Cellulose Nanocrystals Incorporated with ZnO Nanoparticles as Efficient Adsorption Media in the Removal of Methylene Blue Dye. *ACS Omega* **5**, 18798–18807 (2020).
 - 62. Abdalkarim, S. Y. H., Yu, H. Y., Wang, C., Huang, L. X. & Yao, J. Green synthesis of sheet-like cellulose nanocrystal–zinc oxide nanohybrids with multifunctional performance through one-step hydrothermal method. *Cellulose* **25**, (2018).
 - 63. Liu, S., Yao, K., Wang, B. & Ma, M. G. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cellulose/ZnO composites and its thermal transformation to

- ZnO/carbon composites. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* **26**, (2017).
64. Linda, T., Muthupoongodi, S., Sahaya Shajan, X. & Balakumar, S. Photocatalytic Degradation of Congo Red and Crystal Violet Dyes on Cellulose/ PVC/ZnO Composites under UV Light Irradiation. in *Materials Today: Proceedings* vol. 3 (2016).
65. Bazant, P., Kuritka, I., Munster, L. & Kalina, L. Microwave solvothermal decoration of the cellulose surface by nanostructured hybrid Ag/ZnO particles: a joint XPS, XRD and SEM study. *Cellulose* **22**, (2015).
66. Fu, F. et al. Construction of cellulose based ZnO nanocomposite films with antibacterial properties through one-step coagulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, (2015).
67. Wan, C. & Li, J. Embedding ZnO nanorods into porous cellulose aerogels via a facile one-step low-temperature hydrothermal method. *Mater. Des.* **83**, (2015).
68. Zuo, H. F., Guo, Y. R., Li, S. J. & Pan, Q. J. Application of microcrystalline cellulose to fabricate ZnO with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **617**, 823–827 (2014).
69. Gonçalves, G. et al. Growth, structural, and optical characterization of ZnO-coated cellulosic fibers. *Cryst. Growth Des.* **9**, (2009).
70. Jing, D., Liu, H., Zhang, X., Zhao, L. & Guo, L. Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: Reactor design and preliminary results. *Energy Convers. Manag.* **50**, (2009).
71. Fernando, L. et al. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Rev. Lasallista Investig.* **1**, (2003).
72. Ivleva, N. P. Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives. *Chemical Reviews* vol. 121 (2021).
73. Shi, C. et al. Contribution of surface carboxyl of cellulose in the formation mechanism and interfacial catalysis activity of ZnO/cellulose nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* **618**, (2023).
74. Pascoli, D. U., Dichiara, A., Roumeli, E., Gustafson, R. & Bura, R. Lignocellulosic nanomaterials production from wheat straw via peracetic acid pretreatment and their application in plastic composites. *Carbohydr. Polym.* **295**, (2022).
75. Khenblouche, A. et al. Extraction and characterization of cellulose microfibers from Retama raetam stems. *Polímeros* **29**, 1–8 (2019).
76. Kurian, J. K., Gariepy, Y., Orsat, V. & Raghavan, G. S. V. Microwave-assisted lime treatment and recovery of lignin from hydrothermally treated sweet sorghum bagasse. *Biofuels* **6**, 341–355 (2015).
77. Md Salim, R., Asik, J. & Sarjadi, M. S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native Leucaena leucocephala bark. *Wood Sci. Technol.* **55**, 295–313 (2021).
78. Ahvenainen, P., Kontro, I. & Svedström, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. *Cellulose* **23**, 1073–1086 (2016).
79. Yang, X., Reid, M. S., Olsén, P. & Berglund, L. A. Eco-Friendly Cellulose Nanofibrils Designed by Nature: Effects from Preserving Native State. *ACS*

- Nano **14**, 724–735 (2020).
- 80. Ali, K. A., Wahba, M. I., Abou-Zeid, R. E. & Kamel, S. Development of carrageenan modified with nanocellulose-based materials in removing of Cu²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and Fe²⁺. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **16**, (2019).
 - 81. da Silva Perez, D., Montanari, S. & Vignon, M. R. TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules* **4**, (2003).
 - 82. Abdel-Halim, E. S. & Al-Deyab, S. S. Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid. *Carbohydr. Polym.* **86**, (2011).
 - 83. Amorim, P. A. *et al.* Insights on shear rheology of inks for extrusion-based 3D bioprinting. *Bioprinting* vol. 22 (2021).
 - 84. Ávila-López, M. A. *et al.* Photodegradation of Air and Water Contaminants Using 3D-Printed TiO₂Nanoparticle Scaffolds. *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 11437–11446 (2022).
 - 85. Bonilla-Cruz, J., Ávila-López, M. A., Rodríguez, F. E. L., Aguilar-Elguezabal, A. & Lara-Ceniceros, T. E. 3D printable ceramic pastes design: Correlating rheology & printability. *J. Eur. Ceram. Soc.* **42**, 6033–6039 (2022).
 - 86. Pinpru, N., Mai Sci, C. J. & Woramongkolchai, S. *Crosslinking Effects on Alginate/Carboxymethyl Cellulose Packaging Film Properties*. vol. 47 <http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/> (2020).
 - 87. Farooq, A. *et al.* Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. *International Journal of Biological Macromolecules* vol. 154 (2020).
 - 88. Moungsrijun, S., Sujinnapram, S. & Sutthana, S. Synthesis and characterization of zinc oxide prepared with ammonium hydroxide and photocatalytic application of organic dye under ultraviolet illumination. *Monatshefte fur Chemie* **148**, 1177–1183 (2017).
 - 89. Haque, M. A. & Mahalakshmi, S. Effect of Triethanolamine on Zinc Oxide Nanoparticles. *Mater. Focus* **2**, (2013).
 - 90. Hu, R. *et al.* Fabrication of ZnO@Cotton fabric with anti-bacterial and radiation barrier properties using an economical and environmentally friendly method. *Cellulose* **27**, (2020).
 - 91. Daemi, H. & Barikani, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Sci. Iran.* **19**, (2012).
 - 92. Hu, Z. H., Omer, A. M., Ouyang, X. K. & Yu, D. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.* **108**, (2018).
 - 93. Li, H. *et al.* Macro-/nanoporous Al-doped ZnO/cellulose composites based on tunable cellulose fiber sizes for enhancing photocatalytic properties. *Carbohydr. Polym.* **250**, (2020).
 - 94. Piña-Pérez, Y. *et al.* Ethylenediamine-assisted solvothermal synthesis of ZnS/ZnO photocatalytic heterojunction for high-efficiency hydrogen production. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **31**, 36118–36135 (2023).
 - 95. Cabrera-German, D., Molar-Velázquez, G., Gómez-Sosa, G., de la Cruz, W. & Herrera-Gomez, A. Detailed peak fitting analysis of the Zn 2p photoemission spectrum for metallic films and its initial oxidation stages.

- Surf. Interface Anal.* **49**, (2017).
96. Chaker, A. et al. Nanoscale Patterning of Zinc Oxide from Zinc Acetate Using Electron Beam Lithography for the Preparation of Hard Lithographic Masks. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, (2021).
 97. Fang, J., Xuan, Y. & Li, Q. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. *Sci. China Technol. Sci.* **53**, (2010).
 98. Yabagi, J. A. et al. The effect of gamma irradiation on chemical, morphology and optical properties of polystyrene nanosphere at various exposure time. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* vol. 298 (2018).
 99. Halim, A. et al. Expanded polystyrene waste valorization as a hydrophobic coating II: packaging application. *South African J. Chem. Eng.* **49**, 114–121 (2024).
 100. Bonilla-Cruz, J. et al. Controlled grafting-from of polystyrene on polybutadiene: Mechanism and spectroscopic evidence of the functionalization of polybutadiene with 4-Oxo-TEMPO. *Macromol. Chem. Phys.* **209**, (2008).
 101. S, D. Ial, T, S. J. & C, R. Solid-phase photodegradation of polystyrene by nano TiO₂ under ultraviolet radiation. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **12**, (2019).
 102. S, D. Ial, T, S. J., C, R. & KJ, A. Accelerated Photodegradation of Solid Phase Polystyrene by Nano TiO₂-Graphene Oxide Composite under Ultraviolet radiation. *Polym. Degrad. Stab.* **184**, (2021).
 103. E.G. Lewars. Oxiranes and Oxirenes. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (eds. Alan R. Katritzky & Charles W. Rees) vol. 7 98–99 (1984).
 104. Achhammer, B. G., Reiney, M. J., Wall, L. A. & Reinhart, F. W. Study of degradation of polystyrene by means of mass spectrometry. *J. Polym. Sci.* **8**, (1952).
 105. Yousif, E. & Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus* vol. 2 (2013).
 106. Verma, R., Singhvi, C., Venkatesh, A. & Polshettiwar, V. Defects tune the acidic strength of amorphous aluminosilicates. *Nat. Commun.* **15**, (2024).
 107. Zhang, J. et al. Synthesis and characterization of polystyrene oligomers with several pendent epoxy groups. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, (2010).
 108. Mylläri, V., Ruoko, T. P. & Syrjälä, S. A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, (2015).
 109. Thomas, R. T., Nair, V. & Sandhyarani, N. TiO₂ nanoparticle assisted solid phase photocatalytic degradation of polythene film: A mechanistic investigation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **422**, (2013).
 110. Sousa, A. R., Amorim, K. L. E., Medeiros, E. S., Mélo, T. J. A. & Rabello, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, (2006).
 111. Mejía-Torres, I. S. et al. Chemical effect of photo-irradiation in expanded polystyrene studied by XPS. *Polym. Bull.* **75**, (2018).
 112. Tian, L. et al. A carbon-14 radiotracer-based study on the phototransformation of polystyrene nanoplastics in water: Versus in air.

- Environ. Sci. Nano* **6**, (2019).
- 113. Verma, S. et al. Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, (2019).
 - 114. Chen, X., Wu, Z., Liu, D. & Gao, Z. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, (2017).
 - 115. Ghorbani, M., Solaimany Nazar, A. R., Frahadian, M. & Khosravi, M. Facile synthesis of Z-scheme ZnO-nanorod @ BiOBr-nanosheet heterojunction as efficient visible-light responsive photocatalyst: The effect of electrolyte and scavengers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **429**, (2022).