

Eliminación de color de efluentes provenientes de la extracción de aceite de palma usando
bionanocompositos de celulosa y nanopartículas de óxidos de hierro

Laura Andrea Cuspoca Martínez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Directora

Marianny Yajaira Combariza Montañez

Doctora en Química

Codirector

Mauricio Cerón Cifuentes

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A mis papás, Alfredo y Olga y a mis hermanas Gabriela y Angela, quienes a pesar de la distancia me han brindado amor y apoyo incondicional.

A mi nona, tía y primos que me acogieron en su hogar durante este proceso.

A Julián, por acompañarme y amarme.

A mi familia, por estar tan pendiente de mí durante mi paso por la universidad.

Agradecimientos

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

La Universidad industrial de Santander y el grupo de investigación GIFTEX, por la financiación de este trabajo.

Al Parque tecnológico Guatiguará por el apoyo técnico.

Muy especialmente a la profesora Marianny Yajaira Combariza, al Dr. Sergio Ovalle y al Dr. Mauricio Cerón por la dirección de este trabajo y todo el apoyo científico y personal.

A mis compañeros y amigos de trabajo, Brenda, Luis y Ernesto, sin ustedes este proceso no hubiera sido igual de divertido y llevadero.

A mis dos más grandes amigas que esta etapa pudo haberme dejado, Daniela y Nubia por la compañía, el cariño y el apoyo brindado.

Y por último a todas aquellas personas que hicieron parte de mi vida durante mi estancia en la universidad, Laura, Silvia, Camilo, Danilo y mis demás compañeros sin los cuales no habría disfrutado tanto mi tiempo acá.

Resumen

Título: Eliminación de color de efluentes provenientes de la extracción de aceite de palma usando bionanocompositos de celulosa y nanopartículas de óxidos de hierro

Autor: Laura Andrea Cuspoca Martínez**

Palabras claves: POME, fibras de fique, óxidos de hierro, bionanocompositos.

Descripción:

Colombia es el cuarto productor de aceite de palma en el mundo y el primero en América. Si bien la obtención de este producto significa importantes avances económicos para el país, los efluentes que son desechados tras este proceso (POME) son hasta 100 veces más contaminantes que las aguas residuales municipales, lo que implica un gran impacto ambiental cuando son desechados a las fuentes hídricas. Actualmente estos efluentes son tratados mediante procesos biológicos que incluyen una serie de estanques, sin embargo, aunque los niveles de DQO y DBO disminuyen considerablemente, el color no es considerado en el tratamiento y el POME es desechado presentando su color marrón característico.

Estudios previos realizados en el grupo de investigación (GIFTEX) demuestran que los bionanocompositos (fique/NPs de óxidos de hierro) funcionan eficazmente para la eliminación de colorantes en aguas residuales de la industria textil. Por lo que en esta investigación se plantea el uso de este material para la eliminación del color en los POME y el estudio de la influencia de 3 variables controlables (pH, cantidad de bionanocomposito y cantidad de agente oxidante (H_2O_2)), para determinar los valores óptimos para lograr un mayor porcentaje de eliminación del color.

El bionanocomposito fue obtenido mediante el método de coprecipitación usando soluciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} en relación 1:1 en medio básico, empleando fibras de fique como soporte para la síntesis. El material fue caracterizado mediante FTIR-ATR, DRX, UV-Vis RD, SEM y TGA. La actividad catalítica del bionanocomposito fue probada mediante un diseño experimental factorial 3^3 en la eliminación del color en soluciones sin diluir de POME. Logrando porcentajes de eliminación de color por encima del 80%. Con los resultados obtenidos y mediante el programa *statgraphics* se encontraron los valores ideales de los 3 factores estudiados para alcanzar los mayores porcentajes de eliminación del color en los efluentes, demostrando así que los bionanocompositos eliminan considerablemente el color en los efluentes provenientes de la extracción de aceite de palma.

Abstract

Title: Color removal of Palm Oil Mill Effluents using cellulose bionanocomposites and iron oxide nanoparticles

Author: Laura Andrea Cuspoca Martínez**

Key words: POME, fique fibers, iron oxides, bionanocomposites

Description:

Colombia is the fourth largest palm oil producer in the world and the first in America. Although obtaining this product means important economic advances for the country, the effluents that are discarded after this process (Palm Oil Mill Effluents (POME)) are up to 100 times more polluting than municipal wastewater, which implies a huge environmental impact when they are disposed to water sources. These effluents are currently treated by biological processes including several ponds, however, although the levels of COD and BOD are decreasing substantially, the color is not considered in the treatment and the POME that is discarded still presents its characteristic brown color.

Previous studies carried out in the research group (GIFTEX) show that bionanocomposites (fique/iron oxide nanoparticles) work effectively for the elimination of dyes in wastewater from the textile industry. Therefore, in this research the use of this material is proposed for the elimination of color in POME and the study of the influence of 3 controllable variables (pH, the amount of bionanocomposite and the amount of oxidizing agent (H_2O_2)), to determine optimal values to achieve a higher percentage of color removal.

The bionanocomposite was obtained by the coprecipitation method using Fe^{3+} and Fe^{2+} solutions in relation 1:1 in basic medium, using fique fibers as a support for the synthesis. The material was characterized by FTIR-ATR, DRX, UV-Vis RD, SEM and TGA. The catalytic activity of the bionanocomposite was tested by an experimental factorial design 3^3 on color removal in undiluted POME solutions. Achieving color elimination percentages above 80%. With the results obtained and through the *statgraphics* program the ideal values of the 3 factors studied were found to reach the highest percentages of color elimination in the effluents, demonstrating that bionanocomposites significantly eliminate color of the Palm Oil Mill Effluents.

Contenido

Introducción	8
1 Objetivos	14
1.1 Objetivo general.....	14
1.2 Objetivos específicos	14
2 Marco teórico	15
2.1 Referente conceptual.....	15
2.1.1 Palma de aceite.....	15
2.1.2 Producción del aceite de palma en Colombia.	17
2.1.3 POME.....	17
2.1.4 Bionanocompositos.....	20
2.1.5 Procesos de oxidación avanzada	22
2.1.6 NPs de óxidos de hierro y reacciones tipo Fenton	24
2.1.7 Técnicas de análisis usadas en la caracterización de bionanocompositos.	27
2.2 Antecedentes	29
3 Metodología	30
3.1 Materiales y reactivos	31
3.2 Síntesis de los bionanocompositos	32

3.2.1	Limpieza de fibras de fique y tratamiento ácido-base	32
3.2.2	Síntesis de las NPs de óxidos de hierro.....	32
3.3	Caracterización de los bionanocompositos.....	33
3.3.1	UV-Vis de reflectancia difusa.....	33
3.3.2	Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	
	33	
3.3.3	Difracción de rayos x (DRX)	34
3.3.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	34
3.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA).....	35
3.4	Ensayos de remoción de color de los POME.....	35
4	Resultados y discusión	37
4.1	Caracterización del bionanocomposito.....	38
4.1.1	UV-Vis de reflectancia difusa.....	38
4.1.2	Espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).	40
4.1.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	43
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	46
4.1.5	Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
4.2	Ensayos de remoción de color en los POME y análisis estadístico.....	49
5	Conclusiones	63
	Bibliografía.....	64

Listado de Figuras.

Figura 1. <i>Palma de aceite. Elaeis guineensis</i>	15
Figura 2 <i>Frut de la palma de aceite</i>	16
Figura 3 <i>Unidad estructural de la celulosa</i>	21
Figura 4 <i>Reacción Fenton</i>	23
Figura 5 <i>Conjunto de reacciones involucradas en procesos de degradación</i>	24
Figura 6 <i>Proceso de oxidación heterogéneo tipo Fenton</i>	25
Figura 7 <i>Esquema general de la estrategia metodológica</i>	31
Figura 8 <i>Muestras para el análisis de espectroscopía UV-Vis RD</i>	33
Figura 9 a. <i>Espectros UV-Vis RD de las fibras crudas, fibras alcalinizadas, el bionanocomposito y óxido de hierro. b.</i> <i>De izquierda a derecha : fibras crudas, fibras alcalinizadas, bionanocomposito, óxido de hierro</i>	38
Figura 10 <i>Espectro infrarrojo del solido remanente de la síntesis de la NPs</i>	40
Figura 11 <i>Espectros FTIR (ATR) fibras de fique y Bionanocomposito</i>	41
Figura 12 <i>Espectros de IR fibras de fique y bionanocomposito (2000-1100 nm)</i>	42
Figura 13 <i>Patrones de difracción de a. la fibra cruda b. la fibra alcalinizada y c. el bionanocomposito</i>	43
Figura 14 <i>Micrografías SEM y análisis elemental EDS</i>	47
Figura 15 <i>Curva de TGA y curva DTG</i>	48
Figura 16 <i>Espectro UV-Vis experimento 1 del diseño experimental</i>	50
Figura 17 <i>Espectro UV-Vis experimento 9 del diseño experimental</i>	51
Figura 18 <i>Gráfico de Pareto estandarizado</i>	53
Figura 19 <i>Gráfico de efectos principales</i>	54
Figura 20 <i>Gráfico de superficie de respuesta estimada</i>	55

Figura 21 <i>Espectro UV-Vis, experimento factores óptimos: pH 2, 148,91 mg bionanocomposito y 0,1 mL H₂O₂</i>	57
Figura 22 <i>Espectro UV-Vis, experimento factores óptimos: pH 2, 148,91 mg bionanocomposito y 0,1 mL H₂O₂</i>	58
Figura 23 <i>Espectro UV-Vis, Control 1</i>	59
Figura 24 <i>Espectro UV-Vis, Control 2</i>	60
Figura 25 <i>Espectro UV-Vis, Control 3</i>	61
Figura 26 <i>Espectro UV-Vis, Control 4</i>	62

Listado de tablas.

Tabla 1 <i>Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015) y del Departamento de Medio Ambiente de Malasia (2015) para el vertimiento de POME en cuerpos de agua</i>	20
Tabla 2 <i>Valores de factores controlables estudiados</i>	35
Tabla 3 <i>Diseño experimental (factorial 3³)</i>	36
Tabla 4 <i>Reflexiones teóricas representativas de la celulosa tipo I</i>	44
Tabla 5 <i>Reflexiones teóricas representativas de la hematita</i>	45
Tabla 6 <i>Reflexiones teóricas representativas de la goethita</i>	45
Tabla 7 <i>Reflexiones teóricas representativas de la magnetita</i>	45
Tabla 8 <i>Porcentajes de eliminación de color para el experimento 1</i>	50
Tabla 9 <i>Porcentajes de eliminación de color para el experimento 9</i>	52
Tabla 10 <i>Factores óptimos</i>	56
Tabla 11 <i>Experimentos de control</i>	59

Introducción

Si bien la industria del aceite de palma se reconoce por su contribución al crecimiento económico y al desarrollo del país, el procesamiento del fruto de la palma requiere de grandes cantidades de agua que se convierten eventualmente en efluentes con alta carga orgánica.(Parthasarathy et al., 2016; Singh et al., 2010) Estos efluentes se conocen como POME por sus siglas en inglés (*Palm Oil Mill Effluent*) Por lo general, se requieren alrededor de 5-7,5 toneladas de agua para la producción de 1 tonelada de aceite de palma crudo y más del 50% del agua utilizada en el proceso se convierte en POME.(Teng et al., 2013) La contaminación que generan estos efluentes es 100 veces mayor que la de las aguas residuales municipales debido a las altas demandas química y bioquímica de oxígeno y a las elevadas concentraciones de nitrógeno orgánico y fósforo que contiene.(Adiloğlu et al., 2012)

En las unidades extractoras de aceite de palma el POME se trata mediante procesos biológicos. Una planta de tratamiento biológico típica incluye estanques anaeróbicos facultativos y aeróbicos dispuestos en serie. Mediante este tratamiento, que dura entre 120 y 140 días, se disminuye considerablemente la DBO y DQO del efluente, aunque no su coloración. A la salida del tratamiento biológico, el POME presenta una coloración marrón oscura debida a la presencia de lignina, taninos y sus productos de degradación. La presencia de estos pigmentos puede causar problemas ambientales, como la inhibición del crecimiento de organismos acuáticos fotosintéticos al reducir la penetración de la luz solar.(Azmi Aris, Ooi Boon Siew , Kon Suh Kee, 2008; Neoh et al., 2013; Pandia et al., 2018; Subramaniam et al., 2018)

Por lo anterior es necesario resolver adecuadamente el problema del tratamiento de los POME para evitar la contaminación del medio ambiente y un posible impacto en la salud

humana. El desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de los efluentes se vuelve indispensable ya que, si bien los métodos biológicos convencionales disminuyen la DQO y el DBO y otros factores regulados, estos no son suficientes para eliminar el color del efluente. Por tanto, es pertinente investigar en alternativas sostenibles, económicas, eficientes y fácilmente aplicables a nivel industrial para eliminar el color de efluentes industriales.

Los bionanocompositos que combinan una matriz celulósica con óxidos metálicos pueden ser parte de la solución a este problema. Estudios previos realizados en el Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental (GIFTEX) de la Universidad Industrial de Santander, demuestran que estos materiales pueden eliminar colorantes de aguas residuales de la industria textil y adsorber selectivamente compuestos azufrados en combustibles fósiles. (S. A. Ovalle-Serrano et al., 2015) En este trabajo de investigación se propone sintetizar un bionanocomposito de fibras de fique y nanopartículas de óxido de hierro y evaluar la influencia de condiciones experimentales como pH, cantidad de bionanocomposito y cantidad de agente oxidante (H_2O_2) sobre su capacidad catalítica para la eliminación del color de los POME.

El material bionanocompuesto se sintetizó usando como precursores soluciones de Fe^{3+}/Fe^{2+} en medio amoniacal y fibras de fique como matriz de soporte para la síntesis. La caracterización del material se llevó a cabo mediante difracción de rayos x (DRX), espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por análisis termogravimétrico (TGA). El desempeño del bionanocomposito en la eliminación del color de los POME se evaluó teniendo en cuenta 3 variables: pH, cantidad del material y cantidad del agente oxidante (H_2O_2). El seguimiento de los porcentajes de remoción de color se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Vis y con los resultados obtenidos se encontraron las

mejores condiciones para la eliminación del color por medio del análisis estadístico realizado en el programa *statgraphics*. De acuerdo con los resultados obtenidos, el bionanocomposito se muestra como un material prometedor para el tratamiento terciario y/o la eliminación del color de los efluentes provenientes de la extracción del acetite de palma.

1 Objetivos

1.1 Objetivo general

Evaluar el desempeño de bionanocompositos de fibras de fique y nanopartículas de óxidos de hierro en la remoción de color de efluentes de la extracción de aceite de palma (POME, *Palm Oil Mill Effluent*).

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar y caracterizar bionanocompositos de celulosa y nanopartículas de óxidos de hierro

Estudiar las variables que influyen en el desempeño del bionanocomposito para la remoción de color de POME.

2 Marco teórico

2.1 Referente conceptual

2.1.1 Palma de aceite

La palma aceitera es una planta monocotiledónea de la familia *Palmae* especie *Elaeis guineensis* (**Figura 1**). La palma puede crecer hasta una altura de 20 a 30 metros y tener una vida productiva de 25 a 30 años. Los racimos pueden pesar hasta 30-40 kg y contener hasta 2000 frutos pequeños de forma ovoide, de 3 a 6 cm de largo y 1,5 a 12 gramos de peso (**Figura 2**). El cultivo es único porque produce dos tipos de aceite: aceite de palma y aceite de almendra o palmiste.(Edem, 2002)

Figura 1.

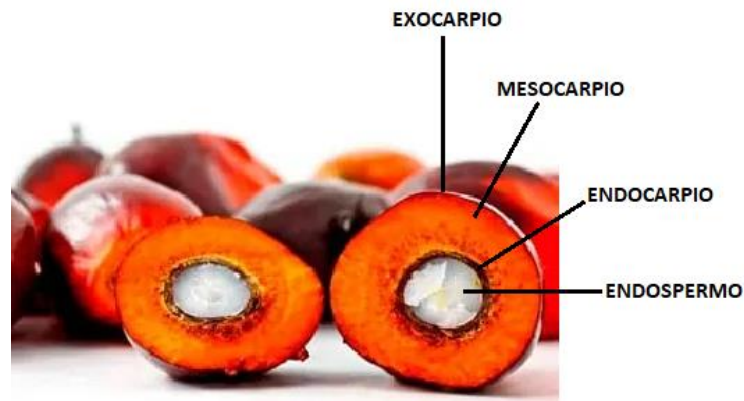
Palma de aceite. Elaeis guineensis.



Los frutos tienen piel lisa y brillante (exocarpio), inicialmente de color oscuro que se torna naranja-rojizo al madurar. La pulpa o tejido fibroso (mesocarpio) contiene sacos lipídicos de donde se extrae el aceite. Las nueces o semillas están recubiertas por un tejido oscuro y resistente (endocarpio) que contiene una almendra (endospermo) de donde se extrae el palmiste.(Borrero., n.d.),(Sambanthamurthi et al., 2000)

Figura 2

Fruto de la palma de aceite.(Spratt, 2014)



La palma de aceite es la planta oleaginosa más productiva del planeta. Una hectárea del cultivo produce entre 6 y 10 veces más aceite que otras oleaginosas como la soya, el maní y el girasol. El aceite de palma es el de mayor consumo a nivel mundial y, junto con el aceite de soya, representan más de 50 % del consumo total de aceites y grasas vegetales.(Fedepalma, 2021; Kumar, 2016) El aceite de palma es más barato que el aceite de maní, de maíz o el de soja. Dependiendo de la cantidad de carotenoides presentes, el nivel de oxidación de la lipoxigenasa en los frutos en diferentes momentos antes del procesamiento, la oxidación catalizada por el hierro y el abultamiento durante el proceso, su color puede variar de amarillo claro a rojo anaranjado.(Edem, 2002)

Como en todos los aceites, los triacilgliceroles (TAGs) son los componentes principales del aceite de palma. Más del 95% del aceite de palma está compuesto por una mezcla de TAGs, es decir, triésteres de glicerol con ácidos grasos. En el proceso de extracción de aceite del mesocarpio, el TAG hidrofóbico atrae otros componentes celulares solubles en grasa o solubles en aceite. Estos son los componentes menores del aceite de palma, como fosfolípidos, esteroides, pigmentos, tocoferoles y oligoelementos. Los otros componentes del

aceite de palma son los metabolitos biosintéticos y los productos activos lipolíticos de los TAGs.(Sambanthamurthi et al., 2000) La versatilidad de la palma aceitera permite una amplia gama de aplicaciones en las industrias alimentaria, oleo química, de energías renovables y en productos ecológicos elaborados a partir de biomasa como aceites comestibles, concentrados, cosméticos, pinturas, jabones y biocombustibles.(Fedepalma, 2021)

2.1.2 *Producción del aceite de palma en Colombia.*

La producción mundial de aceite de palma se concentra principalmente en Malasia e Indonesia, con más del 80 % de la producción mundial. Colombia con una producción del 2% de aceite de palma, es cuarto en el mundo y líder en América. La "palma africana" se ha convertido en uno de los cultivos comerciales más importantes de Colombia: en 2013 ocupó el tercer lugar después del café y la fruta, representando el 9% del área total sembrada y el 13% del área total de cultivos "permanentes".(Potter, 2020)

Actualmente Colombia cuenta con 595 772 hectáreas de palma sembrada ubicadas en 162 municipios de 21 departamentos del territorio colombiano, siendo 499 364 hectáreas de producción y 96 354 hectáreas en desarrollo, produciendo cerca de 1 747 377 toneladas de aceite de palma crudo en 2021.(Fedepalma, 2021)

2.1.3 *POME*

Los efluentes provenientes de la extracción de aceite de palma POME (*Palm Oil Mill Effluent*) son el agua residual producida por el procesamiento del fruto de la palma de aceite. Se estima que, por cada tonelada de aceite de palma producida, se necesitan entre 5 y 7,5 toneladas de agua, y más del 50% del agua eventualmente se convertirá en POME. Estos efluentes sin tratar son residuos líquidos espesos de color marrón y altas temperaturas (80-90 °C) que contienen pigmentos orgánicos como antocianinas, caroteno, polifenoles, lignina

y taninos. Se caracterizan por un pH de 3,5 a 5,0, una demanda química de oxígeno (DQO) de 16 000 a 100 000 mg L⁻¹, una demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) de 10 000 a 40 000 mg L⁻¹ y un alto contenido de sólidos suspendidos totales (SST) de 5 000 a 54 000 mg L⁻¹.(Ahmad et al., 2003; Alhaji et al., 2016)

El color marrón de los POME generalmente está relacionado con la presencia de lignina y sus productos de degradación, taninos, ácidos húmicos, carotenos, otros fenólicos recalcitrantes, lípidos y ácidos grasos de las semillas de la palma liberados durante el proceso de extracción con vapor.(Neoh et al., 2013; Zainal et al., 2017) Generalmente, los POME son tratados por métodos biológicos antes de ser liberados al medio ambiente. El tratamiento biológico de estos efluentes consta de una serie de estanques tanto de estabilización de desechos como de oxidación multifuncionales. La serie de estanques en el sistema se utilizan para evitar que los POME sin tratar se mezclen con los estanques tratados controlando mejor el tiempo de residencia y la calidad de las aguas residuales. Como pretratamiento, los POME pasan por un proceso de filtración para eliminar la arena y el aceite, y luego fluyen hacia una serie de lagunas artificiales: estanques de enfriamiento, anaeróbicos, facultativos y aeróbicos. Antes de llegar a los tanques anaeróbicos, los POME se enfrían a alrededor de 34,8 °C en el tanque de enfriamiento. Posteriormente, son digeridos anaeróbicamente en estanques más profundos. Luego del tanque anaeróbico hay un tanque facultativo cuya función es estabilizar las aguas residuales mediante la combinación de bacterias anaeróbicas y aeróbicas. Después del tanque facultativo, los POME se pasan al tanque aeróbico para su digestión, usualmente con aireación mecánica para proporcionar oxígeno y acelerar la digestión. Finalmente, los POME procesados circulan a través del tanque de sedimentación y luego se liberan al medio ambiente.(Ng et al., 2019)

Los POME tratados biológicamente tienden a mantener la coloración marrón oscuro. La liberación de estas aguas residuales coloreadas que contienen todavía una alta DQO y fenoles biorrecalcitrantes, pueden provocar fitotoxicidad e inhibición microbiana, así como una reducción del oxígeno disuelto y de la actividad fotosintética que se da por la inhibición del crecimiento de organismos marinos al reducir la penetración de la luz solar.(Kietkwanboot et al., 2015; Neoh et al., 2013)

En lo que respecta a las regulaciones en Colombia para los límites máximos permitidos específicamente para el vertimiento de los POME a cuerpos de agua, las regulaciones actuales (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, resolución 631 de 2015) que reglamentan los valores de ciertos factores como DQO, DBO, pH, SST, entre otros, son muy laxas comparadas con las regulaciones que rigen estos factores en países como Malasia donde son más específicas y estrictas desde 1982.(Zainal et al., 2017),(Sostenible, 2015)

Debido al potencial de contaminación de los POME y al fracaso de muchas industrias para cumplir con los estándares de vertimiento, el Departamento de Medio Ambiente de Malasia (*Department of Environment, DOE*) decidió en el 2015 aumentar las restricciones de descarga. Por esta razón, es posible que las regulaciones más estrictas continúen evolucionando a medida que los gobiernos y los ciudadanos de todo el mundo aumenten sus esfuerzos hacia la protección ambiental y la sostenibilidad.(Zainal et al., 2017)

En la **Tabla 1** se establece una comparación de los valores límites permitidos para el vertimiento de los POME a cuerpos de agua, de algunos de los factores más importantes en las regulaciones en Colombia y Malasia en el 2015.

Tabla 1

Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015) y del Departamento de Medio Ambiente de Malasia (2015) para el vertimiento de POME en cuerpos de agua.(Zainal et al., 2017),(Sostenible, 2015)

Factor	POME sin tratar	Resolución Colombia (2015)	Resolución Malasia (2015)
pH	4,7	6,00 a 9,00	5,00 a 9,00
DQO (mg/L O₂)	51 000	1 500	-
DBO (mg/L O₂)	25 000	600	20
SST (mg/L)	18 000	400	200
Grasas y aceites (mg/L)	4 000-6 000	10	5
Color	ADMI: 10 000	Análisis y reporte de absorbancia a 436, 525 y 620 nm	ADMI: 100

Nota. ADMI- *American Dye Manufacturers Institute.*

2.1.4 Bionanocompositos

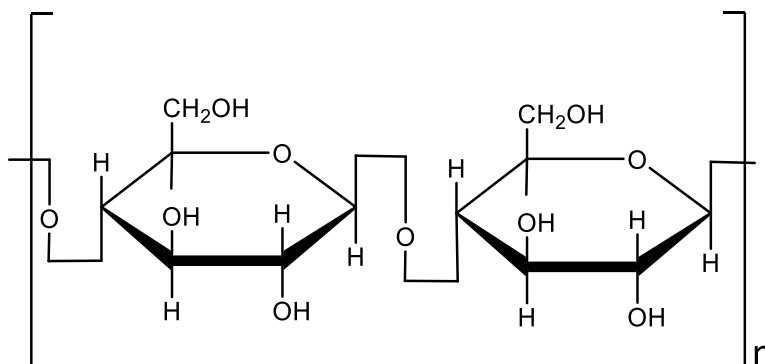
Se denominan compositos a los materiales constituidos por dos o más elementos en donde uno se encuentra en mayor proporción que los demás. El resultado de la interacción entre estos componentes es un efecto sinérgico que conduce a propiedades mejoradas del material con respecto a las que distinguen a cada material por separado.(Ovalle et al., 2013) Los materiales conocidos como bionanocompositos representan un nuevo grupo de compuestos de híbridos organo-inorgánicos, que se basan en la disposición entre polímeros de origen natural y sólidos inorgánicos a través de interacciones nanométricas entre los dos componentes.(Darder & Ruiz-hitzky, 2007)

Un gran número de los bionanocompositos que se sintetizan pueden considerarse materiales biomiméticos porque intentan imitar la disposición jerarquizada de los componentes en estos materiales para lograr propiedades similares. Sin embargo, la naturaleza no solo es una excelente fuente de inspiración, sino también una fuente de la que se pueden extraer la materia prima necesaria para preparar estos materiales híbridos. Los biopolímeros usados para la fabricación de los bionanocompositos pueden ser categorizados según sus fuentes de producción: 1) extraídos directamente de la biomasa; 2) sintetizados a partir de monómeros de origen biológico y 3) producidos por microorganismos. (Darder & Ruiz-hitzky, 2007; Valero-Valdivieso et al., 2013)

Gracias a su disponibilidad y abundancia, la celulosa es un claro ejemplo de un biopolímero obtenido directamente de la biomasa. La celulosa (**Figura 3**) es un homopolisacárido compuesto por unidades de β -glucosa anhidra, cada unidad posicionada 180° respecto a las otras unidades monoméricas en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas acopladas de glucosa, originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. (Valero-Valdivieso et al., 2013)

Figura 3

Unidad estructural de la celulosa



Las fibras de celulosa suponen una solución muy atractiva para la creación de nuevos materiales debido a propiedades que incluyen baja densidad, excelentes propiedades mecánicas, alta cristalinidad y porosidad. Esta última característica no solo hace que la superficie de la celulosa actúe como nanoreactor para la formación y estabilización de nanopartículas, sino que facilita su deposición después de formadas. (Darder & Ruiz-hitzky, 2007; Ilyas et al., 2018; Ovalle et al., 2013) Adicional a sus propiedades únicas, las fibras de celulosa extraídas del fique son relativamente económicas, haciéndolas una excelente opción como matriz para la síntesis de bionanocompositos.

Existen muchos métodos para la síntesis *in situ* de nanomateriales en la superficie de un soporte sólido, pero la tendencia actual de síntesis ecológica de nanocompuestos apunta a la tendencia de utilizar métodos no tradicionales. Por ejemplo, el uso de energía mecánica en forma de ultrasonido es ahora una opción limpia para sintetizar nuevos materiales. Se ha demostrado que los procesos asistidos por ultrasonido se utilizan para producir diversos materiales nanoestructurados, con mejores características en relación a aquellos sintetizados por los métodos tradicionales. (D. Chen et al., 2011)

2.1.5 *Procesos de oxidación avanzada*

Los procesos de oxidación avanzada (*advanced oxidation process, AOP*) son técnicas que se utilizan para la destrucción o remoción oxidativa de contaminantes. Este tipo de procesos facilitan la producción de radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$), los cuales pueden provocar la oxidación de una gran cantidad de compuestos o moléculas orgánicas. El radical hidroxilo es una de las especies más reactivas conocidas hasta ahora, ya que presenta constantes de velocidades de reacción de $10^6 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y es hasta 10^9 veces más poderosa que el ozono

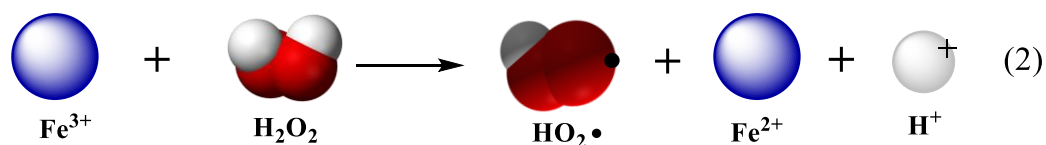
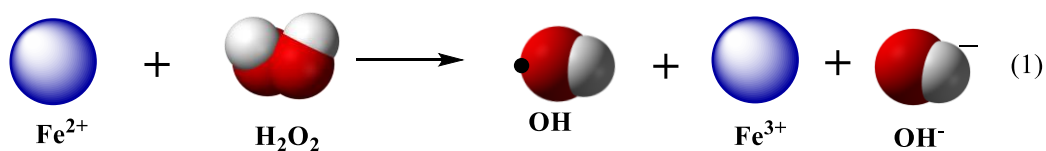
($10^{-2} - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). (Ameta et al., 2018; Azmi Aris, Ooi Boon Siew , Kon Suh Kee, 2008; Doménech et al., 2016)

Los AOPs se muestran como una mejor alternativa para el tratamiento de aguas residuales en comparación con otras técnicas, ya que resultan en la oxidación completa de los compuestos orgánicos recalcitrantes hasta alcanzar su mineralización completa a dióxido de carbono y agua, en lugar de simplemente transferirlos de una fase a otra. (Azmi Aris, Ooi Boon Siew , Kon Suh Kee, 2008; Vasquez-Medrano et al., 2018)

El proceso de reacción Fenton es uno de los AOPs que ha demostrado una mayor eficacia para el tratamiento de aguas residuales, siendo un método más potente, energéticamente más eficiente y bastante rentable. Adicionalmente, no requiere reactivos costosos o equipo sofisticado y es un proceso ecológico ya que hace uso de reactivos químicos menos peligrosos y de naturaleza cíclica, por lo que no se requieren grandes cantidades de estos. Así mismo, de los AOPs, la oxidación Fenton es la técnica más sencilla para generar radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) mediante la reacción entre el ion ferroso (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en condiciones ácidas. (Ameta et al., 2018; Azmi Aris, Ooi Boon Siew , Kon Suh Kee, 2008; Vasquez-Medrano et al., 2018)

Figura 4

Reacción Fenton

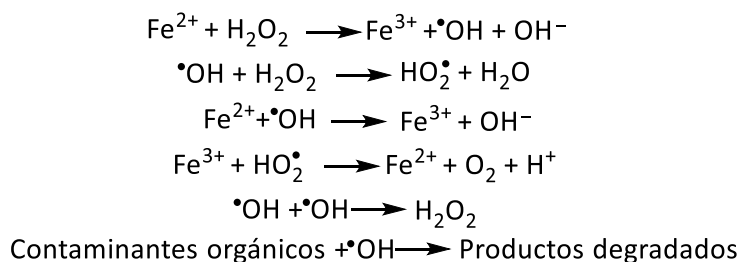


El proceso comienza cuando los iones Fe^{2+} reaccionan con el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para producir radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), iones hidróxido (OH^-) y la oxidación del Fe^{2+} a iones férricos (Fe^{3+}) (**Figura 4**, ecuación 1). La ecuación 2 de la **Figura 4** representa la regeneración del Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} por medio de la reacción con el H_2O_2 , lo cual resulta en la formación de radicales perhidroxilo ($\text{HOO}\bullet$). (Binder et al., 2009; Yashni et al., 2020)

En general las reacciones involucradas en este proceso son:

Figura 5

Conjunto de reacciones involucradas en procesos de degradación



El proceso de reacción de Fenton se propaga por el comportamiento catalítico del par redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ y su eficiencia se define por factores como la concentración de hierro, la cantidad de peróxido, la temperatura y el pH. Este tipo de reacciones requiere que sean llevadas a cabo en condiciones ácidas (pHs por debajo de 5) para evitar la precipitación del hierro como hidróxido. (Jain et al., 2018)

2.1.6 NPs de óxidos de hierro y reacciones tipo Fenton

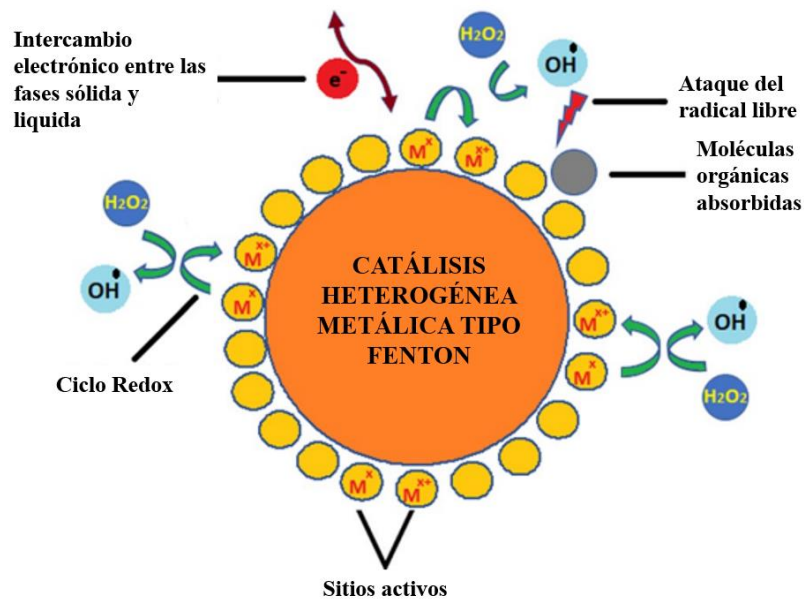
La magnetita es un mineral de bajo costo gracias a su abundancia y ha tomado interés en el área de los procesos de oxidación avanzados gracias a la coexistencia de dos especies de hierro, Fe^{2+} y Fe^{3+} , principalmente relacionadas con la reacción Fenton. (H.-Y. Xu et al., 2018) Sin embargo, una de sus propiedades intrínsecas es la auto agregación que permite la formación de partículas de mayor tamaño. La formación de un granulo de mayor tamaño

está relacionado con la disminución de la relación superficie-volumen, y esta, a su vez, en una pérdida de capacidad catalítica. Con base en esto, la conservación de nanopartículas de menor tamaño se hace esencial para aumentar la actividad catalítica de las mismas. Esta situación se puede resolver utilizando una superficie donde se puedan adherir estas nanopartículas, superficies como nanotubos de carbono o celulosa, por ejemplo.(Bastidas G et al., 2018; Y. Chen et al., 2019; Cleveland et al., 2014)

Si bien en las reacciones Fenton los radicales formados atacan los contaminantes de forma rápida y aleatoria, uno de los inconvenientes de este tipo de reacciones es la producción de lodos.(Ahmad Shahrifun et al., 2015) Para producir reacciones similares, se han desarrollado sistemas heterogéneos basados en catalizadores a base de hierro; en este caso los bionanocompositos funcionan como tales catalizadores lo que permite una separación final de estos mucho más sencilla, disminuyendo así la formación de lodos después de la utilización de estos en reacciones de eliminación de contaminantes. Estas reacciones llamadas tipo Fenton combinan oxidantes distintos del peróxido de hidrógeno con metales de transición distintos del hierro o una variedad de minerales de óxido de hierro, que incluyen magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (FeOOH). (He et al., 2014; Huang et al., 2014; Rodríguez-Narváez et al., 2019)

Figura 6

Proceso de oxidación heterogéneo tipo Fenton.



Nota. Adaptado de (Hussain et al., 2021)

La actividad oxidativa de los procesos tipo Fenton depende de 3 factores principalmente: la cristalinidad, el área superficial y el estado de oxidación del catalizador de hierro. Gracias a su gran área superficial y reactividad, los bionanocompuestos de fibras de fique y NPs de óxido de hierro se presentan como catalizadores heterogéneos para acelerar la velocidad de las reacciones tipo Fenton, que por lo general degradan más lentamente contaminantes orgánicos que la reacción Fenton original. Estas NPs demuestran también que funcionan en un más amplio espectro de pH (3-9) aunque a pH por encima de 4 se empieza a ver favorecida la formación de lodos de hierro sin embargo la acción catalítica de estas no sé ve muy disminuida, muestran también una buena estabilidad y actividad aun después de ser recicladas varias veces, lo que hace a las NPs de magnetita un catalizador autosostenible y muy prometedor para la eliminación de contaminantes orgánicos.(Huang et al., 2014; Koo et al., 2017)

2.1.7 *Técnicas de análisis usadas en la caracterización de bionanocompositos.*

2.1.7.1 *Espectroscopía UV-Vis.*

Para la caracterización de los bionanocompositos se usa la técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, ya que permite el estudio de sustancias solidas. Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de luz de la región UV-Vis del espectro en la superficie de materiales solidos como óxidos de metales de transición. La radiación penetra en las partículas hasta un punto determinado, parte del cual se absorbe y la otra parte emerge de la muestra, con determinadas características espectrales; la luz se atenúa debido a la transición electrónica provocada por la absorción de determinadas longitudes de onda de luz, que depende de la naturaleza del material y de las características de la superficie. El análisis de los espectros de reflectancia difusa es útil en la identificación y caracterización tanto de óxidos de metales de transición como de material particulado.(Brittain, 2006; Gooch, 2011) Por otra parte para el monitoreo de la coloración de los POME se hizo uso de la espectroscopia UV-Vis cuyo análisis se lleva a cabo comúnmente en soluciones, pero también se pueden estudiar sólidos y gases. Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, absorben luz en las regiones UV o visibles del espectro electromagnético, por lo que esta técnica se ajusta bastante bien para el análisis de los POME.

2.1.7.2 *Espectroscopía infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).*

Esta técnica permite analizar muestras directamente sin un tratamiento previo, lo que permite el estudio de superficies *in situ*. La técnica consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja a través de un cristal transparente y de alto índice de refracción sobre el que se coloca la muestra. En su paso a través del cristal, el haz incidente se refleja y la superficie de

la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características.(Contreras et al., 2010)
La implementación de esta técnica permitirá establecer si existen cambios en la composición química de la celulosa de las fibras de fique y confirmar la presencia de las NPs de los óxidos de hierro.

2.1.7.3 Difracción de rayos X (DRX).

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Consiste en la interacción de rayos X con los electrones que rodean los átomos al ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Gracias a su estructura periódica, los cristales dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.(Vitalij K. Pecharsky & Peter Y. Zavalij, 2008) Estos patrones de difracción permiten la identificación de las fases cristalinas por medio de una comparación con bases de datos, lo que permite hacer una caracterización del material.

2.1.7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional que ha sido ampliamente utilizada en el estudio de temas como semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales, catálisis heterogénea, entre otros, debido a su alta resolución, ampliación y versatilidad de variantes. En términos generales, un equipo de SEM es capaz de tomar una “imagen” de la muestra, aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del

material al impacto de un haz de electrones. (Clavijo, 2013) Gracias a que los resultados de un análisis por SEM permiten adquirir información topográfica, morfológica y de composición química en experimentos *in situ* permitirá identificar y cuantificar todos los elementos presentes en los bionanocompositos.

2.1.7.5 *Análisis termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas analíticas térmicas más importantes para determinar la estabilidad térmica de polímeros, compositos y otro tipo de materiales, este representa el gráfico de pérdidas de peso en función de la temperatura.(Pal et al., 2022) Los instrumentos TGA pueden medir una variedad de parámetros como pérdida de humedad, descarboxilación, pirólisis, pérdida de solvente, oxidación y descomposición de biomasa u otras sustancias. También se utiliza para determinar el contenido de carbono de un producto, para comparar dos productos similares, como herramienta de control de calidad y para analizar nanomateriales.(Basu, 2018)

2.2 **Antecedentes**

En los últimos 15 años se han venido desarrollando nuevas metodologías y tecnologías para el tratamiento de los POME, especialmente en países como Malasia donde la producción de aceite de palma es bastante elevada. Los tratamientos convencionales de POME incluyen tratamientos biológicos como sistemas de lagunas y biorremediación con microorganismos. Por otro lado, el tratamiento avanzado de los POME incluye procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Process*, AOP), coagulación-floculación (CF), filtración por membranas y adsorción.(Yashni et al., 2020)

Uno de los métodos para el tratamiento avanzado de los POME es la filtración por membranas. Respecto a este tema, investigadores de la Universidad Tecnológica de Malasia

estudiaron el rendimiento de decoloración de membranas de ultrafiltración nanocompuestas incrustadas con óxido de hierro y zinc (ZIO). Estas membranas lograron porcentajes de remoción de color por encima del 70%. El ZIO fue obtenido mediante la técnica de combustión en solución empleando nitrato de zinc hexahidrato y nitrato de hierro (III) nonahidratado como precursores y urea como combustible.(Tan et al., 2017)

Por otro lado, los AOPs se han implementado en el tratamiento terciario de los POME, no solo para la reducción de valores de DQO, sino también del color, como es el caso de la investigación que llevó a cabo N. S. Ahmad y colaboradores en 2015, donde reutilizaron los lodos remanentes de procesos de oxidación Fenton hasta por 5 ciclos logrando porcentajes de eliminación de DQO en los reúsos del 71,2% y de eliminación de color del 87,3%.(Ahmad Shahrifun et al., 2015)

Adicionalmente, se han realizados varios estudios respecto a la síntesis de nanopartículas sobre fibras de fique, específicamente en el grupo de investigación GIFTEX, donde obtuvieron bionanocompositos por medio de los métodos de deposición *in situ*, utilizados en la degradación de contaminantes en aguas. Un ejemplo clave es la utilización de nanopartículas de óxido de manganeso (MnO_2) y magnetita (Fe_3O_4) para la degradación del índigo carmín, mostrando una eficiencia de 98,8% de degradación. (Chacón-Patiño et al., 2013; Ravelo, 2013)

3 Metodología

La **Figura 7** muestra un esquema general que representa las etapas metodológicas de la propuesta. El procedimiento experimental se dividió en dos etapas: 1) síntesis y caracterización de bionanocompositos de celulosa y nanopartículas de óxido de hierro y 2)

estudio de las variables que influyen en el desempeño del bionanocomposito para la remoción de color de POME.

Figura 7

Esquema general de la estrategia metodológica



3.1 Materiales y reactivos

Las fibras de fique crudas fueron adquiridas en el área rural de San Joaquín, Santander, Colombia. Las muestras de POME fueron suministradas por la compañía Alianza del Humea, ubicada en el municipio de Cabuyaro, Meta. El cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fue adquirido de ITW reagents y el cloruro de Hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amoníaco (NH_3) al 28%, hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl) 1 M y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, fueron adquiridos de MERK. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional.

Etapa I: Síntesis y caracterización de bionanocompositos de celulosa y nanopartículas de óxidos de hierro.

3.2 Síntesis de los bionanocompositos

3.2.1 Limpieza de fibras de fique y tratamiento ácido-base

Las fibras de fique se cepillaron y se trataron en un baño de ultrasonido (Branson 3510, 40 kHz, 130 W) a 40 °C durante 60 minutos, con el fin de remover restos de material vegetal. A continuación, las fibras se secaron en una estufa a 60 °C durante 24 horas.

El tratamiento ácido-base consiste en modificar el entorno electrostático de la celulosa de las fibras de fique, según lo reportado por Wang y su equipo en 2010.(Cao et al., 2010) Para este fin, las fibras de fique limpias se sumergieron al 10 % de carga en una solución acuosa de HCl al 6% durante 3 horas. Posteriormente, las fibras se lavaron con agua y transfirieron a una solución acuosa de NaOH al 6% durante 3 horas igualmente al 10 % de carga. Finalmente, las fibras modificadas se lavaron con agua y se secaron a 60 °C durante 24 horas.(Chacón-Patiño et al., 2013)

3.2.2 Síntesis de las NPs de óxidos de hierro

La síntesis de las NPs se llevó a cabo por medio del método de coprecipitación. Se mezclaron soluciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} en relación 1:1. Para esto, se realizaron las soluciones de $FeCl_3$ y $FeCl_2$ por separado, la solución de $FeCl_2$ se preparó en una solución de HCl 0,01M, mientras que la de $FeCl_3$ se preparó en agua. Posteriormente, las fibras de fique ya tratadas con el HCl y el NaOH se pusieron en contacto con la solución de las sales de hierro al 10% de carga y se precipitó el óxido de hierro mediante la adición gota a gota de 13 mL de NH_3 . Esta solución se dejó reposar por 1 hora y luego se sometió a ultrasonido a una amplitud del 45%, con pulso constante por 10 minutos. Las fibras modificadas se retiraron de la solución precursora, se lavaron con agua y se dejaron secar por 24 horas a 60 °C.

3.3 Caracterización de los bionanocompositos

3.3.1 UV-Vis de reflectancia difusa

Los análisis de UV-Vis de reflectancia difusa se realizaron en un espectrofotómetro *Shidmadzu 2401 PC*, provisto con lámparas de tungsteno-halógeno y deuterio. Los parámetros utilizados para la toma de los espectros fueron: velocidad de escaneo baja y *slit* 5.0 nm, usando como referencia sulfato de bario. Las muestras se soportaron en una cinta adherente que se recortó de forma circular para poder ubicarlas en los respectivos porta-muestras del equipo (Véase **Figura 8**).

Figura 8

Muestras para el análisis por espectroscopía UV-Vis RD (De izquierda a derecha, Fibras crudas, fibras alcalinizadas y Bionanocomposito fique/NPs)



3.3.2 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La toma de los espectros infrarrojo de las fibras crudas, los bionanocompositos y del solido remanente en la mezcla de reacción de la síntesis *in situ* de las NPs de óxido de hierro,

se realizaron con el equipo *is50 FT-IR Nicolet. Thermo Scientific* en un rango de adquisición de 4000-400 cm^{-1} , con un número total de 32 scans, a una resolución de 4 y una velocidad óptica de 0.4747 cm/s.

3.3.3 Difracción de rayos x (DRX)

Las mediciones de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos-x Bruker D8 DISCOVER, con geometría DaVinci, provisto con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (40 kV y 30 mA) y un detector de área bidimensional Vantec-500. Las muestras se escanearon en el rango angular de 2θ de 5° - 70° con un paso de tamaño de 0.02.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la toma de las imágenes y el análisis químico de las fibras crudas y los bionanocompositos, las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón y fueron recubiertas con oro. Las imágenes fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650** y las siguientes características:

- Alto vacío
- Voltaje de aceleración: 30 kV.
- Detector para imágenes:
- Electrones secundarios (**SE**): Everhart Thornley detector ETD
- Electrones retrodispersados (**BSE**): *Back scattered electron detector* (BSED) tipo SSD

El análisis químico (información semi-cuantitativa de los elementos químicos) se realizó con un voltaje de aceleración 30 kV, el detector EDAX APOLO X resolución de

126.1 eV (en. Mn K α) para realizar análisis EDS (*Energy-Dispersive Spectroscopy*). Software EDX Genesis.

3.3.5 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico tanto de las fibras crudas como de los bionanocompositos, se utilizó el equipo *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter* con una rampa de calentamiento de 10 (K/min), desde una temperatura de 32 °C a 600 °C y un flujo de N₂ de 50 mL/min.

Etapa 2: Estudio de las variables que influyen en el desempeño del bionanocomposito para la remoción de color del POME.

3.4 **Ensayos de remoción de color de los POME**

En un vaso de precipitados de 50 mL se adicionaron 20 mL de POME centrifugado y sin diluir. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación magnética constante a 600 rpm y a una temperatura constante de 60 °C. A partir de experimentos preliminares en el laboratorio e información reportada en la literatura, se consideraron tres factores controlables: pH, cantidad de bionanocomposito y volumen de H₂O₂ 30% empleado para la reacción. Los valores planteados que se encuentran reportados en la Tabla 2.

Tabla 2

Valores de factores controlables estudiados.

pH	Cantidad de bionanocomposito (mg)	Volumen de H₂O₂ 30% (mL)
2	100	0,02
3	200	0,06
4	300	0,1

Con el fin de determinar las mejores condiciones para obtener la mayor remoción de color de los POME en términos de pH, cantidad de bionanocomposito y volumen de H₂O₂ 30% en el rango de valores mostrados en la **Tabla 2**, se implementó el diseño experimental factorial 3³ (**Tabla 3**). Este diseño consiste en 27 tratamientos diferentes, que corresponden a todas las posibles combinaciones de los 3 factores con los 3 niveles cada uno. El seguimiento de la remoción de color en las diferentes condiciones de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopia UV-Vis, en un rango de longitud de onda de 400 a 700 nm, según los requerimientos de la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible.

Tabla 3

Diseño experimental (factorial 3³)

Exp	pH	Bionanocomposito (mg)	H₂O₂ (mL)
1	4	100	0,02
2	3	100	0,06
3	3	100	0,02
4	4	200	0,06
5	3	200	0,02
6	4	300	0,02
7	2	100	0,06
8	2	100	0,02
9	3	200	0,1

10	2	300	0,06
11	3	100	0,1
12	2	200	0,06
13	2	300	0,1
14	3	300	0,1
15	3	200	0,06
16	4	300	0,06
17	4	100	0,1
18	2	100	0,1
19	2	200	0,1
20	2	200	0,02
21	3	300	0,06
22	4	100	0,06
23	4	200	0,1
24	2	300	0,02
25	4	200	0,02
26	4	300	0,1
27	3	300	0,02

Los datos obtenidos se analizaron mediante el software *Statgraphics* para conocer la influencia de los diferentes factores y sus interacciones en el proceso de remoción de color de los POME.

4 Resultados y discusión

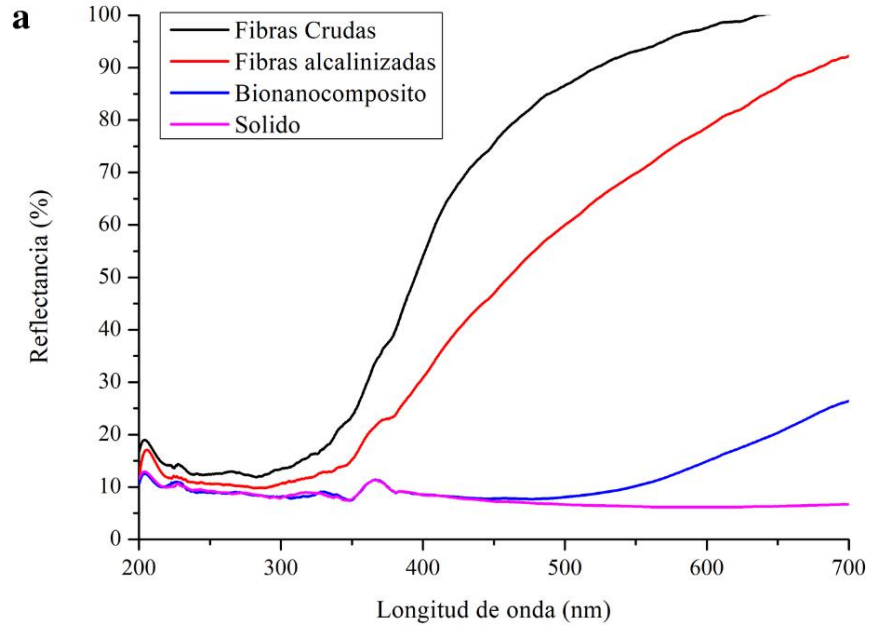
4.1 Caracterización del bionanocomposito

4.1.1 UV-Vis de reflectancia difusa

Las fibras de fique crudas presentan una coloración crema, al ser sometidas al tratamiento alcalino estas adquieren un color amarillo claro. Una vez efectuada la síntesis de las NPs de los óxidos de hierro, estas toman coloraciones típicas de estos óxidos, tornándose café rojizas. El cambio en la coloración sugiere la formación *in situ* de las NPs en las fibras. **(Figura 9b).**

Figura 9

a. Espectros UV-Vis RD de las fibras crudas, fibras alcalinizadas, el bionanocomposito y óxido de hierro. **b.** De izquierda a derecha: fibras crudas, fibras alcalinizadas, bionanocomposito, óxido de hierro



Al analizar los espectros de reflectancia difusa de un material bionanocompuesto, se deben tener en cuenta varios aspectos, por ejemplo, la dependencia del porcentaje de reflectancia de factores como la naturaleza y cantidad de material depositado, y las características de la superficie como el tamaño de las partículas.(Brittain, 2006) En este caso, las fibras de fique crudas en comparación a las fibras que se exponen al tratamiento con NaOH, presentan el mayor porcentaje de reflectancia debido al menor contenido de especies absorbentes presentes en la fibra. La deposición de sodio produce una disminución en el porcentaje de reflectancia en relación con las fibras crudas y estas toman coloración amarilla.

Las NPs de óxido de hierro presentan una banda de absorción característica a una longitud de onda alrededor de los 300 nm debido a la transición en la banda de valencia del

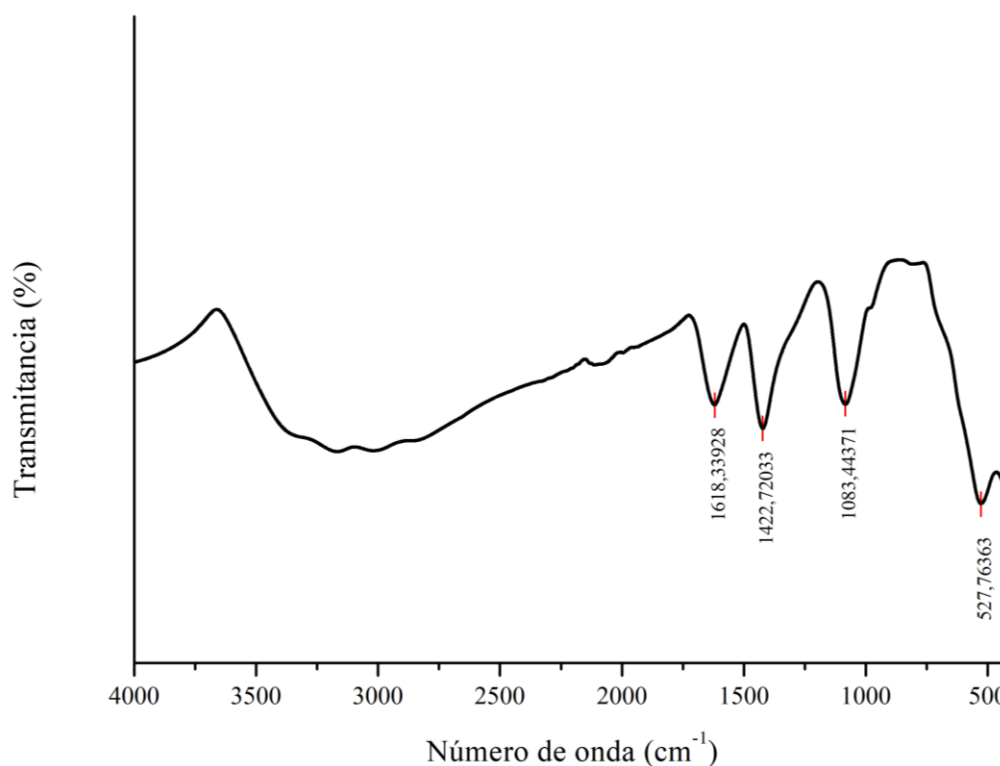
campo cristalino de los cationes octaédricos y tetraédricos en el óxido.(Periyasamy et al., 2022; Wooster, 1972)

4.1.2 Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La técnica de FTIR- ATR permite el análisis de las muestras sin necesidad de un tratamiento previo, por lo que se puede adquirir información estructural tanto del sólido remanente de la mezcla de reacción de la síntesis *in situ* de las NPs de óxido de hierro, como de las fibras de fique crudas y los bionanocompositos.

Figura 10

Espectro infrarrojo del sólido remanente de la síntesis de las NPs

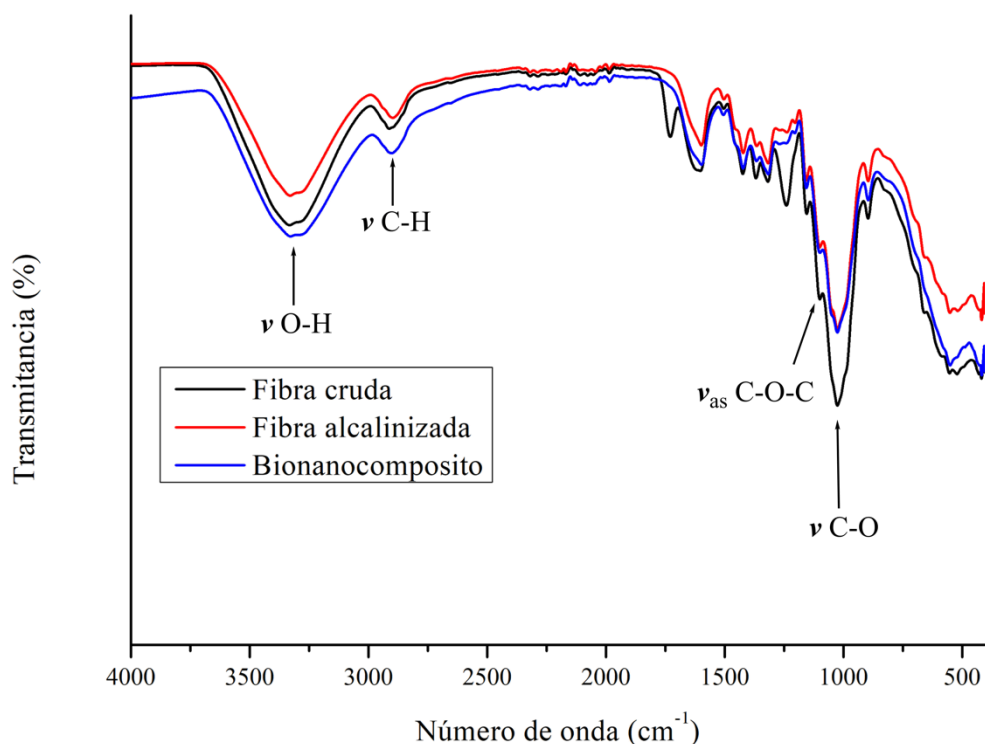


En la **Figura 10** se muestra el espectro FTIR del sólido remanente, que presenta cuatro bandas de absorción características de los óxidos de hierro, la primera cerca de 3400 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de tensión del O-H. Las siguientes bandas a 1638 y 1422

cm^{-1} debidas a vibraciones de flexión del H-O-H, resultantes de la humedad absorbida por el sólido, y por último la banda de absorción a 527cm^{-1} característica del enlace Fe-O del óxido de hierro. (Feng et al., 2011; Stoia et al., 2016) La señal que aparece a 1083 cm^{-1} es característica de alcoholes secundarios lo que puede deberse a contaminación debido a la celulosa (Fibras de fique).

Figura 11

Espectros FTIR (ATR) fibras de fique y bionanocomposito.

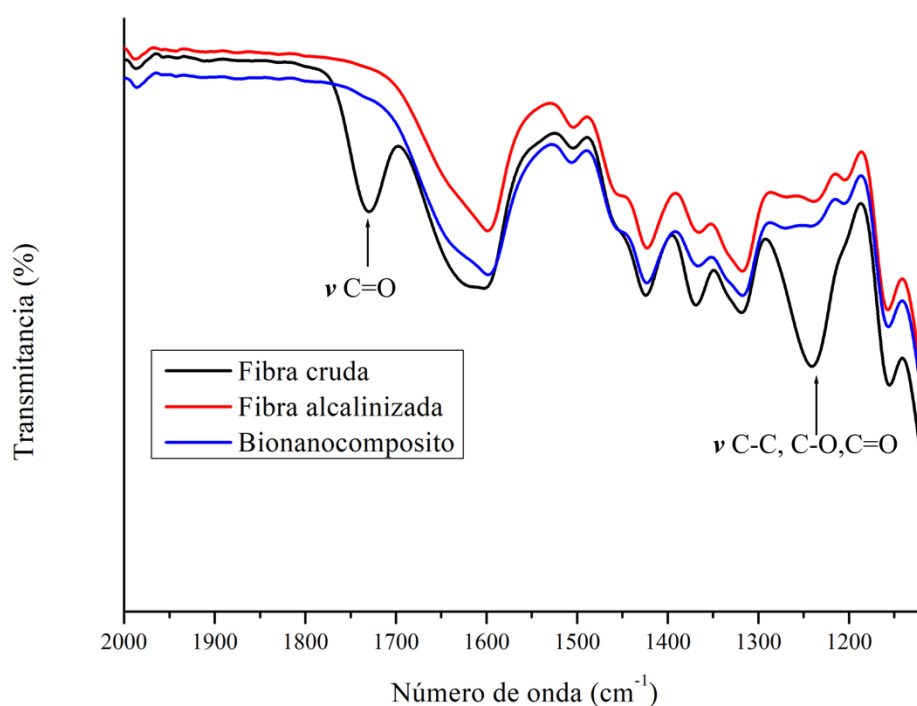


Los espectros comparativos de las fibras de fique crudas, las fibras alcalinizadas y los bionanocompositos de la **Figura 11** exhiben bandas comunes entre sí, características de las estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Se observan señales a 3327 cm^{-1} y 2910 cm^{-1} correspondientes a la tensión de los grupos O-H y C-H de la humedad presente en las muestras, respectivamente. De igual manera las señales en 1420 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} y 1318 cm^{-1}

¹ corresponden a la tensión simétrica de CH₂ y a flexiones del C6-H₂, respectivamente. (Sergio A. Ovalle-Serrano et al., 2018; F. Xu et al., 2013) La señal presente en 1100 cm⁻¹ indica la tensión asimétrica del enlace β-1,4 glucosídico (C-O-C). En la señal a 1027 cm⁻¹ se puede observar la tensión C-O de los carbonos C2, C3 y C6. En 894 cm⁻¹ se muestra una pequeña señal que corresponde a la vibración del carbono anomérico (C1-H). (Fan et al., 2012)

Figura 12

Espectros IR fibras de fique y bionanocomposito (2000-1100 nm).



Como se puede observar en el espectro FTIR de la **Figura 12**, hubo una disminución en la intensidad de las señales a 1729 y 1243 cm⁻¹ tanto en las fibras que fueron sometidas a tratamiento alcalino, así como en el bionanocomposito. Las señales nombradas corresponden a la vibración de tensión de los enlaces C=O de la hemicelulosa y enlaces C-O, C-C y C=O de la lignina, respectivamente. Esto debido al pretratamiento y al tratamiento

alcalino al que se someten las fibras, lo que conduce a la reducción del contenido de hemicelulosa y lignina de las fibras.(Gañán & Mondragon, 2002)

4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis de DRX de la fibra cruda, alcalinizada y el bionanocomposito se muestran en la **Figura 13**. Los patrones de difracción muestran picos para la fibra cruda y la fibra alcalinizada en $2\theta = 16,4^\circ$, $22,4^\circ$ y $34,5^\circ$ correspondientes a los planos cristalográficos (110), (200) y (004) respectivamente, característicos de la celulosa I (monoclínica $P_{21}(n^4)$).(Jin et al., 2016; Sèbe et al., 2012) Después del tratamiento ácido-base las fibras presentan un aumento en la intensidad de los picos, lo que indica un mayor índice de cristalinidad y confirma la remoción de lignina y hemicelulosa, presentes en las fibras crudas. (W. Chen et al., 2011; Su et al., 2015)

Por otro lado, el patrón de difracción del bionanocomposito, muestra señales en $2\theta = 35,4^\circ$, 57° y $62,8^\circ$, que corresponden a óxidos de hierro como la goethita, hematita y magnetita, siendo los dos primeros precursores de la magnetita.(Ahn et al., 2012)

Los valores teóricos y su correlación con los índices de Miller tanto de la celulosa como de los óxidos de hierro se muestran en las tablas **4**, **5**, **6** y **7**.

Figura 13

Patrones de difracción de a. la fibra cruda b. la fibra alcalinizada y el bionanocomposito

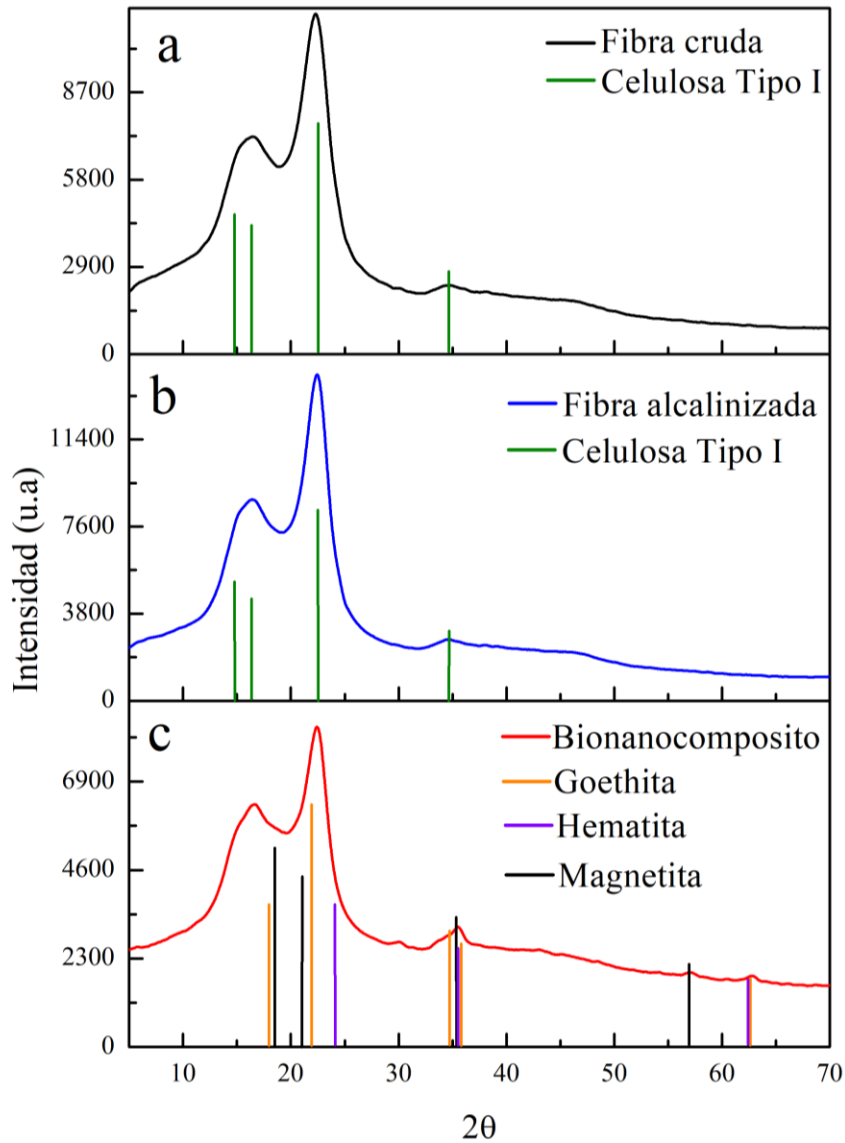


Tabla 4

Reflexiones teóricas representativas de la celulosa tipo I

2θ	Índices de Miller
14,77	-1,0,1
16,38	1,1,0

22,66	2,0,0
34,63	0,0,4

Nota. Tomado de (Nishiyama et al., 2002)

Tabla 5

Reflexiones teóricas representativas de la hematita.

20	Índices de Miller
24,182	0,1,2
35,601	1,1,0
62,527	2,1,4

Nota. Tomado de (V. G. Tsirelson, M. Yu. Antipin & R. P. Ozerov, 1988)

Tabla 6

Reflexiones teóricas representativas de la goethita.

20	Índices de Miller
17,87	2,0,0
21,82	1,0,1
34,71	2,1,0
35,81	0,1,1
62,63	5,0,2

Nota. Tomado de (Coker et al., 2008)

Tabla 7

Reflexiones teóricas representativas de la magnetita.

20	Índices de Miller
-----------	--------------------------

18,28	1,1,1
21,15	2,0,0
35,43	3,1,1
56,97	5,1,1

Nota. Tomado de (Fleet, 1986)

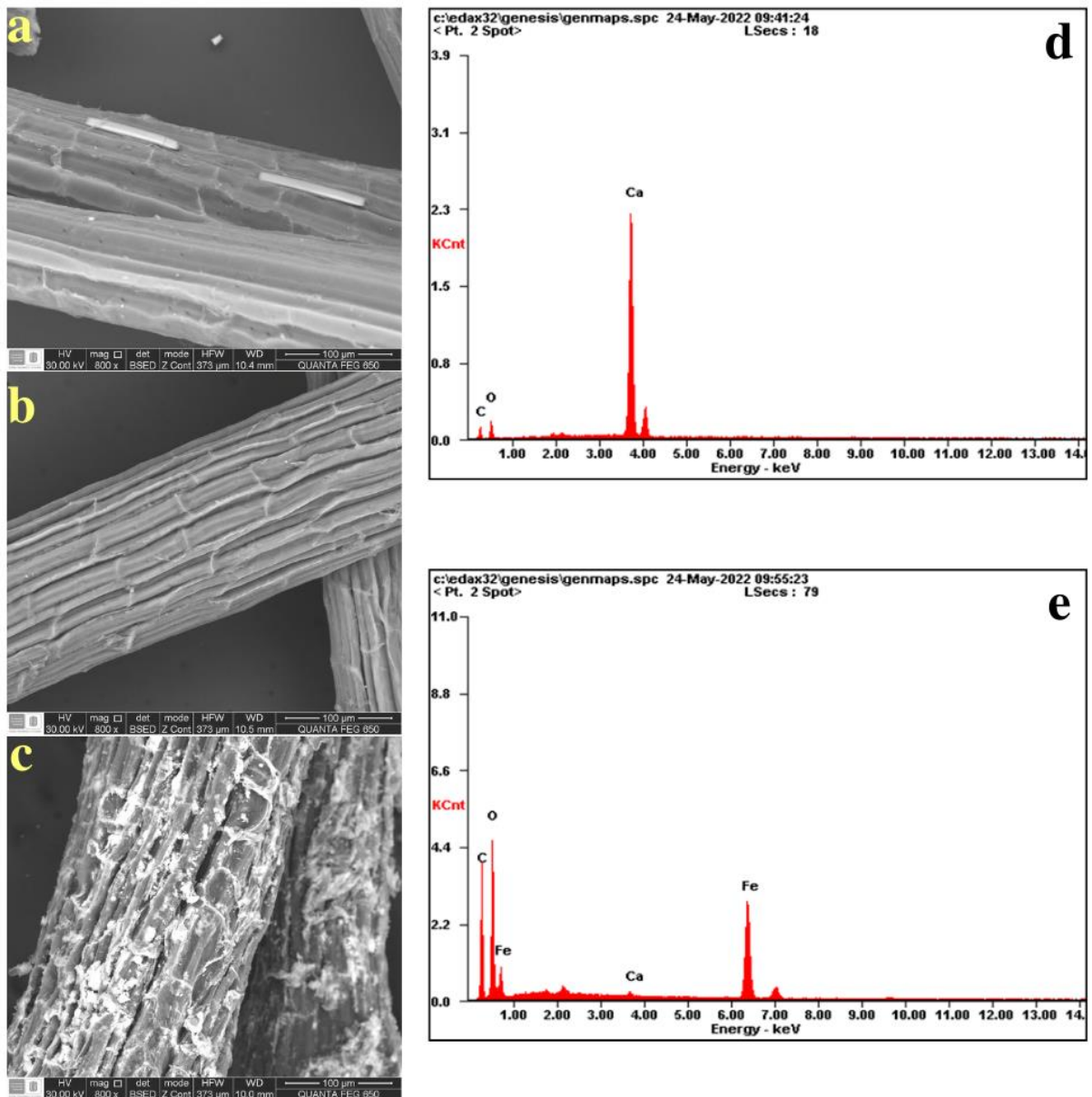
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM permite observar y determinar la morfología de las fibras antes y después de someterlas tanto al tratamiento alcalino como a la síntesis *in situ* de las NPs. En la **Figura 14** se aprecian las micrográficas de las fibras de fique y el material bionanocompuesto, en donde se aprecia que estas fibras están formadas por microfibrillas helicoidales que les confieren resistencia mecánica y elasticidad.(Deaquiz-Oyala, Yuli Alexandra; Moreno Medina, 2016; S. A. Ovalle-Serrano et al., 2018) Las fibras presentan una superficie altamente heterogénea con diferentes canales y cavidades en donde se puede dar la síntesis y estabilización de las nanopartículas de los óxidos de hierro (Véase **Figura 14a**). La heterogeneidad de las fibras crudas se ve acentuada por el procedimiento de limpieza y el tratamiento alcalino en donde se elimina cierta cantidad de lignina, ceras y aceites que cubren la superficie externa de las fibras (Véase **Figura 14b**).

El análisis elemental del material se realizó por EDS. En la **Figura 14d** se puede observar que los principales elementos presentes en las fibras crudas son carbono, oxígeno y calcio (los pequeños filamentos que resaltan en la microscopia (**Figura 14a**)).

Figura 14

Micrografías SEM y análisis elemental EDS. **a.** SEM fibras crudas. **b.** SEM fibras alcalinizadas. **c.** SEM bionanocompositos. **d.** EDS fibras crudas. **e.** EDS bionanocompositos



Por otro lado, en la **Figura 14e** se puede apreciar el análisis por EDS del bionanocomposito donde se evidencia la presencia de hierro junto al carbono y al oxígeno

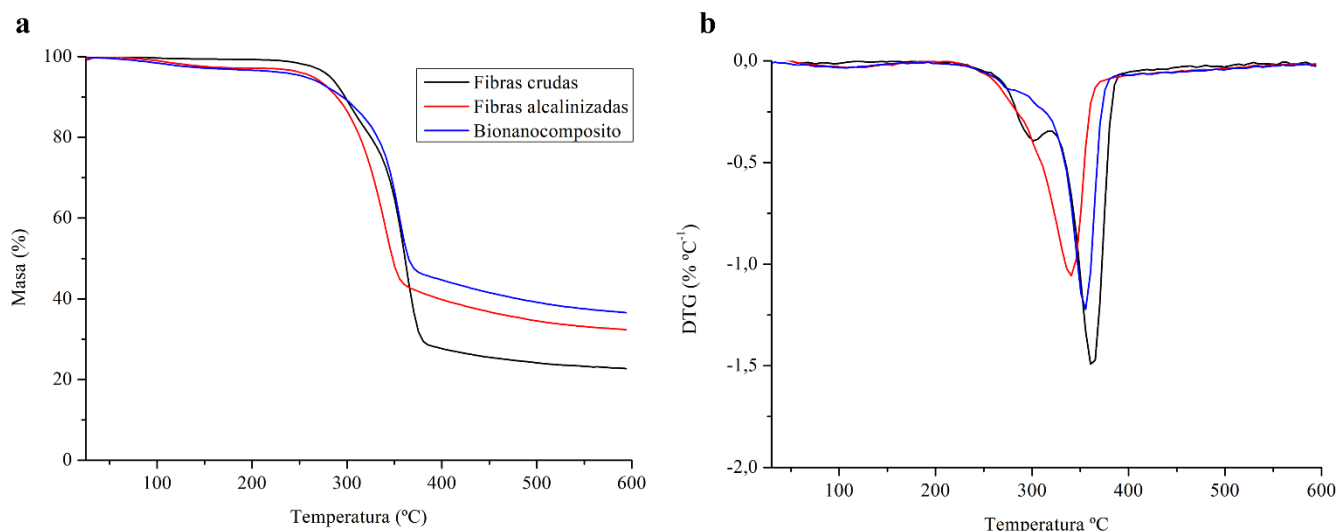
representativo de las fibras. Este análisis junto a las micrografías del bionanocomposito mostrados en la **Figura 14c** donde se puede apreciar la agrupación de partículas sobre la fibra, corrobora la disposición del óxido de hierro en la superficie de las fibras de fique.

4.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La **Figura 15** muestra el análisis termogravimétrico de la fibra de fique cruda y alcalinizada y el bionanocomposito. La primera pérdida de masa significativa ocurre de 25 a 100 °C que corresponde a la evaporización del agua presente en las muestras (S. A. Ovalle-Serrano et al., 2018), reduciendo el peso de estas en 1% para la muestra de fibra cruda y del 2% para las muestras de fibra alcalinizada y el bionanocomposito.

Figura 15

a. Curva de TGA y **b.** curva DTG de las fibras de fique crudas, alcalinizadas y el bionanocomposito.



La segunda pérdida de masa se observó entre 250 y 400 °C, con los máximos en 362, 340 y 355 °C para la fibra cruda, la fibra alcalinizada y el bionanocomposito respectivamente como se muestra en la **Figura 15b**. La descomposición inicial de los componentes

celulósicos ocurre principalmente en las regiones amorfas. Esta etapa de pérdida de peso es causada por la descomposición de los principales componentes de la fibra. Mientras que la despolimerización de la hemicelulosa se produce entre 180 y 350 °C, y la ruptura de la celulosa se produce entre 275 y 350 °C. Por otro lado, la descomposición de la lignina residual comienza a los 160 °C, se descompone lentamente y requiere temperaturas de hasta 900 °C para completarse.(Števílova et al., 2017; Wang et al., 2017) Es por esto por lo que en los termogramas se ve que la fibra luego del proceso de alcalinización su máximo de pérdida de masa (340 °C) ocurre a una temperatura un menor a la de la fibra cruda. Por otra parte, el bionanocomposito al estar recubierto por las NPs de óxidos de hierro la temperatura donde se alcanza el máximo de descomposición aumenta.

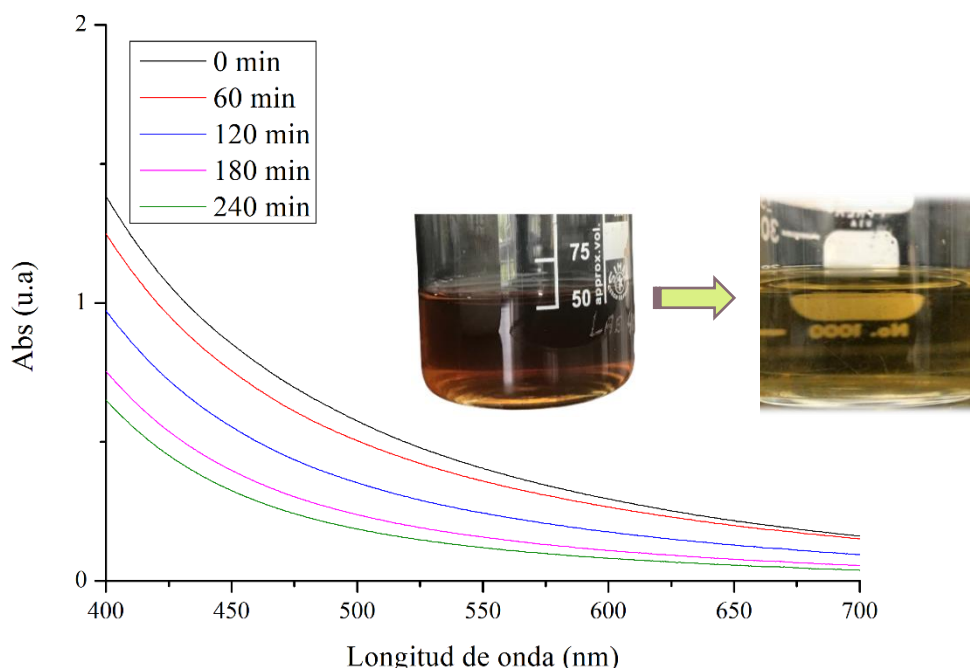
4.2 Ensayos de remoción de color en los POME y análisis estadístico

Se evaluó la capacidad de eliminación del color del bionanocomposito (fibras de fique/NPs óxido de hierro) en una solución sin diluir de POME, utilizando H₂O₂ como agente oxidante y el bionanocomposito como catalizador. Para esto, se midieron por medio de las absorbancias a las longitudes de onda solicitadas por la resolución 631 del ministerio de ambiente y desarrollo sostenible (436 nm, 525 nm y 620 nm) los porcentajes de la eliminación del color en los efluentes en función del tiempo.

En la **Figura 16** se muestra el experimento 1 del diseño experimental mostrado en la **Tabla 3** donde se emplearon 0,02 mL de H₂O₂, 100 mg del bionanocomposito y se ajustó el pH de la solución a un valor cercano a 4. Con este experimento se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de color a los 240 min de tratamiento (véase **Tabla 8**).

Figura 16

Espectro UV-Vis experimento número 1 del diseño experimental



Este primer experimento fue el que alcanzo los porcentajes de eliminación del color más bajos, sin embargo, estos fueron mayores al 50%. Mostrando que en efecto el material, funciona incluso en pequeñas cantidades, con condiciones de pH menos ácidas y poca cantidad del agente oxidante.

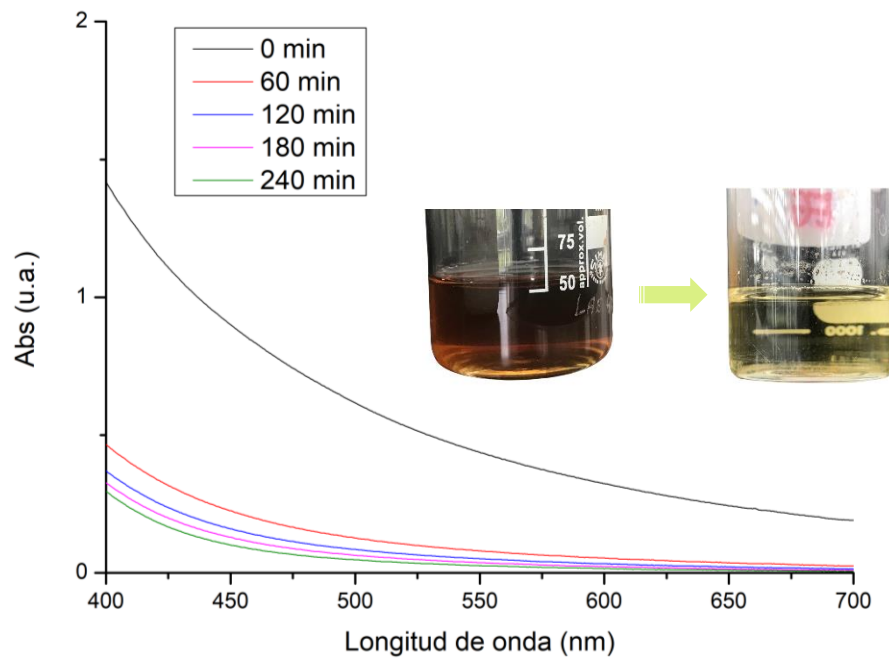
Tabla 8

Porcentajes de eliminación de color para el experimento 1.

Eliminación de color (%)											
60 min			120 min			180 min			240 min		
436	525	620	436	525	620	436	525	620	436	525	620
nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
10,8	11,6	9,5	33,4	39,2	40,6	51,2	59,9	63,6	59,5	69,1	72,7

Figura 17

Espectro UV-Vis del experimento número 9 del diseño experimental.



En la **Figura 17** se muestra el experimento 9, del diseño experimental mostrado en la **Tabla 3** para la eliminación de color en el POME, en el que se usó 0,1 mL de H_2O_2 , 200 mg del bionanocomposito a un valor de pH cercano a 3. Se encontró una mayor eliminación de color luego de 240 minutos de exposición del efluente, obteniendo los porcentajes de eliminación de color mostrados en la **Tabla 9**.

Tabla 9

Porcentajes de eliminación de color para el experimento 9.

Eliminación de color (%)											
60 min			120 min			180 min			240 min		
436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
73,1	80,7	84	80,3	87,3	90,6	83,8	90,7	93,4	86,9	93,2	95,4

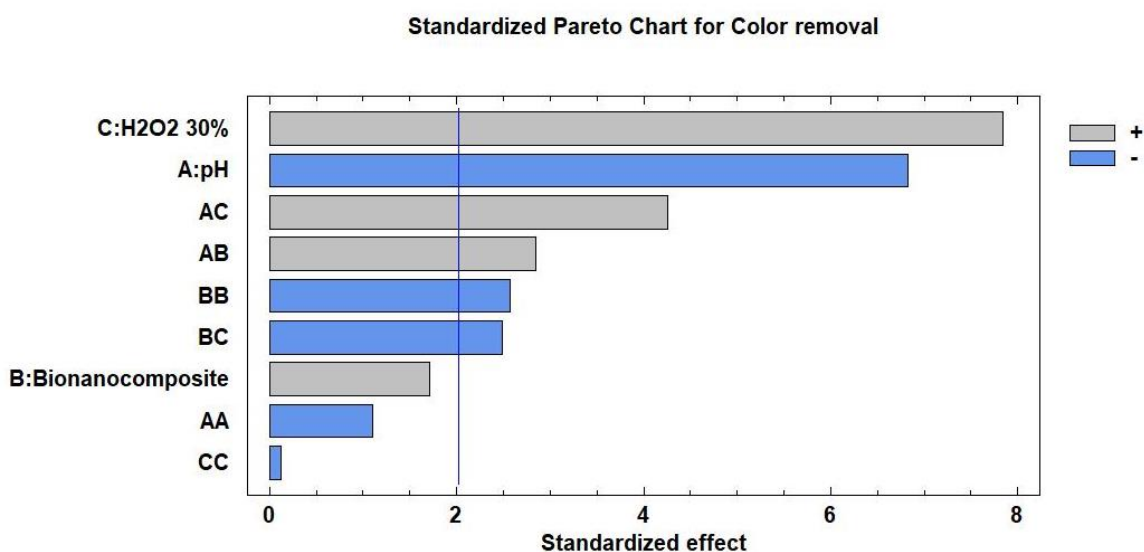
A partir de los resultados obtenidos bajo las condiciones estipuladas en el diseño experimental de la tabla 3, se pudo observar que el bionanocomposito cumple con la función de catalizador en la reacción de degradación de los componentes orgánicos que le dan la coloración marrón al POME, logrando así porcentajes de eliminación del color por encima del 80% en un tiempo aproximado de 2 horas (120 min), esto bajo las condiciones de ciertos experimentos del diseño experimental.

Debido a que la coloración en los POME no es producida por una sola molécula o una sola longitud de onda monocromática, el determinar el color mediante la absorbancia no es sencillo, ya que el color puede ser el resultado de una interferencia a diversas longitudes de onda. (Martínez & Osorio, 2018) Es por esto que los espectros de absorbancia no muestran un solo pico de absorbancia. Se toman de referencia las longitudes de onda de 436 nm, 525 nm y 620 nm, ya que abarcan el rango del espectro visible sin tener que reportar todas las longitudes de onda. A 436 nm se presenta una mayor variación en la absorbancia, y es a esta longitud que el color amarillo es reflejado (Martínez & Osorio, 2018), tonalidad que toman las soluciones de POME luego del tratamiento con los bionanocompositos.

Para dar más claridad a estos resultados y no quedarse simplemente en lo observable, haciendo uso del programa *Statgraphics*, se realizó un análisis estadístico a los valores obtenidos; el programa permitió ver el comportamiento de los parámetros estudiados y su influencia en el factor de respuesta (el porcentaje de eliminación del color) como se muestran en los gráficos de Pareto (**Figura 18**), de efectos principales (**Figura 18**) y de superficie de respuesta (**Figura 20**).

Figura 18

Gráfico de Pareto estandarizado.

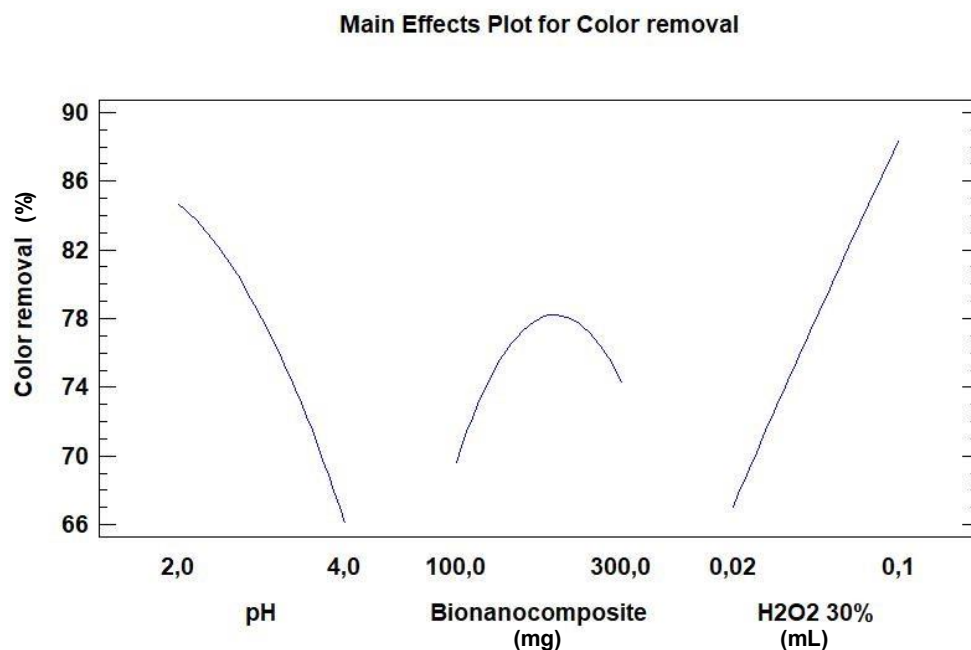


El gráfico de Pareto muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados desde el efecto más grande hasta el más pequeño. El gráfico también traza una línea de referencia en un valor crítico para indicar qué efectos son estadísticamente significativos. (Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2008) Por lo que se muestra que los parámetros que más significancia estadística tienen son la cantidad de H₂O₂, el valor de pH y las interacciones

pH-Cantidad de H₂O₂, Cantidad de H₂O₂-Cantidad de bionanocomposito y Cantidad de bionanocomposito-pH.

Figura 19

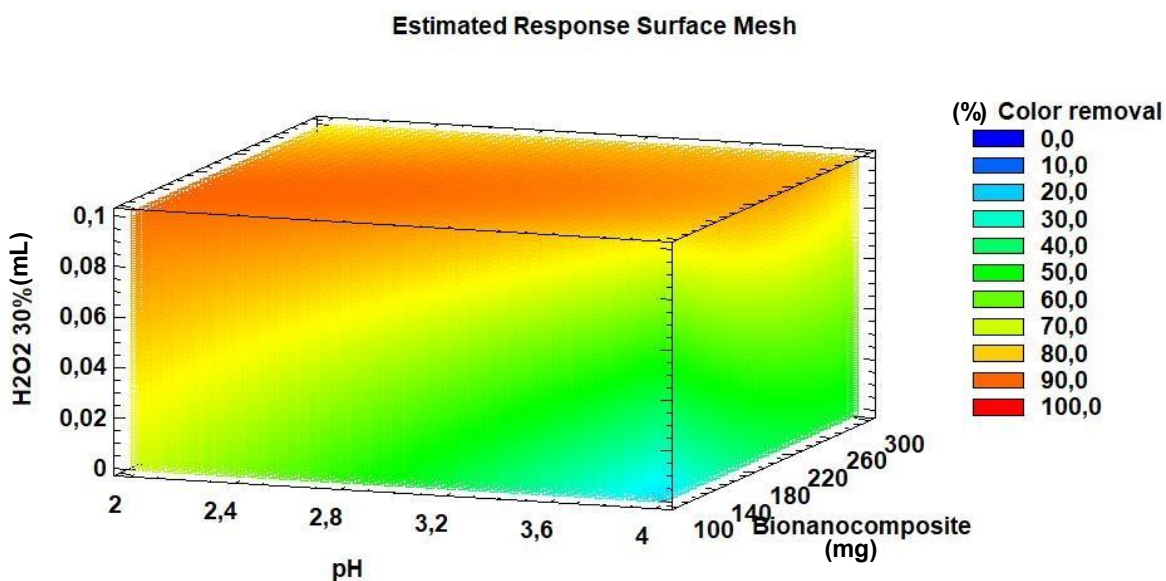
Gráfico de efectos principales.



El efecto principal de un factor se representa de manera gráfica en cuyo eje horizontal se ubican los valores de cada factor y en el eje vertical se encuentra la media de la respuesta observada en los correspondientes niveles. Se utiliza este gráfico para comparar la significancia relativa de los efectos de varios factores (**Figura 19**). (Antony, 2014) En este caso, muestra que a valores de pH cercanos a 2, los porcentajes de remoción de color son mucho más altos; en el caso se la cantidad del bionanocomposito utilizado para la reacción, alcanza un valor máximo cerca a los 200 mg y que a mayor cantidad de H₂O₂ utilizado mayor es la remoción.

Figura 20

Gráfico de superficie de respuesta estimada



Los gráficos de superficie de respuesta son útiles para establecer los valores de respuesta y las condiciones de funcionamiento esperadas. Un gráfico de superficie generalmente muestra una vista tridimensional que puede proporcionar una imagen más clara de la respuesta y del comportamiento de los factores estudiados. El modelo de la **Figura 20** contiene efectos de interacción, por lo que las líneas de contorno son curvas. Este análisis permitió resolver el problema de encontrar las condiciones de operación óptimas de la experimentación, corroborando la información obtenida con los gráficos de Pareto y efectos principales. (Antony, 2014; Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2008) El gráfico muestra que en la zona donde se presenta una coloración anaranjada, los factores alcanzan sus valores óptimos y la respuesta (% de eliminación de color) alcanza su máximo valor (90%).

Cómo se puede identificar con los resultados obtenidos de la experimentación, el análisis estadístico y la literatura, es evidente que la eliminación del color por medio de este

tipo de procesos de oxidación avanzada (reacciones tipo Fenton), dependen entre otros factores de la concentración del agente oxidante (H_2O_2), el pH y los catalizadores de la reacción (bionanocompositos), asimismo la eficiencia de este proceso está relacionada con la naturaleza del contaminante a degradar y con la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos. (Rubio-Clemente et al., 1970; Sani et al., 2020)

Con el análisis estadístico realizado y teniendo en cuenta el comportamiento de los factores estudiados, se llegó por medio del programa *Statgraphics*, a los valores óptimos de eliminación de color para los efluentes tratados, mostrados en la **Tabla 10**.

Tabla 10

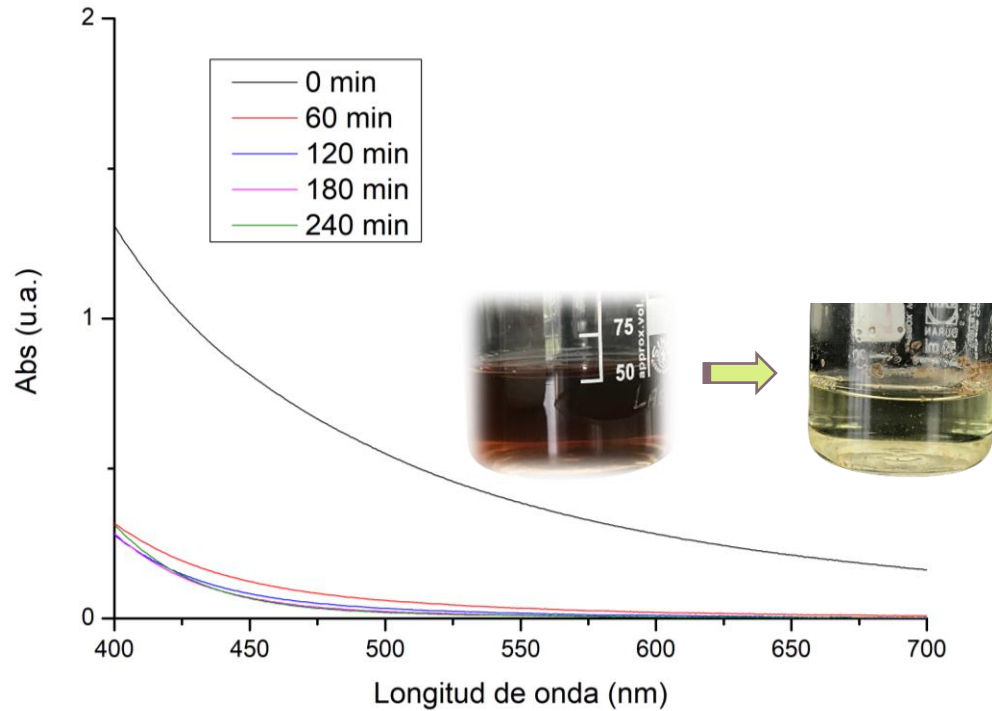
Factores óptimos.

pH	Bionanocomposito mg	H_2O_2 mL
2	148,91	0,1

Con estos valores se realizó nuevamente la experimentación, dando como resultado lo mostrado en la **Figura 21**.

Figura 21

Espectro UV-Vis, experimento factores óptimos: pH 2, 148,91 mg bionanocompositos y 0.1 mL H₂O₂



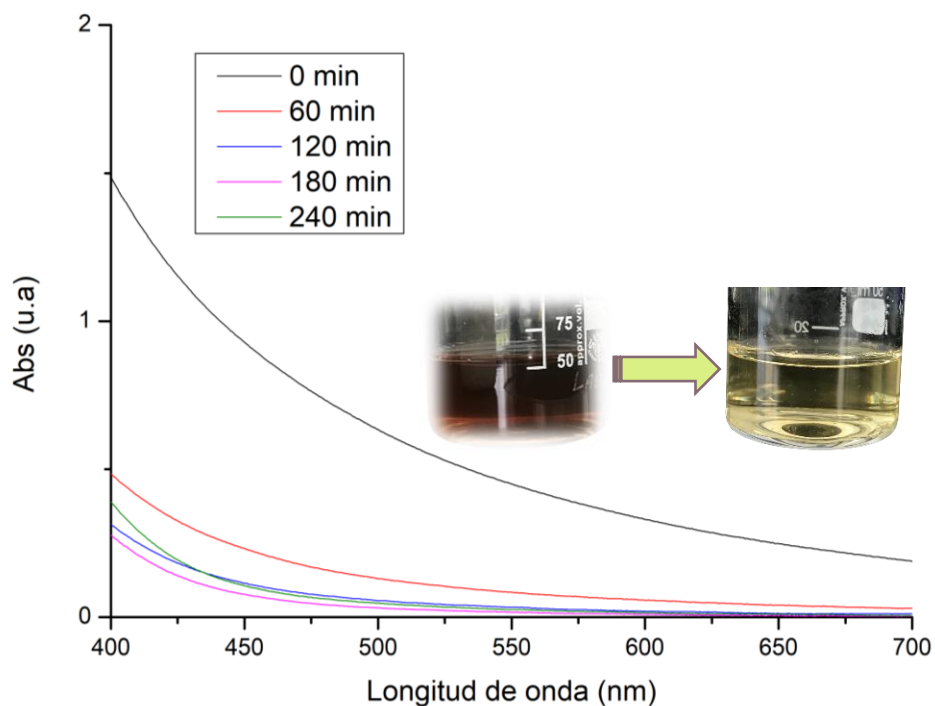
Con estos factores óptimos se lograron porcentajes de eliminación de color superiores al 80%, incluso después de solo una hora de tratamiento (82,8%), sin embargo, el material en estas condiciones tan severas, como la acidez de la solución (pH 2), y la temperatura tan elevada (60 °C) se deteriora mucho más rápido, por lo que se decidió tomar los valores óptimos para la cantidad de H₂O₂ y del bionanocomposito y realizar el experimento a un pH igual a 3.

Al aumentar el valor del pH se obtuvo un porcentaje de eliminación de color en la solución de POME del 85,9% a las 2 horas de reacción. Aunque alcanzar este valor tomó un

poco mas de tiempo, el material no se ve afectado de la misma manera que a un pH mas ácido por lo que no hay lixiviación de nanoparticulas, esto se puede evidenciar en la **Figura 22**.

Figura 22

Espectro UV-Vis, experimento factores óptimos: pH 3, 148,91 mg bionanocompositos y 0.1 mL H₂O₂



Para corroborar la acción catalítica del bionanocomposito se llevaron a cabo 4 experimentos de control. Los dos primeros controles se realizaron con las mismas condiciones de reacción del diseño experimental, mientras que los dos últimos se efectuaron con un tiempo de reacción de 24 horas, sin agitación y a temperatura ambiente, como se muestra en la **Tabla 11**.

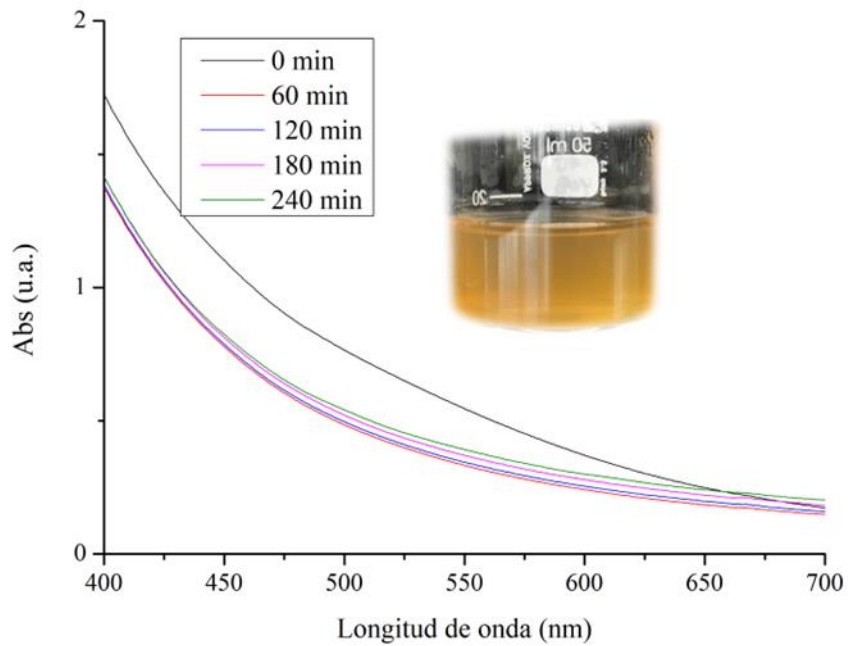
Tabla 11

Experimentos de Control.

Exp	pH	Bionanocomposito (mg)	H ₂ O ₂ (mL)
Control 1	-	-	0,1
Control 2	2	-	0,1
Control 3 (24H)	-	-	0,1
Control 4 (24H)	2	-	0,1

Figura 23

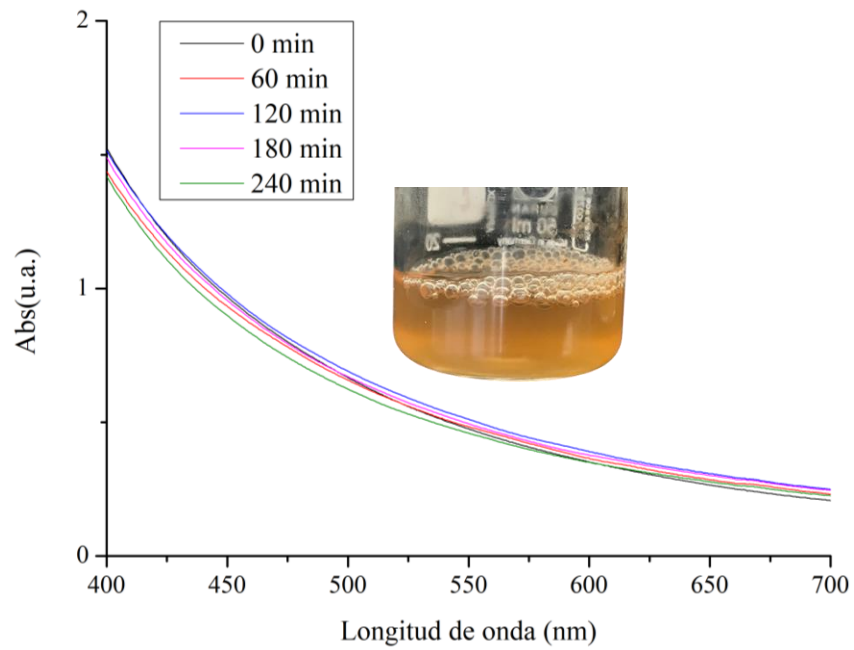
Espectro UV-Vis, Control 1



El primer control (**Figura 23**) alcanzo porcentajes de remocion de color cercanos al 25%, sin embargo durante los 240 minutos en los cuales el efluente estuvo en tratamiento, este valor no vario significativamente.

Figura 24

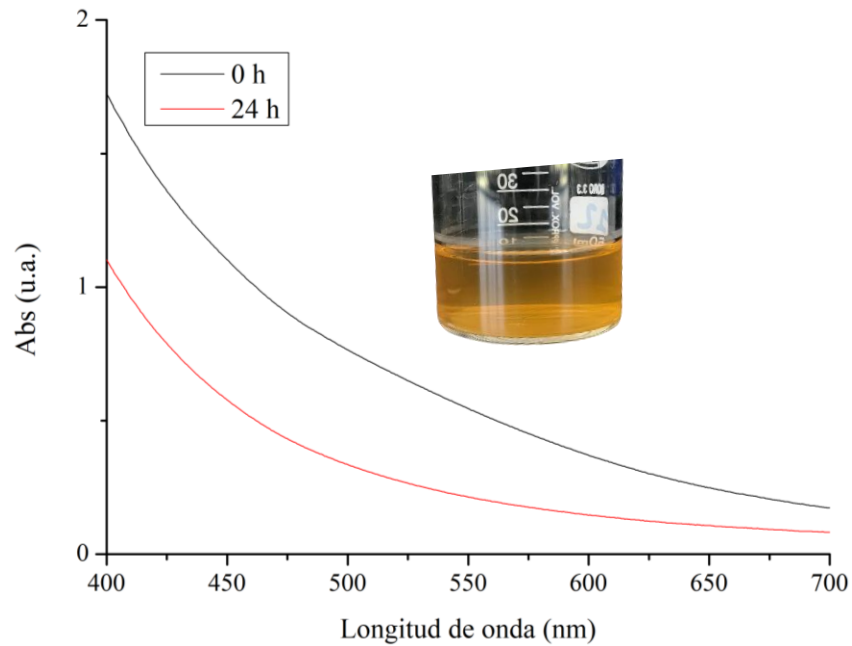
Espectro UV-Vis, Control 2.



Con el segundo control (**Figura 24**) se obtuvieron porcentajes de remocion de color cercanos al 8% lo que indica que el pH ácido no tiene un efecto positivo el la eliminacion del color en este periodo de tratamiento a las condiciones iniciales de experimentación.

Figura 25

Espectro UV-Vis, Control 3

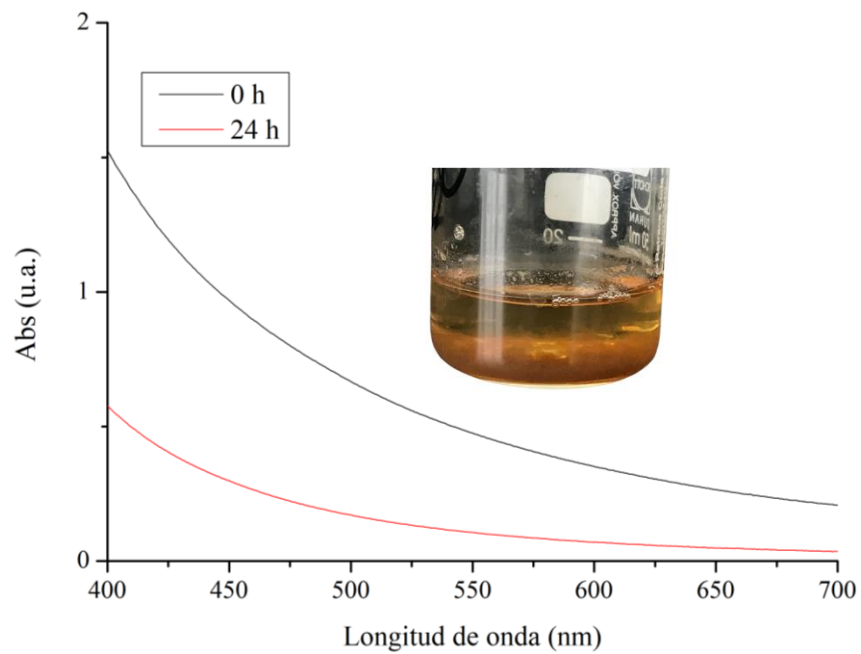


El tercer control (**Figura 25**) muestra que después de 24 horas la solución de H_2O_2 a degradado los componentes presentes en el efluente, disminuyendo el color en un porcentaje cercano al 44%.

Por ultimo, el experimento de control numero 4 exhibe porcentajes de remocion de color cercanos al 67%, sin embargo, como se aprecia en la imagen que acompaña el espectro en la **Figura 26** se genera un precipitado, que se asemeja a un lodo.

Figura 26

Espectro UV-Vis, Control 4



Los resultados de los 4 experimentos de control realizados demuestran que el material bionanocompuesto efectivamente está cumpliendo una función catalítica importante, permitiendo la eliminación y/o degradación de los compuestos que producen la coloración en los POME.

5 Conclusiones

En la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxido de hierro sobre fibras de fique la celulosa actúa como soporte. La morfología irregular de la superficie de las fibras de fique y la alta densidad de oxígeno de las cadenas celulósicas promueven el crecimiento y estabilización de las nanopartículas.

El tratamiento ácido-base de las fibras de fique con ultrasonido y soluciones de HCl y NaOH reduce el contenido de componentes no celulósicos, dejando la celulosa de las fibras más expuesta a la interacción con precursores inorgánicos.

El bionanocomposito fique/óxido de hierro en presencia de H_2O_2 se usó para la degradación oxidativa de componentes que dan la coloración característica en los POME, con una eficiencia superior al 85%, bajo condiciones óptimas de reacción de pH = 3, cantidad de bionanocomposito de 148.9 mg y cantidad de H_2O_2 de 0.1 mL.

La variación e interacción de los parámetros estudiados en la experimentación afectan los porcentajes de eliminación de color en los POME, siendo el pH y la cantidad de H_2O_2 los más significativos. Se obtienen así valores óptimos de pH, cantidad de bionanocomposito y cantidad de H_2O_2 de: 2, 148,91g y 0,1 mL, respectivamente.

Los resultados de la eliminación del color en las muestras de POME muestran que los bionanocompositos pueden ser materiales prometedores para el tratamiento de aguas residuales de la industria del aceite de palma.

Bibliografía

- Adiloğlu, S., I, Yu, C., Chen, R., Li, J. J., Li, J. J., Drahansky, M., Paridah, M. ., Moradbak, A., Mohamed, A. ., Owolabi, FolaLi, H. abdulwahab taiwo, Asniza, M., Abdul Khalid, S. H. ., Sharma, T., Dohare, N., Kumari, M., Singh, U. K., Khan, A. B., Borse, M. S., ... Reading, F. (2012). Palm Oil Mill Effluent as an Environmental Pollutant. *Intech, i(tourism)*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>
- Ahmad, A. L., Ismail, S., & Bhatia, S. (2003). Water recycling from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology. *Desalination*, 157(1–3), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00387-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00387-4)
- Ahmad Shahrifun, N. S., Ab'lah, N. N., Hussain, H., Aris, A., Omar, Q., & Ahmad, N. (2015). Reusability of Fenton Sludge to Reduce COD and Color on Palm Oil Mill Secondary Effluent (POMSE). *Advanced Materials Research*, 1113, 486–491. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1113.486>
- Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., & Kim, J. D. (2012). Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6069–6076. <https://doi.org/10.1021/jp211843g>
- Alhaji, M. H., Sanaullah, K., Lim, S. F., Khan, A., Hipolito, C. N., Abdullah, M. O., Bhawani, S. A., & Jamil, T. (2016). Photocatalytic treatment technology for palm oil mill effluent (POME) - A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.020>
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging*

Green Chemical Technology. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>

Antony, J. (2014). A Systematic Methodology for Design of Experiments. In *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (pp. 33–50). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099417-8.00004-3>

Azmi Aris, Ooi Boon Siew , Kon Suh Kee, Z. U. (2008). Tertiary Treatment of Palm Oil Mill Effluent Using Fenton Oxidation. *Malaysian Journal of Civil Engineering*, 20(1), 12–25.

Bastidas G, K. G., Sierra, C. A., & Ramirez, H. R. Z. (2018). Heterogeneous Fenton oxidation of Orange II using iron nanoparticles supported on natural and functionalized fique fiber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4178–4188. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.001>

Basu, P. (2018). Chapter 14 - Analytical Techniques. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 479–495. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0/00023-6>

Binder, M. D., Hirokawa, N., & Windhorst, U. (Eds.). (2009). Fenton Reaction. In *Encyclopedia of Neuroscience* (p. 1568). Springer Berlin Heidelberg.

https://doi.org/10.1007/978-3-540-29678-2_1714

Borrero., C. A. (n.d.). *CULTIVO DE LA PALMA DE ACEITE (Elaeis guineensis Jacq.)*.

Retrieved February 2, 2021, from

https://www.infoagro.com/herbaceos/oleaginosas/palma_aceite2.htm

Brittain, H. G. (2006). Spectroscopy of pharmaceutical solids. *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*, 1–571. <https://doi.org/10.1201/9780849361333>

- Cao, J. M., Wang, H. Q., Zheng, M. B., Chen, J. H., & Ji, G. Bin. (2010). Synthesis of MnO₂ microfiber with secondary nanostructure by cotton template. *Journal of Nanotechnology*, 2010, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2010/479172>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., & Combariza, M. Y. (2013). Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, 15(10). <https://doi.org/10.1039/c3gc40911b>
- Chen, D., Sharma, S. K., & Mudhoo, A. (2011). Handbook on applications of ultrasound: Sonochemistry for sustainability. In *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., & Chen, P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18(2), 433–442. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>
- Chen, Y., Pötschke, P., Pionteck, J., Voit, B., & Qi, H. (2019). Fe₃O₄ Nanoparticles Grown on Cellulose/GO Hydrogels as Advanced Catalytic Materials for the Heterogeneous Fenton-like Reaction. *ACS Omega*, 4(3), 5117–5125. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00170>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3). <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Cleveland, V., Bingham, J.-P., & Kan, E. (2014). Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. *Separation and Purification Technology*, 133, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.061>

- Coker, V. S., Bell, A. M. T., Pearce, C. I., Patrick, R. A. D., van der Laan, G., & Lloyd, J. R. (2008). Time-resolved synchrotron powder X-ray diffraction study of magnetite formation by the Fe(III)-reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens*. *American Mineralogist*, 93(4), 540–547. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2467>
- Contreras, H. J., Trujillo, H. A., Arias, G., Pérez, J., & Delgado, E. (2010). ATR-FTIR spectroscopy of cellulose: instrumental aspect and mathematical treatment of spectra. *E-Gnosis*, 8, 9.
- Darder, M., & Ruiz-hitzky, E. (2007). Investigación Química Bio-nanocomposites : nuevos materiales ecológicos , biocompatibles y funcionales. *Investigación Química*, 103(1), 21–29.
- Deaquiz-Oyala, Yuli Alexandra; Moreno Medina, B. L. (2016). Producción y biosíntesis de fibras vegetales. *Conexión Agropecuaria*, 6(1), 29–42.
- Doménech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. (2016). 06Cap01. *Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes*, 7–34. <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Edem, D. O. (2002). Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 57(3–4), 319–341. <https://doi.org/10.1023/A:1021828132707>
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier Transform - Materials Analysis, March*. <https://doi.org/10.5772/35482>
- Fedepalma. (2021). *La palma de aceite en Colombia*. <https://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>

- Feng, J., Mao, J., Wen, X., & Tu, M. (2011). Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(37), 9093–9097. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.053>
- Fleet, M. E. (1986). The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, 62(1), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90218-5)
- Gañán, P., & Mondragon, I. (2002). Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 23(3), 383–394. <https://doi.org/10.1002/pc.10440>
- Gooch, J. W. (2011). Diffuse Reflectance. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, 220–220. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_3653
- Gutiérrez Pulido, H., & de la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (R. A. del Bosque Alayón (Ed.)). McGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S.A.
- He, Z., Gao, C., Qian, M., Shi, Y., Chen, J., & Song, S. (2014). Electro-fenton process catalyzed by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for degradation of C.I. reactive blue 19 in aqueous solution: Operating conditions, influence, and mechanism. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3435–3447. <https://doi.org/10.1021/ie403947b>
- Huang, R., Fang, Z., Fang, X., & Tsang, E. P. (2014). Ultrasonic Fenton-like catalytic degradation of bisphenol A by ferroferric oxide (Fe₃O₄) nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.035>

- Hussain, S., Aneggi, E., & Goi, D. (2021). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *19*(3), 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ishak, M. R., & Zainudin, E. S. (2018). Development and characterization of sugar palm nanocrystalline cellulose reinforced sugar palm starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *202*(September), 186–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.002>
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, *16*(3), 947–967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Jin, E., Guo, J., Yang, F., Zhu, Y., Song, J., Jin, Y., & Rojas, O. J. (2016). On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II. *Carbohydrate Polymers*, *143*, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.048>
- Kietkwanboot, A., Tran, H. T. M., & Suttinun, O. (2015). Simultaneous Dephenolization and Decolorization of Treated Palm Oil Mill Effluent by Oil Palm Fiber-Immobilized *Trametes Hirsuta* Strain AK 04. *Water, Air, and Soil Pollution*, *226*(10). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2599-8>
- Koo, H., Salunke, B. K., Iskandarani, B., Oh, W. G., & Kim, B. S. (2017). Improved degradation of lignocellulosic biomass pretreated by Fenton-like reaction using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *22*(5), 597–603.

<https://doi.org/10.1007/s12257-017-0225-x>

Kumar, K. (2016). El aceite de palma en el mercado mundial. *Revista Palmas*, 37, 319–321.

Martínez, M., & Osorio, A. (2018). Validation of a method for real color analysis in water. *Facultad de Ciencias*, 7(1), 143–155.

<https://revistas.unal.edu.co/index.php/rfc/article/view/68086>

Neoh, C. H., Yahya, A., Adnan, R., Abdul Majid, Z., & Ibrahim, Z. (2013). Optimization of decolorization of palm oil mill effluent (POME) by growing cultures of *Aspergillus fumigatus* using response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2912–2923. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1193-5>

Ng, K. H., Yuan, L. S., Cheng, C. K., Chen, K., & Fang, C. (2019). TiO₂ and ZnO photocatalytic treatment of palm oil mill effluent (POME) and feasibility of renewable energy generation: A short review. *Journal of Cleaner Production*, 233, 209–225.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.044>

Nishiyama, Y., Langan, P., & Chanzy, H. (2002). Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction.

Journal of the American Chemical Society, 124(31), 9074–9082.

<https://doi.org/10.1021/ja0257319>

Ovalle-Serrano, S. A., Carrillo, V. S., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., & Combariza, M. Y. (2015). Controlled synthesis of ZnO particles on the surface of natural cellulosic fibers: effect of concentration, heating and sonication. *Cellulose*, 22(3).

<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0620-4>

Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018).

Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189(January), 169–177.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>

Ovalle-Serrano, Sergio A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Exploring the

composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25(1), 151–165. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1599-9>

Ovalle, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2013). In situ synthesis of silver

nanoparticles on fique fibers | Síntese in situ de nanopartículas de prata em fibras de fique | Síntesis in situ de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. *Revista Colombiana de Química*, 42(1), 30–37.

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84914171590&partnerID=MN8TOARS>

Pal, T., Pramanik, S., Verma, K. D., Naqvi, S. Z., Manna, P. K., & Kar, K. K. (2022). Fly

ash-reinforced polypropylene composites. In *Handbook of Fly Ash* (pp. 243–270).

Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817686-3.00021-9>

Pandia, S., Hutagalung, A. T., & Siahaan, A. D. (2018). Utilization of Cocoa Peel as

Biosorbent for Oil and Color Removal in Palm Oil Mill Effluent (POME). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 300(1).

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/300/1/012066>

Parthasarathy, S., Mohammed, R. R., Fong, C. M., Gomes, R. L., & Manickam, S. (2016).

A novel hybrid approach of activated carbon and ultrasound cavitation for the

intensification of palm oil mill effluent (POME) polishing. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1218–1226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.125>

Periyasamy, M., Sain, S., Ghosh, E., Jenkinson, K. J., Wheatley, A. E. H., Mukhopadhyay, S., & Kar, A. (2022). Visible light photocatalysts from low-grade iron ore: the environmentally benign production of magnetite/carbon (Fe₃O₄/C) nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(5), 6698–6709. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15972-2>

Potter, L. (2020). Colombia's oil palm development in times of war and 'peace': Myths, enablers and the disparate realities of land control. *Journal of Rural Studies*, September 2017, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jrurstud.2019.10.035>

Ravelo, E. (2013). *Síntesis y caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro (Fe₃O₄), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes*. Universidad Industrial de Santander.

Rodríguez-Narváez, O. M., Pérez, L. S., Yee, N. G., Peralta-Hernández, J. M., & Bandala, E. R. (2019). Comparison between Fenton and Fenton-like reactions for l-proline degradation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1515–1526. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1764-1>

Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (1970). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería Y Competitividad*, 16(2), 211–223. <https://doi.org/10.25100/iyv.v16i2.3696>

Sambanthamurthi, R., Sundram, K., & Tan, Y. A. (2000). Chemistry and biochemistry of palm oil. In *Progress in Lipid Research* (Vol. 39, Issue 6).

[https://doi.org/10.1016/S0163-7827\(00\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0163-7827(00)00015-1)

Sani, S., Dashti, A. F., & Adnan, R. (2020). Applications of Fenton oxidation processes for decontamination of palm oil mill effluent: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(10), 7302–7323. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.009>

Sèbe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A. L. C., & Tingaut, P. (2012). Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *Biomacromolecules*, 13(2), 570–578. <https://doi.org/10.1021/bm201777j>

Singh, R. P., Ibrahim, M. H., Esa, N., & Iliyana, M. S. (2010). Composting of waste from palm oil mill: A sustainable waste management practice. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9(4), 331–344. <https://doi.org/10.1007/s11157-010-9199-2>

Sostenible, M. de M. A. y D. (2015). *Resolución MADS 631 De 2015. Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas marinas* (p. 62). https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf

Spratt, L. (2014). *ACEITE DE PALMA: ¿UNA AMENAZA PARA LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE?* <https://www.conasi.eu/blog/consejos-de-salud/aceite-de-palma-una-amenaza-para-la-salud-y-el-medio-ambiente/>

Številova, N., Hospodárova, V., & Eštoková, A. (2017). Study of Thermal Analysis of Selected Cellulose Fibres. *GeoScience Engineering*, 62(3), 18–21.

<https://doi.org/10.1515/gse-2016-0020>

- Stoia, M., Istrate, R., & Păcurariu, C. (2016). Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *125*(3), 1185–1198. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5393-y>
- Su, Y., Du, R., Guo, H., Cao, M., Wu, Q., Su, R., Qi, W., & He, Z. (2015). Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. *Food and Bioproducts Processing*, *94*, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.04.001>
- Subramaniam, M. N., Goh, P. S., Lau, W. J., Ng, B. C., & Ismail, A. F. (2018). AT-POME colour removal through photocatalytic submerged filtration using antifouling PVDF-TNT nanocomposite membrane. *Separation and Purification Technology*, *191*(July 2017), 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.042>
- Tan, Y. H., Goh, P. S., Ismail, A. F., Ng, B. C., & Lai, G. S. (2017). Decolourization of aerobically treated palm oil mill effluent (AT-POME) using polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane incorporated with coupled zinc-iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *308*, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.092>
- Teng, T. T., Wong, Y.-S., Ong, S.-A., Norhashimah, M., & Rafatullah, M. (2013). Start-up Operation of Anaerobic Degradation Process for Palm Oil Mill Effluent in Anaerobic Bench Scale Reactor (ABSR). *Procedia Environmental Sciences*, *18*, 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.059>

- V. G. Tsirelson, M. Yu. Antipin, V. A. S., & R. P. Ozerov, Y. T. S. (1988). Distribution of electron density and the gradient of electrical field in hematite at 153 K from the precision X-ray diffraction data. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 298(5), 1137–1141.
- Valero-Valdivieso, M. F., Ortigón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances y perspectivas. *DYNA (Colombia)*, 80(181), 171–180.
- Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., & Vedrenne, M. (2018). Ferrioxalate-Mediated Processes. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 89–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>
- Vitalij K. Pecharsky, & Peter Y. Zavalij. (2008). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of*.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wooster, W. A. (1972). Crystal structure. In *Nature* (Vol. 236, Issue 5345). <https://doi.org/10.1038/236285b0>
- Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., & Wang, D. (2013). Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, 104, 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>
- Xu, H.-Y., Li, B., Shi, T.-N., Wang, Y., & Komarneni, S. (2018). Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 161–170.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.128>

Yashni, G., Al-Gheethi, A., Radin Mohamed, R. M. S., Arifin, S. N. H., & Mohd Salleh, S.

N. A. (2020). Conventional and advanced treatment technologies for palm oil mill effluents: a systematic literature review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 0(0), 1–19. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1788950>

Zainal, N. H., Jalani, N. F., Mamat, R., & Astimar, A. A. (2017). A review on the development of palm oil mill effluent (POME) final discharge polishing treatments.

Journal of Oil Palm Research, 29(4), 528–540.

<https://doi.org/10.21894/jopr.2017.00012>