

**SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS EN FIBRAS DE
FIQUE Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES**

PAOLA ALEJANDRA ORTIZ SUÁREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

**SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS EN FIBRAS DE
FIQUE Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES**

PAOLA ALEJANDRA ORTIZ SUÁREZ

Proyecto de grado presentado para optar por el título de Químico

Directora

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph. D. Escuela de Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	15
1. OBJETIVOS.....	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO.....	19
2.1. NANOPARTÍCULAS.....	19
2.2. FIQUE	19
2.3. ÓXIDOS DE HIERRO	21
2.4. SÍNTESIS NPs DE ÓXIDOS DE HIERRO.....	22
2.4.1 Síntesis NPs óxidos de hierro en solución	23
2.4.2. Síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas.....	25
2.5. COLORANTES	26
2.6. MÉTODOS INSTRUMENTALES.....	27
2.6.1. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	27
2.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR)	28
2.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
3. METODOLOGÍA.....	29
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	29
3.2. ACONDICIONAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE CRUDAS.....	31
3.3. SÍNTESIS DE NPs DE ÓXIDOS DE HIERRO USANDO AGENTE REDUCTOR E IRRADIACIÓN ULTRASÓNICA.....	31
3.4. SÍNTESIS DE NPs DE ÓXIDOS DE HIERRO USANDO ÚNICAMENTE UN AGENTE REDUCTOR	32

3.5. SÍNTESIS DE NPs DE ÓXIDOS DE HIERRO USANDO ÚNICAMENTE ONDAS ULTRASÓNICAS DE ALTA INTENSIDAD	32
3.6. EVALUACIÓN EFECTO DEL AGENTE REDUCTOR (NAOH).....	33
3.7. CARACTERIZACIÓN	33
3.7.1. Espectroscopia ultravioleta de Reflectancia Difusa (UV-Vis DR).....	33
3.7.2. Espectroscopia de Infrarrojo con ATR.....	33
3.7.3. Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.7.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
3.8. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES	35
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
4.1. TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS CRUDAS.....	36
4.2. SÍNTESIS DE BIOCOSMOS Y ESTABLECIMIENTO DE CONDICIONES ÓPTIMAS DE SÍNTESIS	36
4.2.1. <i>Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando agente reductor e irradiación ultrasónica</i>	37
4.2.2. <i>Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente agente reductor</i>	43
4.2.3. <i>Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente ondas ultrasónicas de alta intensidad.</i>	49
4.6. EFECTO DEL AGENTE REDUCTOR (NAOH).....	53
4.7. IDENTIFICACIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO A PARTIR DE BIOCOSMOS OPTIMIZADOS PARA LA SÍNTESIS.....	55
4.8. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES	75
4.8.1. Azul de Metileno.....	75
4.8.2. Índigo Carmín	79
4.8.2.1. Identificación de productos de reacción por ESI-MS	80
5. CONCLUSIONES.....	85
6. RECOMENDACIONES.....	87

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....88
BIBLIOGRAFÍA.....95

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Imágenes microscópicas Fibras de Fique. De izquierda a derecha, cavidades microporosas superficiales y microfibrillas helicoidales.	22
Figura 2. Esquema típico del método de co-precipitación para la síntesis de micro y nanopartículas ^[21] .	24
Figura 3. Esquema de la reacción Redox que se lleva a cabo para la formación de radicales hidroxilo.	27
Figura 4. Esquema general metodológico del proyecto.	30
Figura 5. Muestras soportadas para análisis por UV-Vis DR. De izquierda a derecha: fibras soportadas en la cinta y portamuestras del equipo.	34
Figura 6. Fibras de fique. De izquierda a derecha: Fibras crudas y fibras tratadas.	36
Figura 7. Espectros y rangos teóricos de reflectancia de diferentes tipos de óxidos de hierro ^[11] .	37
Figura 8. Comparación de coloración de las fibras limpias y las modificadas superficialmente con óxidos de hierro.	38
Figura 9. Mecanismo más probable para el intercambio electrostático y el anclaje de los óxidos de hierro en la superficie de la fibra.	38
Figura 10. Espectros de RD acoplamiento de técnicas de síntesis. a). Mezcla 1:1 (441 nm), b). Mezcla 2:1 (438 nm), c). Mezcla 1:2 (445 nm).	41
Figura 11. Espectros de RD, a). Mezcla sales 1:1-20 min (420 nm), b). Mezcla sales 1:1-40 min (425 nm), c). Mezcla sales 1:1-60min (430 nm).	44
Figura 12. Comparación Espectros RD de Tiempos de Inmersión en la Mezcla de sales 1:1, manteniendo constante el tiempo de impregnación de 20 min en NaOH.	46

Figura 13. Mezcla de sales 2:1, a). 40 min inmersión en sales (430 nm), b). 60 min inmersión en sales (435 nm), c). Comparación tiempos de Inmersión Mezcla Sales 2:1, 40 min y 60 min.	48
Figura 14. Comparación de coloraciones de las fibras sintetizadas con la mezcla de sales 2:1 y 60 minutos de inmersión, a). 60 minutos en NaOH, b). 40 minutos en NaOH, c) 20 minutos en NaOH.	49
Figura 15. Comparación mezcla agua/DMF 10% y agua.	50
Figura 16. Síntesis usando ondas ultrasónicas con un tiempo de inmersión en la mezcla de sales (1:1) de 20 minutos.	52
Figura 17. Diferencias de coloración de las fibras sintetizadas, de izquierda a derecha: fibras modificadas por acción del ultrasonido y fibras modificadas por acción del NaOH.	52
Figura 18. Comparación síntesis mezcla sales 1:1, a). 50 mM NaOH (439 nm), b). 100 mM NaOH (441 nm), c). 150 mM NaOH (452 nm).	53
Figura 19. Comparación fotográfica de las fibras sintetizadas por medio de a). NaOH 100 mM, b) NaOH 50 mM.	54
Figura 20. Comparación coloraciones en la fibras modificadas a). Síntesis Mezcla 1:1 y NaOH/US, b). Síntesis Mezcla 1:1 y NaOH y c). Síntesis Mezcla 2:1 y NaOH.	56
Figura 21. Espectros de RD condiciones favorables, síntesis a) mezcla 1:1-NaOH (424 nm), b) mezcla 2:1-NaOH (429 nm), c) mezcla 1:1-US/NaOH (441 nm) y d) mezcla 2:1-US/NaOH (457 nm).	57
Figura 22. Bandas de Absorción y transiciones electrónicas de algunos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro ^[11] .	59
Figura 23. Comparación fibra limpia y biocompositos sintetizados.	61
Figura 24. Comparación de polvos precipitados obtenidos como resultados adicionales permiten corroborar la formación de un óxido de hierro en la síntesis.	62
Figura 25. Perfiles Difracción óxidos de hierro sobre fibras de fique.	64

Figura 26. Perfiles de difracción obtenidos de a). La fibra limpia triturada, b). El soporte de las fibras.	65
Figura 27. Perfiles de difracción teóricos de algunos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro.	65
Figura 28. Perfiles de difracción del biocomposito sintetizado por NaOH, a). Fibra de fique, b). FeCl ₂ :FeCl ₃ 1:1.	66
Figura 29. Acción magnética de los biocompositos sintetizados.	67
Figura 30. Microscopias electrónicas de los cuatro tipos de fibras modificadas, mezclas 1:1 a) NaOH, b) US/NaOH y mezcla 2:1 c) NaOH, d) US/NaOH.	68
Figura 31. Tamaños NPs de mezcla 1:1 a) NaOH (424 nm), c) US/NaOH (441 nm) y mezcla 2:1 b) NaOH (429 nm), d) US/NaOH (457 nm).	70
Figura 32. EDS de mezcla 1:1 a) NaOH (424 nm), b) US/NaOH (441 nm) y mezcla 2:1 c) NaOH (429 nm), d) US/NaOH (457 nm).	71
Figura 33. Microscopias a). 1µm, b). 200 nm y c). Espectro EDS de síntesis preliminar de biocomposito, usando FeCl ₃ (50 mM) y NaOH (100 mM).	72
Figura 34. Isotherma de adsorción (rojo) y desorción (azul), del fique limpio.	73
Figura 35. Isotherma de adsorción (rojo) y desorción (azul), de los biocompositos sintetizados.	73
Figura 36. Estructura del Azul de Metileno.	75
Figura 37. Espectro UV-Vis de las soluciones de azul de metileno luego de 10 minutos de tratamiento con los biocompositos.	76
Figura 38. Biocompositos usados en la decoloración a). Antes de la impregnación, b). Después de la impregnación.	77
Figura 39. Comparación acción de los biocompositos sintetizados en una solución 20 ppm de azul de metileno, a) Mezcla 1:1/NaOH, b). Mezcla 1:1/US-NaOH.	77
Figura 40. Fotografía que muestra la acción de los biocompositos sobre la solución de azul de metileno 20 ppm.	78
Figura 41. Estructura del Índigo Carmín.	79

- Figura 42. Acción de biocompositos sobre el carmín de índigo a). Espectro UV-Vis de las mezclas 1:1, b). Fotografía que muestra la decoloración de la solución en 5 min. 80
- Figura 43. a) Espectro ESI-MS de la solución inicial de índigo carmín, b) espectro ESI-MS de la solución de colorante degradado con biocompositos de Fe₂O₃ y Fe₃O₄ sintetizados con ultrasonido. 81
- Figura 44. Estructuras propuestas para los aniones que muestra el espectro de masas del índigo carmín. 82
- Figura 45. Índigo Carmín a). Fragmento m/z 244 y su producto de degradación m/z 200, b). Fragmento m/z 226. 83

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Composición de la Hoja de Fique	20
Tabla 2. Composición química de la Hoja de Fique.	21
Tabla 3. Concentraciones de sales de hierro usadas en la síntesis.	32
Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizando NaOH (100 mM) y radiación ultrasónica.	39
Tabla 5. Resultados obtenidos por RD para la síntesis NaOH/US.	42
Tabla 6. Mezcla Sales 1:1 (FeCl ₂ :FeCl ₃), variación de tiempos de inmersión.	43
Tabla 7. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 1:1/NaOH a diferentes tiempos.	45
Tabla 8. Mezcla sales 2:1, variación de tiempos de inmersión.	46
Tabla 9. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 2:1/NaOH a diferentes tiempos.	49
Tabla 10. Tiempos de Inmersión e Irradiación de Ondas Ultrasónicas.	50
Tabla 11. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 1:1 a diferentes concentraciones de NaOH.	54
Tabla 12. Condiciones más favorables de síntesis de óxidos de hierro soportados en fibras de fique.	55
Tabla 13. Valores experimentales de longitudes de onda de biocompositos obtenidos por derivatización.	57
Tabla 14. Datos teóricos obtenidos por medio de B.E.T.	75
Tabla 15. Porcentajes de decoloración obtenidos por el uso de los biocompositos.	78

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS EN FIBRAS DE FIQUE Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES*

AUTORES: PAOLA ALEJANDRA ORTIZ SUÁREZ, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ**

PALABRAS CLAVE: FIBRAS DE FIQUE, ÓXIDOS DE HIERRO, NANOPARTÍCULAS, BIOCOSMOS, DECOLORACIÓN, DEGRADACIÓN.

Actualmente las nanopartículas y los materiales que se pueden desarrollar gracias a este tipo de estructuras, constituyen uno de los grandes avances del siglo XXI. El interés de la ciencia en la nanotecnología se debe a las potenciales aplicaciones que pueden presentar en múltiples campos.

En esta investigación, se han depositado nanopartículas de óxido de hierro por medio de su síntesis *in situ* en la superficie de las fibras de Fique. La síntesis de las nanopartículas consistió en la unión electrostática de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con los grupos hidroxilo de la celulosa; posteriormente, se sintetizó *in situ* del Fe_2O_3 y del Fe_3O_4 por medio de un tratamiento químico y ultrasónico.

El análisis espectroscópico realizado por medio de Espectroscopia de Reflectancia Difusa permitió definir las condiciones favorables de síntesis, además de brindar una primera prueba para la deposición de nanopartículas en la superficie, la espectroscopia de infrarrojo con reflectancia total atenuada (ATR) ayudó a establecer un alto grado de acoplamiento entre las nanopartículas y las fibras de fique; por medio de Difracción de Rayos X se identificaron los óxidos de hierro obtenidos en la síntesis de estos biocompositos. Los análisis de Microscopia de Barrido de electrones (FESEM), mostraron que las nanopartículas sintetizadas son discretas, de forma semi-esférica u amorfa y están dispersas uniformemente en la superficie de las fibras; pruebas de porosidad y espectrometría de fluorescencia de rayos X corroboraron el cambio en la superficie de la fibra y el porcentaje de hierro depositado en las mismas.

Se desarrolló la aplicación de los biocompositos en la decoloración y la degradación de soluciones patrón de colorantes con lo son el azul de metileno y el índigo carmín, donde se obtuvieron resultados prometedores.

* Proyecto de grado.

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañés.

ABSTRACT

TITLE: *IN SITU* SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES ON FIQUE FIBERS AND THEIR APPLICATION IN DYE DEGRADATION TREATMENT *

AUTHOR: PAOLA ALEJANDRA ORTIZ SUÁREZ, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑÉZ**

KEY WORDS: FIQUE FIBERS, IRON OXIDES, BIOCOMPOSITES, NANOPARTICLES, DECOLORATION, DEGRADATION.

Currently nanoparticles and materials that can be developed through such structures are one of the great advances of the century. The interest of science in nanotechnology is caused by the fascinating materials with broad applications that they can have.

Iron oxides nanoparticles were synthesized *in situ* on the surface of Fique fibers using a variation of a co-precipitation method and an ultrasonic treatment, varying immersion times of fibers in iron salts and the sodium hydroxide solutions. The resulting biocomposite was characterized by diffuse reflectance UV-VIs spectroscopy to establish the better way to obtain this nanomaterial on the fiber surface.

Analysis by X-ray diffraction showed the synthesis of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 on the surface of Fique fibers. Additionally, the identity of synthesized iron oxide and the high coupling of the nanoparticles with the fibers were confirmed by infrared spectroscopy. Analysis of scanning electron microscopy (FESEM) showed that the nanoparticles synthesized were discrete, had semi-spherical or amorphous shape and were dispersed uniformly on the surface of the fibers.

The biocomposite obtained were used in the discoloration and the degradation of dye solutions as methylene blue and indigo camine, showing a high percentage of color removal in solutions, expanding the possibility of investigation of these new materials.

*Degree Project.

** Universidad Industrial de Santander, Science Faculty, Chemistry School, Director PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañés.

INTRODUCCIÓN

Actualmente las nanopartículas y los materiales derivados que se pueden desarrollar gracias a este tipo de estructuras, constituyen uno de los grandes avances científicos objeto de investigación del siglo XXI. La razón principal del interés en la nanotecnología está en las potenciales aplicaciones de las nanoestructuras en campos biomédicos, catalíticos y electrónicos, entre otros.

Las nanopartículas de óxidos de hierro presentan propiedades que suscitan interés, entre las que se destacan las magnéticas y catalíticas. Por esta razón el desarrollo de materiales nanocompuestos con base en estos materiales para aplicaciones específicas es muy interesante. Adicionalmente resulta prometedora la exploración de procesos de síntesis verde de este tipo de estructuras, de forma que su producción sea simple, rápida y de una alta eficiencia.

Aunque el grado de investigación de la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro se ha orientado muy poco al desarrollo de materiales compuestos, existen antecedentes que demuestran que es posible la síntesis de este tipo de compositos y sus aplicaciones en áreas como degradación química o incluso como materia prima para el desarrollo de textiles inteligentes en la industria. Adicionalmente la búsqueda de nuevas aplicaciones para un material tan importante en la economía de la región, como lo es el fique, contribuiría a fortalecer su cadena productiva.

Los colorantes que se utilizan en la industria textil son una de las mayores fuentes de contaminación del agua. Estas sustancias se caracterizan por ser altamente tóxicas y por disminuir la captación de la luz interfiriendo con la fotosíntesis de las plantas acuáticas. La estructura molecular de estas sustancias es muy compleja, son muy solubles en agua y no son biodegradables, lo cual trae como consecuencia que las plantas de tratamiento de agua convencionales presenten

un bajo porcentaje de remoción de colorantes, razón por la cual, en muchas industrias textiles, el agua contaminada es vertida a cuerpos de agua sin tratamiento. A pesar de que las técnicas físicas tradicionales como adsorción sobre carbón activado y coagulación electroquímica son generalmente eficientes para la remoción de colorantes del agua, sus costos de implementación y funcionamiento son elevados. Es por esto que se hace necesario investigar sobre alternativas de solución a la problemática descrita, que no generen contaminación alterna y que empleen estrategias que a largo plazo no se conviertan en problemas ambientales.

La literatura científica reporta el uso de los óxidos de hierro nanoparticulados para la descomposición de compuestos orgánicos, como colorantes, y su actividad catalítica u oxidativa en la degradación de los mismos. Se han estudiado las diferentes formas alotrópicas de óxidos de hierro y todos presentan un desempeño sobresaliente en la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales.

Con el propósito de contribuir en la investigación y el desarrollo de materiales compuestos que pueden ser útiles en tratamientos de aguas residuales, se sintetizaron biocompositos constituidos por óxidos de hierro nanoestructurados y celulosa proveniente de las fibras de fique. Los materiales nanocompuestos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas y se evaluó su desempeño para el tratamiento de muestras modelo contaminadas con colorantes. El uso de las fibras de fique elimina la necesidad de agentes protectores para estabilizar las nanopartículas y previene su aglomeración; las fibras favorecen además el uso de este material en procesos de tratamiento de aguas residuales y su recuperación de la mezcla de reacción para su reutilización. Estas características hacen posible pensar en el uso de estos biocompositos como materiales activos filtrantes en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Esta investigación está enmarcada dentro del “Proyecto interinstitucional Cornell University - Universidad Industrial de Santander para la producción de materiales nanocompuestos con base en fibras de fique y óxidos de metales de transición (Zn, Fe) con aplicaciones ambientales”, financiado por COLCIENCIAS y el Banco Mundial (Contrato 0373 de 2012).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Desarrollar un procedimiento de síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro sobre fibras de fique, y evaluar su aplicación en la degradación de colorantes.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxidos de hierro en la superficie de las fibras de fique.
- Establecer el efecto del precursor (sales de hierro) y del agente reductor sobre la distribución y las características estructurales de las nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en fibras de fique.
- Caracterizar espectroscópicamente los biocompositos sintetizados.
- Evaluar el uso de los biocompositos sintetizados en la degradación de colorantes.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son partículas ultrafinas de agregados de átomos o moléculas que reciben su nombre debido a que su diámetro se encuentra entre 1-100 nm ^[1]. Las NPs pueden presentar numerosas propiedades dentro de las cuales se destacan las catalíticas ^[2], antimicrobiales ^[3] y las magnéticas ^[4,5], entre otras.

El uso de NPs ha despertado gran interés científico, ya que permiten extrapolar y potencializar propiedades y características de materiales de nuestro entorno a un tamaño molecular o atómico. De esta manera, algunos compuestos que presentan propiedades interesantes y que se creía no dependían de su tamaño sino de su composición, a escala nanométrica presentan un mejor desempeño en gran medida debido al tamaño de las NPs y su alta relación superficie-volumen que incrementa el número de sitios activos. Por lo tanto es posible concluir que las propiedades de las nanopartículas están más relacionadas con el tamaño que con la estructura ^[2,3,6].

2.2. Fique

El fique es una fibra natural que se extrae de las hojas de la planta de fique, *Furcraea pp*, nativa de la región andina de Colombia, Ecuador y Perú. Se conoce también como cabuya, pita, penca, maguey, cabui, entre otros ^[7,8]. En nuestro país el fique se considera como la fibra nacional por excelencia ya que tradicionalmente se han usado como materia prima para la fabricación de sogas, cuerdas y empaques, que se utilizan para almacenar y exportar el café ^[8].

La producción del fique se lleva a cabo en tres etapas que son: cultivo, beneficio y manufactura. La primera etapa incluye todos los factores que deben tenerse en

cuenta a la hora de sembrar la planta. La segunda etapa se relaciona con los tratamientos a los que se someten las hojas para extraer las fibras que son: corte, destune, despalme, desfibrado, fermentación, lavado, secado y empaque. En la tercera etapa las fibras se emplean con fines artesanales o industriales. Las hojas de fique no solo contienen las fibras, pues durante el proceso de beneficio también se generan jugos, bagazo y estopa como se muestra en la Tabla 1 ^[8].

Tabla 1. Composición de la Hoja de Fique

Componente	% w/w
Fibra	5
Jugo	70
Estopa	8
Bagazo	17

Recientemente se han utilizado fibras naturales de celulosa ^[9], como las fibras de algodón, como “*templates*” para la síntesis *in situ* de nanopartículas. El uso del algodón en este tipo de síntesis resulta interesante ya que esta fibra continua siendo fundamental en la industria textil y su funcionalización con NPs abre una nueva puerta en la fabricación de textiles “inteligentes”. A pesar de presentar una superficie heterogénea, se han desarrollado métodos experimentales de síntesis con el fin de funcionalizar fibras de algodón y facilitar su uso como matriz que soporte las nanopartículas ^[10].

Las fibras de fique son fibras naturales atractivas como matrices para la síntesis de nanopartículas por tres razones: la superficie celulósica de las fibras posee una porosidad innata que facilita la deposición de las nanopartículas; su estructura porosa, con alta densidad de oxígeno, funciona como un nanoreactor para la estabilización, formación y crecimiento de las mismas, de esta forma, es posible obtener nanopartículas aisladas y estables sin necesidad de recurrir a compuestos

químicos estabilizantes ^[4] y por último los materiales a desarrollar abren las puertas para la implementación y extensión de las aplicaciones de ambos materiales. La composición química de la fibra de fique se observa en la Tabla 2 ^[8], el mayor componente en la fibra es la celulosa.

Tabla 2. Composición química de la Hoja de Fique.

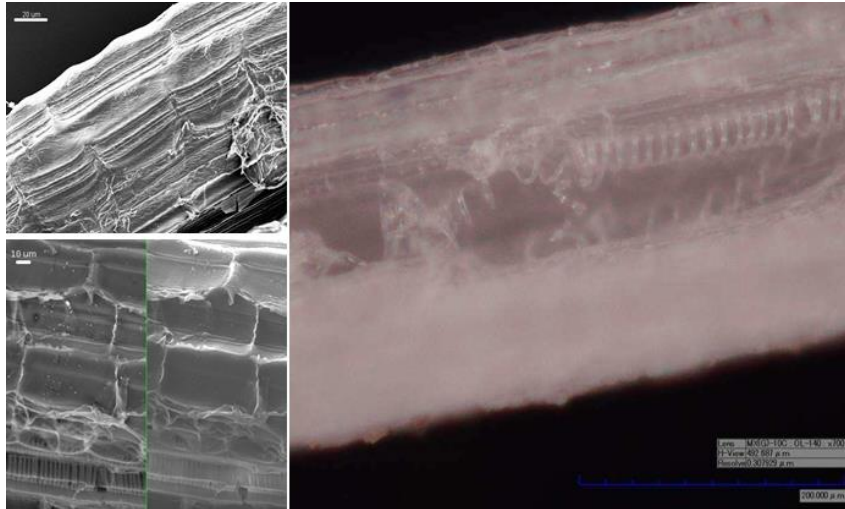
Componente	[% w/w]
Cenizas	0.7
Celulosa	73.8
Resinas, ceras y grasas	1.9
Lignina	11.3
Pentosanos	10.5

La Figura 1 muestra imágenes microscópicas de las fibras de fique, la imagen superior izquierda muestra las cavidades superficiales de las fibras, se pueden encontrar microporos que pueden funcionar a su vez como nanoreactores y estabilizadores de las NPs durante la síntesis; la imagen inferior izquierda permite observar dichas cavidades de forma más precisa y se observan además las microfibrillas helicoidales (imagen derecha), características de fibras celulósicas que proporcionan la flexibilidad y resistencia a este material.

2.3. Óxidos de Hierro

Los óxidos de hierro son compuestos abundantes en la naturaleza debido a que cumplen un papel importante en varios procesos geológicos y biológicos en la tierra. Actualmente se conocen 16 tipos, entre los cuales se encuentran óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. Los óxidos de hierro son ampliamente utilizados en la

industria ya que presentan propiedades entre las cuales se destacan pigmentación, metalúrgica, catálisis, entre otras [11].



Fuente: Archivo GIFTEX-CEIAM

Figura 1. Imágenes microscópicas Fibras de Fique. De izquierda a derecha, cavidades microporosas superficiales y microfibrillas helicoidales.

Los óxidos de hierro más estudiados por sus propiedades catalíticas y magnéticas [12,13] son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maghetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y la magnetita (Fe_3O_4), entre otros. Las NPs de óxidos de hierro son objeto de activa investigación por sus prometedoras aplicaciones en biomedicina, catálisis y electrónica, debido a su comportamiento superparamagnético [14,15].

2.4. Síntesis NPs de óxidos de hierro

El interés en la investigación de las propiedades de las NPs de óxidos de hierro ha contribuido al desarrollo de diferentes tipos de síntesis. Es importante resaltar que las propiedades del material dependen del control durante la síntesis, del tamaño y la forma de las NPs.

2.4.1 Síntesis NPs óxidos de hierro en solución

La síntesis de nanopartículas magnéticas con actividad catalítica es considerada un nuevo fenómeno del siglo XXI. Sin embargo, el interés en los fenómenos magnéticos que presentan algunos compuestos data del siglo XX, donde se predecía el carácter ferromagnético de algunos materiales cristalinos de hierro que presentaban tamaños inferiores a los 15 nm ^[16]. De esta manera se sabe de la influencia del método de preparación sobre la forma, distribución de tamaño, la química de la superficie de las partículas y sus propiedades magnéticas y catalíticas. La investigación en este campo se centra entonces en el establecimiento de un método de síntesis que permita obtener nanopartículas coloidales con las propiedades requeridas ^[14,16,17].

Existen diferentes métodos para la síntesis y obtención de óxidos de hierro nanoparticulados en solución, con propiedades catalíticas y magnéticas, dependiendo del tipo de óxido que se desee. Entre las más importantes y utilizadas se encuentran: el método de co-precipitación, el método de microemulsiones y, por último, el más reciente, la descomposición en medio orgánico.

La co-precipitación ^[16,17,18,19] es el método de síntesis que más se ha utilizado y reportado en la literatura pues permite la obtención de nanopartículas de tamaños que oscilan entre los 30-100 nm, ^[20] de forma esférica y monodispersas. El método consiste en oxidar parcialmente y lentamente una solución de alguna sal de hierro de manera suave, buscando la precipitación de los compuestos de interés de manera efectiva (Figura 2) ^[21].

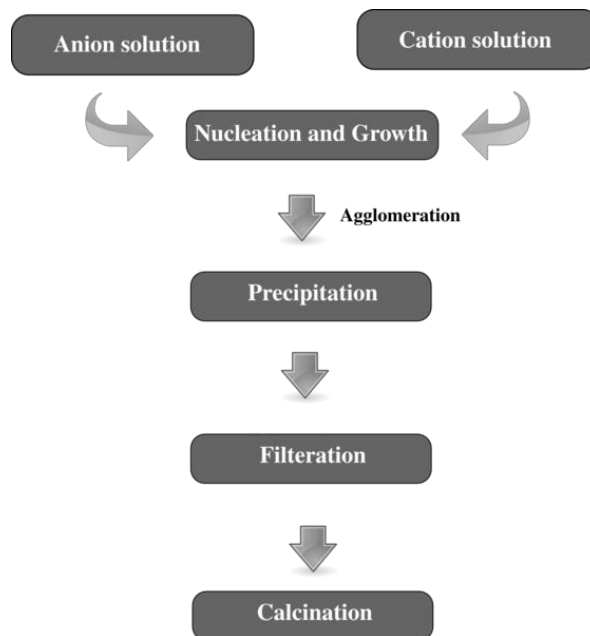


Figura 2. Esquema típico del método de co-precipitación para la síntesis de micro y nanopartículas ^[21].

Una microemulsión está definida como una mezcla líquida limpia, isotrópica y termodinámicamente estable compuesta por dos líquidos inmiscibles y una molécula que actúa como un tensioactivo ^[17]; en el método de síntesis usando las microemulsiones usualmente se utilizan aceites o mezclas complejas de olefinas e hidrocarburos y agua, teniendo en cuenta que en estas mezclas la fase acuosa dispersa forma microgotas que reciben las sales de hierro solubles en agua y las estabilizan al verse rodeadas por el aceite. Las microgotas permiten que las nanopartículas se agreguen, crezcan y posteriormente, precipiten y puedan ser separadas de la mezcla. Gracias al tamaño de las microgotas, los resultados obtenidos por este método son bastante aceptables. ^[14,17,22]

Por último, el método de descomposición térmica en medio orgánico, se basa en agregar los precursores de óxidos de hierro (sal orgánica de hierro) a una mezcla de soluciones orgánicas que contengan compuestos oxidantes y estabilizantes que son sometidas a altas temperaturas, y permiten formar nanopartículas discretas, monodispersas y de tamaños considerablemente pequeños (5-30 nm)

[16,23]. Esta última forma de síntesis se utiliza principalmente cuando las aplicaciones a las cuales se van a someter los compuestos son biomédicas [16,17]; en realidad la mayoría de esfuerzos realizados por la ciencia en cuanto a la síntesis en solución de nanopartículas de óxidos de hierro que presenten propiedades magnéticas se encuentra enfocada al campo de la biomedicina [18,24].

2.4.2. Síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas

Recientemente se han realizado considerables esfuerzos para diseñar y controlar de manera directa la síntesis de nanoestructuras con propiedades funcionales específicas [19,25]. Por definición, los materiales nanocompuestos presentan características propias (como resultado de la combinación de propiedades de los compuestos individuales que los forman) que se relacionan con el tipo de nanopartícula presente y las características de la matriz [25,26]. Sin embargo, las aplicaciones de los nanocompositos que usan fibras naturales como matriz no son abundantes debido al poco avance en la investigación, síntesis y producción de estos materiales [9,27]. A pesar del bajo índice de investigación de la síntesis *in situ* de NPs de óxidos de hierro en superficies celulósicas, ésta es posible y abre un nuevo campo de aplicación a las estructuras compuestas que pueden desarrollarse. Básicamente, la síntesis de NPs de óxidos de hierro en soportes sólidos se lleva a cabo por medio de la adaptación de algunos métodos de síntesis expuestos anteriormente. El más utilizado y adaptado para este tipo de síntesis es el método de co-precipitación.

En algunas ocasiones, cuando la síntesis no se realiza *in situ* sobre el material celulósico, es necesario recurrir a tecnologías nuevas e innovadoras que permitan la fijación del nanomaterial al soporte. Una de estas nuevas tecnologías es la sonoquímica [28], que consiste en aplicación de ondas ultrasónicas que inducen el fenómeno de cavitación acústica en la solución de reacción y pueden provocar y acelerar reacciones químicas. Las condiciones de reacción en la sonoquímica son

extremas, las temperaturas de trabajo de las microburbujas producidas por el proceso de cavitación pueden ser superiores a las 5000 K y las presiones mayores a 20 Mpa ^[29], de manera que se garantiza el acoplamiento y la unión, en algunos casos, de las nanopartículas a macromoléculas ^[18].

2.5. Colorantes

Los colorantes son compuestos de naturaleza orgánica ampliamente usados en industrias textiles y son considerados unos de los principales residuos contaminantes de fuentes hídricas creados por el hombre; su carácter contaminante reside en la poca o nula reacción de los mismos a la luz solar, el agua u otros compuestos químicos, lo que genera una disminución de la captación de luz solar en algunos ecosistemas acuáticos que conlleva a disminución del oxígeno disuelto en los mismos que pueden a largo plazo tener consecuencias devastadoras para el ambiente ^[30,31].

En cuanto al uso de óxidos de hierro en la degradación y eliminación de compuestos orgánicos contaminantes en aguas, la investigación se encuentra asociada a procesos de Foto-Fenton, un método catalítico que usa iones hierro y luz ultravioleta para activar el peróxido de hidrogeno y obtener radicales hidroxilo (agentes oxidativos no selectivos), que reaccionan con compuestos orgánicos de manera muy eficaz. De esta manera, se busca por medio de las NPs de algunos óxidos de hierro (Fe_3O_4 ^[32], Fe_2O_3 ^[33], FeOOH ^[34,35]), aumentar la eficiencia de dicho proceso en la remoción de contaminantes de carácter orgánico en aguas residuales, como lo son los colorantes. Se plantea también que todos los óxidos de hierro pueden usarse como catalizadores en este tipo de reacciones catalíticas, sin embargo, aseguran que para dicha reacción es necesario determinar las relaciones molares que existen entre los iones de hierro (Fe^{+2} y Fe^{+3}), ya que esto es determinante en la eficiencia de la reacción (Figura 3) ^[36].

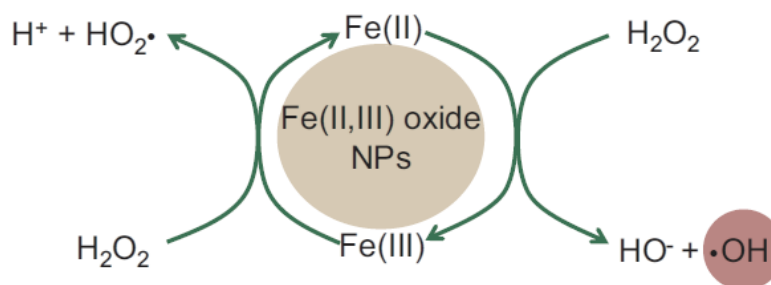


Figura 3. Esquema de la reacción Redox que se lleva a cabo para la formación de radicales hidroxilo.

2.6. Métodos Instrumentales

En estado libre las propiedades físicas y químicas de las NPs dependen de su forma y tamaño; cuando las NPs hacen parte de un material compuesto se debe asegurar que sus propiedades en estado libre no se alteren negativamente por la presencia del soporte. Esto significa que en sistemas heterogéneos, de los cuales una fase sea material nanoparticulado, aún es necesario prevenir aglomeración de las NPs, asegurar su homogeneidad de forma y tamaño, y además de garantizar una buena dispersión en la matriz. Para el análisis de estos materiales se requiere entonces un proceso de caracterización que permita determinar el estado del material nanoparticulado y su interrelación con la matriz.

2.6.1. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Es una variante de la espectroscopia UV-Vis convencional, que a diferencia de la técnica básica permite el estudio de sustancias sólidas. Esta técnica se basa en el hecho de que cuando un haz de luz incide en la superficie de un material sólido, como por ejemplo fibras con partículas soportadas, sólo una pequeña fracción de la luz es reflejada. El resto de la radiación es absorbida por las partículas, dependiendo de las propiedades de la sustancia (partículas soportadas). El análisis de los espectros de reflectancia difusa es útil en el establecimiento de condiciones óptimas de síntesis, identificación y caracterización de diferentes tipos

de óxidos de metales de transición, como por ejemplo, hierro. Debe tenerse en cuenta que las propiedades de absorción UV-Vis de las nanopartículas está influenciado por su tamaño, forma y aglomeración [37].

2.6.2. Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja por la muestra. La absorción de luz infrarroja de energía o frecuencia apropiada ($4.000-666\text{ cm}^{-1}$) ocasiona que la molécula adquiera un momento dipolar desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá la energía necesaria para que se produzca una transición vibracional de sus enlaces. Es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado. La aplicación más habitual de la espectroscopia de infrarrojo en química es de tipo cualitativo y reside en la identificación de determinados grupos funcionales de una molécula para los que se observan bandas características en determinadas regiones del espectro [38]. En cuanto a ATR, la reflexión interna se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. La profundidad de penetración de la onda evanescente dentro de la muestra es función del material del cristal y del ángulo de incidencia del haz. A menor índice de refracción y menor ángulo de incidencia, mayor penetración se consigue [39].

2.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica de análisis microscópico en donde se utilizan electrones para iluminar la superficie del objeto de estudio. Debido a que los mismos poseen una

longitud de onda más corta que la luz visible, al interactuar con la materia pueden mostrar estructuras del orden de nanómetros. Esta técnica permite obtener imágenes con mayor resolución especialmente en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

Esta técnica estructural requiere que las muestras sean conductoras. De esta forma antes del análisis, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras.

Los microscopios cuentan con un sistema que registra la imagen que se produce mediante las señales electromagnéticas originadas en el bombardeo de electrones, en un monitor de alta definición. Esta técnica de análisis suministra información sobre la morfología y la composición de la superficie, debido a que el microscopio cuenta con un detector que analiza los rayos X que se producen cuando los electrones chocan con la superficie de la muestra ^[40].

3. METODOLOGÍA

La Figura 4 muestra las etapas del trabajo.

3.1. Materiales y reactivos

Las fibras de fique fueron adquiridas de la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). Los reactivos usados fueron obtenidos de Merck y Carlos Erba y se listan en el Anexo A junto con la lista de equipos usados en el desarrollo del proyecto.

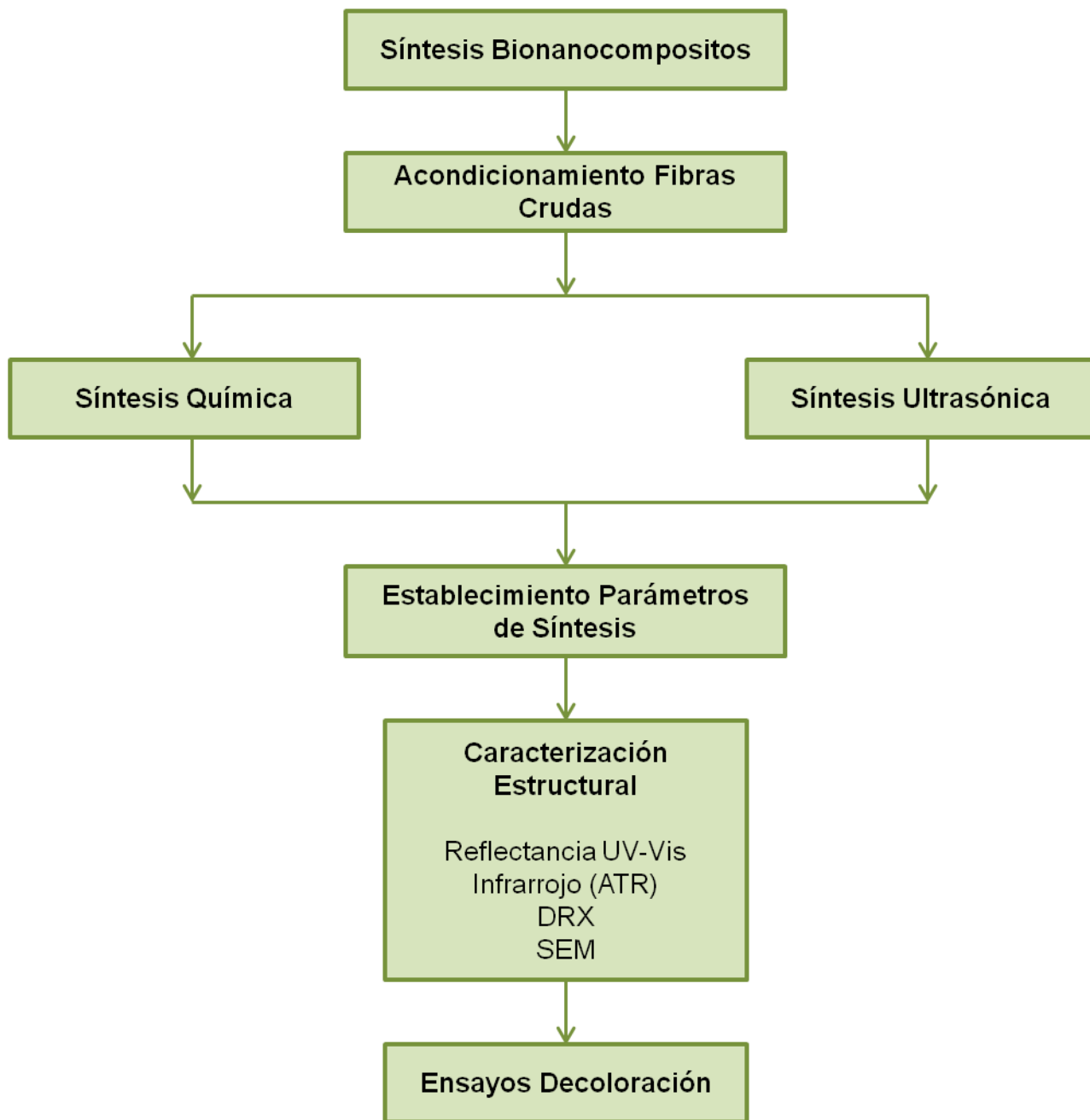


Figura 4. Esquema general metodológico del proyecto.

3.2. Acondicionamiento de las fibras de Fique crudas

Las fibras de fique fueron sometidas primero a un procedimiento de limpieza en el cual se cortaron a la longitud deseada (15 cm). Posteriormente se cepillaron con un cepillo metálico para remover el material vegetal residual que pudieran contener, y se sumergieron en agua destilada a 40 °C en un baño ultrasónico (40 kHz, 130 W) durante 180 minutos. Las fibras limpias fueron secadas a 60° C durante 12 horas, cepilladas nuevamente y después almacenadas para su uso posterior.

3.3. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando agente reductor e irradiación ultrasónica

El procedimiento de síntesis consistió en tomar una cantidad definida de fibras de fique (1.5 g) limpias y sumergirlas en soluciones de las sales de hierro (cloruro de hierro II, FeCl_2 y cloruro de hierro III, FeCl_3), de concentración constante (100 o 50 mM) pero en diferentes relaciones molares (2:1, 1:1 y 1:2), durante tiempos variables de inmersión (20, 40 y 60 minutos). Seguidamente las fibras se sumergieron en el agente químico usado para la obtención de NPs en la superficie de la fibra, una solución de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración constante (100 mM), y se sometieron a radiación ultrasónica de alta intensidad (750 watt, 20 kHz). La mezcla de reacción se irradió por intervalos de 15 minutos, con una amplitud del 50% del generador ultrasónico. Las fibras fueron lavadas con agua desionizada y se secaron a una temperatura de 80 °C durante 12 horas. La Tabla 3, muestra las concentraciones para cada una de las relaciones molares usadas.

Tabla 3. Concentraciones de sales de hierro usadas en la síntesis.

	Mezcla 1:1	Mezcla 2:1	Mezcla 1:2
Concentración FeCl₂	100 mM	100 mM	50 mM
Concentración FeCl₃	100 mM	50 mM	100 mM

3.4. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente un agente reductor

Para la síntesis química de las NPs se trabajaron las relaciones molares de sales de hierro (cloruro de hierro II, FeCl₂ y cloruro de hierro III, FeCl₃), de 1:1 y 2:1, respectivamente. Para cada una de las relaciones molares, se mantuvieron constantes las concentraciones de las sales y del agente reductor (NaOH) y se variaron de los tiempos de inmersión tanto en las sales (20, 40 y 60 minutos), como en el hidróxido de sodio (20, 40 y 60 minutos).

Una vez obtenidos, los biocompositos se lavaron abundantemente con agua desionizada, para garantizar la eliminación de los residuos del hidróxido de sodio y se llevaron a la estufa para una etapa de secado a 80 °C, durante 12 horas.

3.5. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente ondas ultrasónicas de alta intensidad

El procedimiento de la síntesis *in situ* usando únicamente las ondas ultrasónicas de alta intensidad, se llevó a cabo variando tiempos de inmersión (20, 40 y 60 minutos), de las fibras en las soluciones de hierro 1:1 y 2:1 de sales de hierro (FeCl₂ y FeCl₃), respectivamente y los tiempos de irradiación ultrasónica (15, 30 y 45 minutos pulsados On: 1s – Off: 1s). La cantidad de fibras (1.5 g) y la temperatura de secado (80 °C) se mantuvieron constantes.

3.6. Evaluación efecto del agente reductor (NaOH)

Por último, se realizó un ensayo en el cual se varió la concentración del hidróxido de sodio (NaOH) para evaluar el efecto del agente químico en las síntesis de las NPs. Una muestra de fibra de fique limpia (1.5 g) se sumergió inicialmente en una solución de sales de hierro (FeCl_2 y FeCl_3 , 1:1), la muestra fue entonces puesta en contacto con una solución de hidróxido de sodio de concentración variable (50, 100 y 150 mM). Las condiciones de lavado y secado de las fibras modificadas se mantuvieron idénticas a las descritas anteriormente.

3.7. Caracterización

La caracterización de los biocompositos sintetizados en este proyecto se realizó en los laboratorios analíticos de la Universidad Industrial de Santander (Laboratorio de Instrumentación Química de la Escuela de Química sede Central, y Laboratorio Central de Investigaciones sede Guatiguará).

3.7.1. Espectroscopia ultravioleta de Reflectancia Difusa (UV-Vis DR)

Las NPs de óxidos de hierro soportadas en las fibras de fique fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis marca SHIMADZU modelo 2401 PC, con celda esférica para reflectancia difusa, realizando un barrido espectral de 200 a 800 nm, usando las fibras de fique limpias como blanco, con una velocidad de escaneo media y un slit de 5.0 nm. En la preparación de las muestras para el análisis se utilizó como soporte de las fibras limpias y modificadas una cinta doble faz sobre la cual se distribuyeron uniformemente las fibras, como se muestra en la Figura 5.

3.7.2. Espectroscopia de Infrarrojo con ATR

Las fibras modificadas fueron analizadas y caracterizadas por medio de la identificación de grupos funcionales, usando un espectrofotómetro de infrarrojo

marca Bruker-Tensor 27, con celda ATR Platimun A225/Q de cristal de diamante. Las muestras no requieren preparación previa y se toma como background el aire del ambiente.



Fuente: Autor

Figura 5. Muestras soportadas para análisis por UV-Vis DR. De izquierda a derecha: fibras soportadas en la cinta y portamuestras del equipo.

3.7.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes en las fibras crudas y modificadas se caracterizaron por medio de un difractómetro de rayos X, Bruker modelo D8 ADVANCE y DISCOVER con geometría DaVinci. El análisis DRX permitió identificar las formas inorgánicas de los óxidos de hierro presentes en los materiales estudiados. La preparación de las muestras se realizó de dos formas, en la primera (la más usada), las fibras modificadas se soportaron en una cinta doble faz, en la segunda, se usaron dos concentraciones de las sales de hierro para la preparación de las bionanocompuestos y estas fueron finamente cortadas y soportadas en el portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA); la diferencia de preparación de las muestras permitió establecer cuál es el mejor método para obtener difractogramas que ayudaron a establecer la identidad de los óxidos de hierro. Al final se concluyó que el mejor equipo para realizar la medición era el

detector DISCOVER, que es el detector de área y los rangos fueron de 17 a 70, 20.

3.7.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La preparación de las fibras para los análisis SEM requirió un recubrimiento de grafito, el equipo usado en este paso de la caracterización es un microscopio Quanta FEG 650, tecnología de emisión de campo (Schottky Field Emission Gun), con un detector BSE (Back-scattered Electron Detector).

3.8. Pruebas de degradación de Colorantes

Los colorantes elegidos para las pruebas de degradación por acción catalítica de las NPs fueron el azul de metileno y el índigo carmín. Para cada prueba se utilizaron 1.5 g de fibras modificadas y se sumergieron en una solución de colorante de 20 ppm, junto con 0.05 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30%, bajo agitación constante. La primera parte de estas pruebas de decoloración consistió en una prueba preliminar que usó los cuatro tipos de fibras cuya síntesis fue establecida inicialmente. De esta primera prueba se establecieron los mejores biocompositos para las pruebas de degradación y se sintetizaron fibras funcionalizadas de relación molar de sales de hierro.

Para el índigo carmín, era necesario agregar además 1.5 mL de ácido acético glacial, para garantizar que el proceso de degradación se llevara a cabo a pH ácido (2-3), debido a que la carga parcial que presenta este colorante es negativa y por lo tanto no se garantizaba la interacción entre la superficie celulósica y los óxidos de hierro nanoparticulados y el colorante.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Tratamiento de las fibras crudas

Las fibras crudas utilizadas en este proyecto se muestran en la Figura 6. De izquierda a derecha, fibras de fique que se compran a ASEDEFIQUE y las mismas fibras luego del tratamiento de cepillado y limpieza ultrasónica; el cepillado de las fibras elimina los residuos vegetales sólidos, mientras que el tratamiento ultrasónico permite la eliminación de sales inorgánicas (carbonato de calcio) y lignina.



Fuente: Autor

Figura 6. Fibras de fique. De izquierda a derecha: Fibras crudas y fibras tratadas.

4.2. Síntesis de biocompositos y establecimiento de condiciones óptimas de síntesis

Inicialmente, la espectroscopia de reflectancia difusa puede ayudar a establecer las condiciones más favorables para la síntesis e identificación de un compuesto [41,42]. En el caso de los metales de transición, como lo es el hierro, los espectros de reflectancia y absorbancia en la región UV-Vis se relacionan con transiciones electrónicas asociadas con la configuración electrónica atómica de d^5 para el Fe^{3+} [11,37,43]. Por esta razón los óxidos y oxi-hidróxidos de hierro presentan espectros de absorbancia y reflectancia muy similares y su identificación por medio de esta técnica no es muy precisa. Los óxidos de hierro en su mayoría presentan

absorción de la radiación en el espectro visible, en un rango de longitudes de onda de 400 a 500 nm (Figura 7), de esta manera se corrobora la presencia de estos tipos de compuestos en la superficies de las fibras.

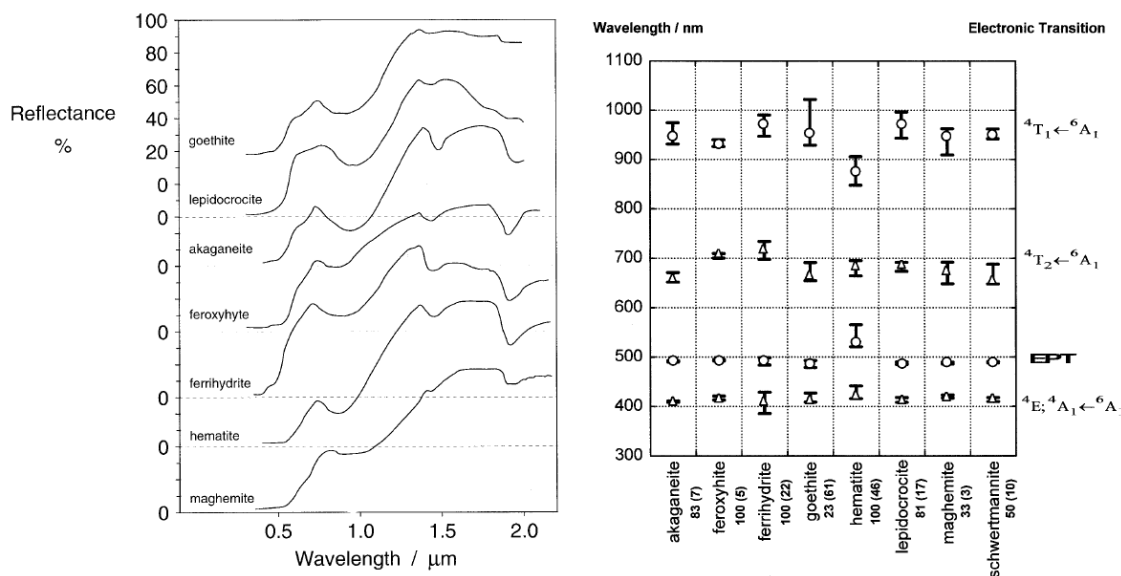


Figura 7. Espectros y rangos teóricos de reflectancia de diferentes tipos de óxidos de hierro [11].

4.2.1. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando agente reductor e irradiación ultrasónica

Una de las primeras señales de la modificación inducida en la superficie de las fibras de fique es el cambio marcado en la coloración, el cual se da por la síntesis y anclaje de nanopartículas de óxidos de hierro tal y como se observa en las fotografías de la Figura 8. Los óxidos de hierro presentan coloraciones en su estado natural que van desde un amarillo pálido, pasando por un rojo oscuro, hasta el marrón oscuro o el negro, de manera que se espera que las fibras presenten coloraciones muy similares [11].



Fuente Autor

Figura 8. Comparación de coloración de las fibras limpias y las modificadas superficialmente con óxidos de hierro.

La incorporación de iones de metales de transición en las macromoléculas de la celulosa es posible gracias a la interacción electrostática entre los átomos de oxígeno presentes en los grupos hidroxilos de la celulosa y los cationes de hierro (Fe^{+3} y Fe^{+2}) [9]. De esta manera, la estructura superficial heterogénea de la celulosa permite la adherencia de cationes y la subsecuente fijación y estabilización de NPs de óxidos de hierro. El posible mecanismo de la reacción se observa en la Figura 9 [9, 11, 17].

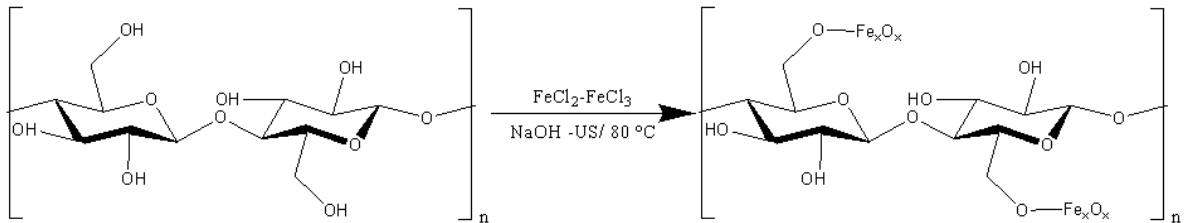


Figura 9. Mecanismo más probable para el intercambio electrostático y el anclaje de los óxidos de hierro en la superficie de la fibra.

Las pruebas de espectroscopia de reflectancia difusa permiten orientar de forma cualitativa las condiciones más favorables para sintetizar *in situ* las nanopartículas de óxidos de hierro. Estos análisis brindan información preliminar sobre el grado de dispersión y distribución de tamaños del material depositado sobre la superficie de las fibras. La Tabla 3 muestra las condiciones a la cual se realizó esta primera etapa de síntesis *in situ*. Durante todos los procedimientos de síntesis en esta etapa, se realizó una irradiación ultrasónica de 15 minutos continuos de las fibras en contacto con la solución de NaOH, para evitar desgaste del material. Para obtener el valor de longitud de onda de mínima reflectancia (máxima absorción), se realizó un proceso de derivatización y posteriormente teniendo este valor se dedujo cualitativamente en valor del ancho de banda y el porcentaje de reflectancia para dicho espectro, los valores mencionados se refieren a promedios.

Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizando NaOH (100 mM) y radiación ultrasónica.

Relación Molar Sales FeCl₂:FeCl₃	Tiempo de Inmersión Mezcla Sales
Mezcla 1:1	20 minutos
Mezcla 1:1	40 minutos
Mezcla 1:1	60 minutos
Mezcla 2:1	20 minutos
Mezcla 2:1	40 minutos
Mezcla 2:1	60 minutos
Mezcla 1:2	20 minutos
Mezcla 1:2	40 minutos
Mezcla 1:2	60 minutos

En la Figura 10, se aprecian los espectros de RD obtenidos en esta primera parte de la síntesis para cada una de las relaciones molares de sales de hierro ($\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$). Los mínimos de reflectancia obtenidos se encuentran entre el 10 y el 20%, con longitudes de onda de máxima absorción que van desde los 430 nm a los 460 nm. Estos resultados corroboran la formación de óxidos de hierro en la superficie de las fibras y además brindan información preliminar sobre el grado de dispersión y tamaño de las NPs depositadas. El ancho de banda espectral es un factor importante durante la determinación de las condiciones óptimas de síntesis ya que está relacionado con la distribución de tamaños del nanomaterial: a mayor ancho de la banda, las nanopartículas presentan tamaños más variados. Adicionalmente, el valor de la longitud de onda máxima absorción (λ_{max}) permite establecer de manera relativa la tendencia en tamaños que presentan las NPs, por ejemplo si λ_{max} se desplaza hacia valores bajos se han depositado NPs pequeñas, un comportamiento contrario indica NPs grandes ^[44]. Se observa entonces que los espectros obtenidos de la relación molar 1:2 (Figura 10c) presentan anchos de banda de más de 200 nm y el valor de longitud de onda de máxima absorción es de 445 nm, lo que de acuerdo con lo anterior mostraría de forma cualitativa que las NPs depositadas en las superficie, bajo estas condiciones sintéticas, tienen alta dispersión en tamaño y son más grandes que las obtenidas con las otras condiciones. Por otra parte, las relaciones molares 1:1 y 2:1 (Figuras 10a y 10b) presentan anchos de banda que no superan los 180 nm y en promedio sus longitudes de onda de máxima absorción son más pequeñas, lo cual permite concluir que en estos ensayos las condiciones de síntesis resultan en NPs con dispersión uniforme sobre la matriz y tamaños pequeños (Tabla 5).

Por otra parte durante los ensayos con la reacción molar de sales 1:2, se observó una coloración verdosa en la solución de NaOH diferente a la coloración marrón oscura que mostraron los ensayos con las otras relaciones molares. El exceso de iones Fe^{+3} , bajo estas condiciones de reacción, puede ocasionar una oxidación dramática de la mezcla, y por lo tanto, los biocompositos sintetizados no presentan

características estructurales deseables lo cual se confirma por RD. Se indagó sobre estas coloraciones y se encontró que los iones Fe^{+3} , tienden a oxidar rápidamente los iones Fe^{+2} cuando se encuentran en exceso y forman hidróxidos de hierro (coloración verde) muy estables [11,17].

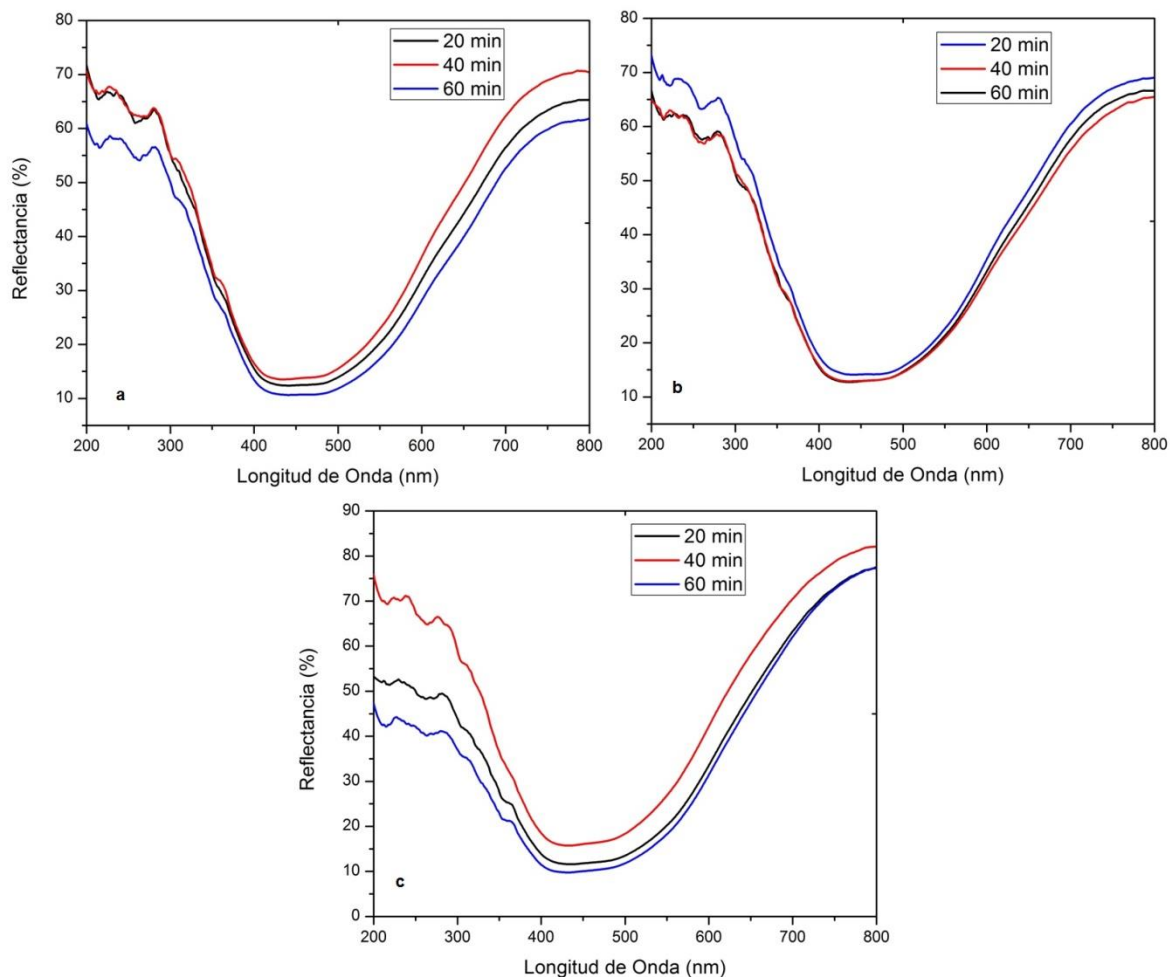


Figura 10. Espectros de RD acoplamiento de técnicas de síntesis. a). Mezcla 1:1 (441 nm), b). Mezcla 2:1 (438 nm), c). Mezcla 1:2 (445 nm).

Tabla 5. Resultados obtenidos por RD para la síntesis NaOH/US.

Mezcla FeCl₂:FeCl₃	Reflectancia	Ancho de Banda	Longitud de Onda Máxima Absorción (λ_{max})
1:1	12 - 15 %	170 nm	441 nm
2:1	12 - 14 %	180 nm	438 nm
1:2	12 - 18 %	210 nm	445 nm

Es posible concluir que las mejores condiciones de síntesis de los biocompositos de hierro y fibras de fique cuando se utiliza una solución de NaOH y radiación ultrasónica son:

- Tiempo de impregnación de las fibras en la solución de las sales de hierro de 40 a 60 minutos. Esta conclusión se deriva de las λ_{max} observadas en RD, que para este tiempo corresponden a los valores más bajos de λ . Valores bajos de λ_{max} se asocian con tamaños pequeños del material nanoparticulado depositado en las fibras [44]. Se prefieren 60 minutos porque durante este tiempo se garantiza el ensamble electrostático de los iones Fe⁺² y Fe⁺³ a la celulosa de la fibra.

-Uso de mezcla de sales en donde el FeCl₃ este en una relación molar igual o inferior al FeCl₂.

4.2.2. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente agente reductor

En esta segunda parte, la síntesis se realizó usando sólo el agente químico (NaOH) como agente reductor en la formación de las NPs de óxido de hierro sobre las fibras de fique. Al igual que en la sección anterior se variaron las relaciones molares de las sales de hierro y los tiempos de inmersión de las fibras en las soluciones. La Tabla 6, resume los parámetros usados en esta parte de la síntesis.

Tabla 6. Mezcla Sales 1:1 (FeCl₂:FeCl₃), variación de tiempos de inmersión.

Tiempos de Inmersión Sales (FeCl ₂ :FeCl ₃)	Tiempos de Inmersión NaOH (100 mM)
Mezcla 1:1 20 min	20 minutos
Mezcla 1:1 20 min	40 minutos
Mezcla 1:1 20 min	60 minutos
Mezcla 1:1 40 min	20 minutos
Mezcla 1:1 40 min	40 minutos
Mezcla 1:1 40 min	60 minutos
Mezcla 1:1 60 min	20 minutos
Mezcla 1:1 60 min	40 minutos
Mezcla 1:1 60 min	60 minutos

En la Figura 11, se observan los espectros de RD para esta segunda etapa de síntesis. En ella se variaron los tiempos de inmersión tanto en la solución de las sales como en el agente químico, manteniendo la relación molar de la mezcla de sales constante (1:1). Los espectros RD (Tabla 7) presentan mínimos de reflectancia entre 15 y 20%, y los rangos de λ_{max} entre 420 y 430 nm. El ancho de banda aumentó en esta ocasión alcanzando valores mínimos de 180 nm (Figura

11b) y máximos por encima de 220 nm (Figura 11a y 11c). Los mínimos de reflectancia alcanzan valores menores que los observados en la sección anterior, lo cual se traduce en una deposición más abundante de nanomaterial sobre las fibras cuando los tiempos de inmersión en el agente químico (NaOH) fueron de 20 (Figura 11b y 11c) y 40 minutos (Figura 11a). Esta observación concuerda con reportes de literatura que señalan que el mejor tiempo de inmersión en el agente reductor (NaOH), debe ser de 20 a 30 minutos ^[9,18] para evitar la formación de hidróxidos y otros compuestos de hierro indeseados ^[18].

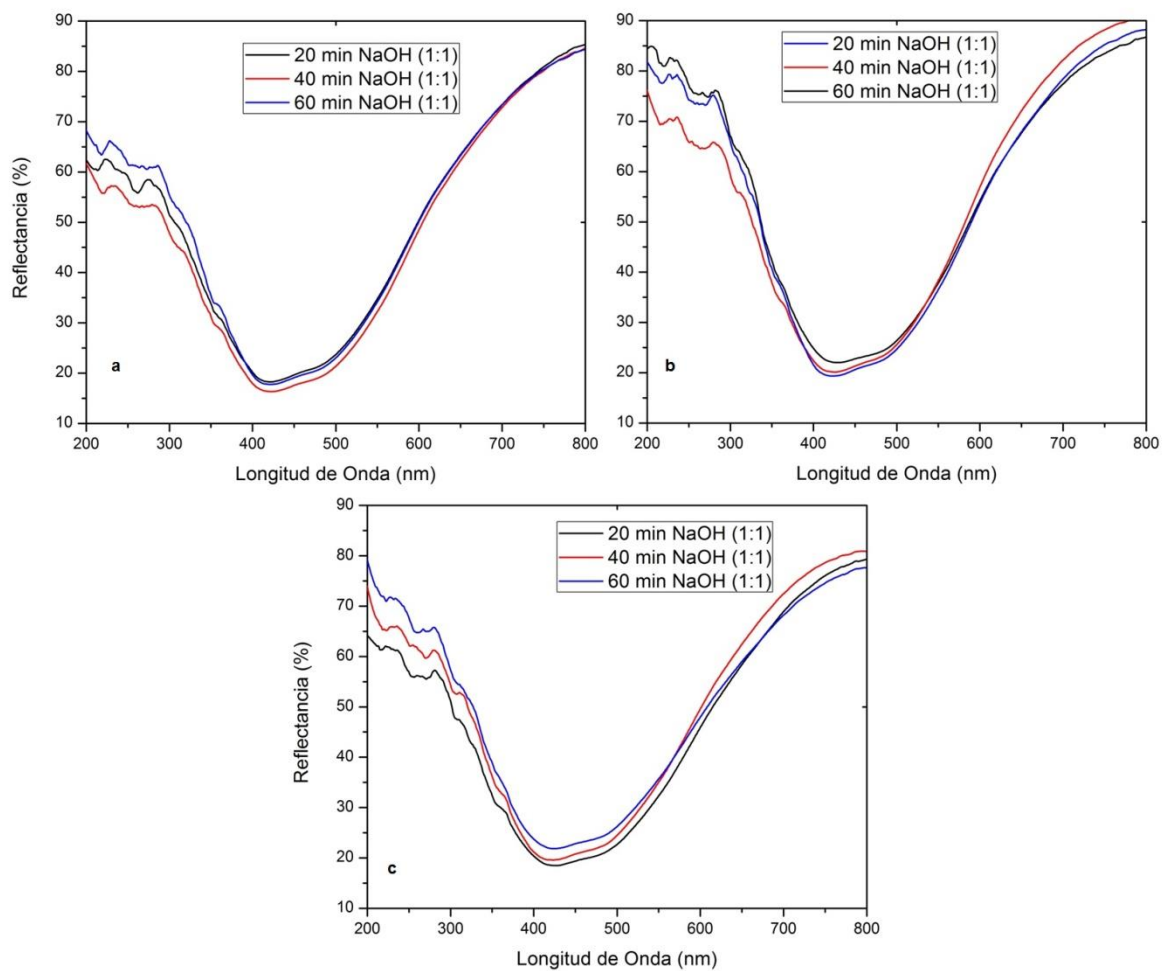


Figura 11. Espectros de RD, a). Mezcla sales 1:1-20 min (420 nm), b). Mezcla sales 1:1-40 min (425 nm), c). Mezcla sales 1:1-60min (430 nm).

Tabla 7. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 1:1/NaOH a diferentes tiempos.

Tiempo Mezcla 1:1 (FeCl₂:FeCl₃)	Reflectancia %	Ancho de Banda	Longitud de Onda Máxima Absorción (λ_{max})
20 minutos	16 - 18 %	200 nm	420 nm
40 minutos	19 - 22 %	180 nm	425 nm
60 minutos	18 - 21 %	210 nm	430 nm

Con relación al tiempo de inmersión se observa que es mejor aumentar el tiempo de inmersión de las fibras en las sales inorgánicas, para garantizar una interacción efectiva entre los iones hierro y los oxígenos presentes en la matriz celulósica de las fibras que permita adherencia de cationes a un mayor número de sitios activos para la formación de las nanopartículas. Algunos reportes de literatura indican que la impregnación puede ser de hasta 24 horas ^[9]. Los valores de mínimos de reflectancia, ancho de banda y longitud de máxima absorción, junto con la información reportada en literatura, permitieron establecer que el tiempo de impregnación en las sales precursoras más favorable para la síntesis era de 40 minutos (Figura 12).

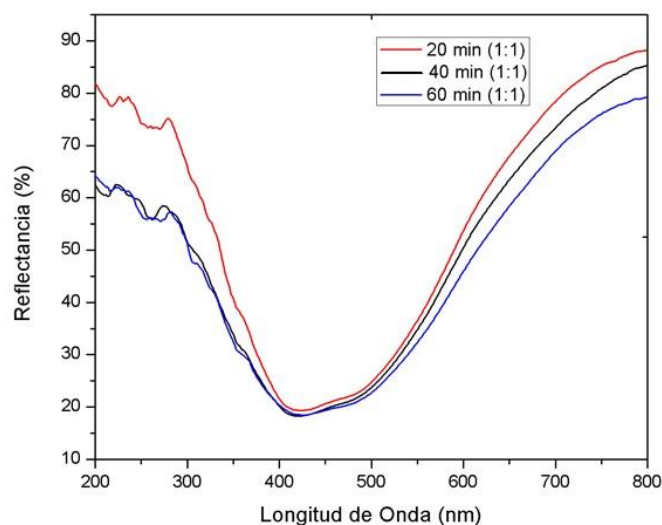


Figura 12. Comparación Espectros RD de Tiempos de Inmersión en la Mezcla de sales 1:1, manteniendo constante el tiempo de impregnación de 20 min en NaOH.

Para la mezcla de sales 2:1, se realizó el mismo procedimiento, eliminando el tiempo de inmersión en la sal de 20 minutos, ya que en la sección anterior se concluyó que el tiempo de inmersión adecuado es mayor o igual a 40 minutos, para asegurar un anclaje eficiente de los iones de hierro (Fe^{+2} y Fe^{+3}) a la superficie de la fibra. La Tabla 8 resume las condiciones experimentales usadas y la Figura 13 muestra los espectros obtenidos.

Tabla 8. Mezcla sales 2:1, variación de tiempos de inmersión.

Tiempos de Inmersión Sales ($\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$)	Tiempo de Inmersión NaOH (100 mM)
Mezcla 2:1 40 min	20 minutos
Mezcla 2:1 40 min	40 minutos
Mezcla 2:1 40 min	60 minutos

Mezcla 2:1 60 min	20 minutos
Mezcla 2:1 60 min	40 minutos
Mezcla 2:1 60 min	60 minutos

Los espectros RD (Figura 13) mostraron un mínimo de reflectancia marcado con el tiempo de impregnación de las fibras en hidróxido de sodio de 60 minutos (15 %), los valores de longitud de onda de máxima absorción para dichos espectros estuvieron en un rango entre 425 y 440 nm, obteniendo los promedios de los espectros se muestran en la Tabla 9; se observó que las coloraciones en la fibra eran más débiles si se trabajaban con tiempos de inmersión en el hidróxido de sodio de 20 y 40 minutos (Figura 14), hecho corroborado por los espectros RD; una baja coloración en los biocompositos sintetizados podría representar una baja deposición de los compuestos en la fibra y por definición ^[37], los valores obtenidos por reflectancia difusa permiten establecer de manera cualitativa el grado de dispersión y las distribuciones de tamaño que presentan los nanomateriales en esta parte preliminar de la síntesis para la encontrar las condiciones más favorables para la formación de estos biocompositos.

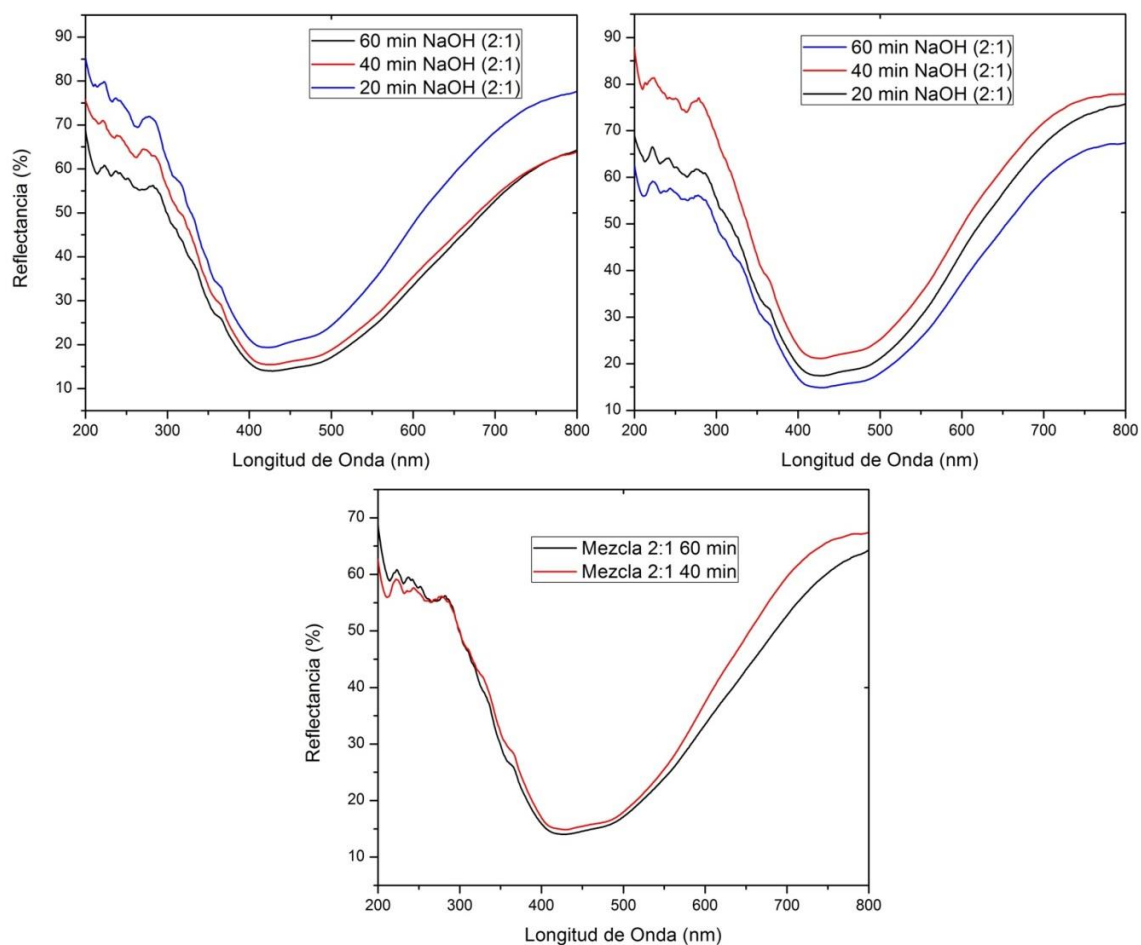


Figura 13. Mezcla de sales 2:1, a). 40 min inmersión en sales (430 nm), b). 60 min inmersión en sales (435 nm), c). Comparación tiempos de Inmersión Mezcla Sales 2:1, 40 min y 60 min.

Para el uso de una relación molar de 2:1 de las sales FeCl_2 y FeCl_3 , respectivamente se estableció que el mejor tiempo inmersión de las fibras es el de 60 minutos en cada uno de los precursores de la síntesis, es decir, 60 minutos en la mezcla 2:1 de las sales y posteriormente 60 minutos en la solución 100 mM de NaOH, confirmando que la concentración del agente químico (NaOH) no es lo suficientemente alta como para causar daños estructurales a las fibras.

Tabla 9. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 2:1/NaOH a diferentes tiempos.

Tiempo Mezcla 1:1 (FeCl ₂ :FeCl ₃)	Reflectancia %	Ancho de Banda	Longitud de Onda Máxima Absorción (λ_{max})
40 minutos	14 - 20 %	220 nm	430 nm
60 minutos	14 - 22 %	180 nm	435 nm



Figura 14. Comparación de coloraciones de las fibras sintetizadas con la mezcla de sales 2:1 y 60 minutos de inmersión, a). 60 minutos en NaOH, b). 40 minutos en NaOH, c) 20 minutos en NaOH.

4.2.3. Síntesis de NPs de óxidos de hierro usando únicamente ondas ultrasónicas de alta intensidad.

Para la síntesis usando únicamente ondas ultrasónicas inicialmente se planteó, de acuerdo con la literatura, el uso de mezclas acuosas de DMF al 10% [27]. Sin embargo, en pruebas preliminares se determinó que el uso del DMF interfiere con

la síntesis de óxidos de hierro disminuyendo la deposición del nanomaterial sobre la fibra (Figura 15). Consecuentemente, la síntesis se realizó utilizando únicamente agua desionizada como solvente. La tabla 10 reporta los parámetros usados en esta etapa del proyecto.

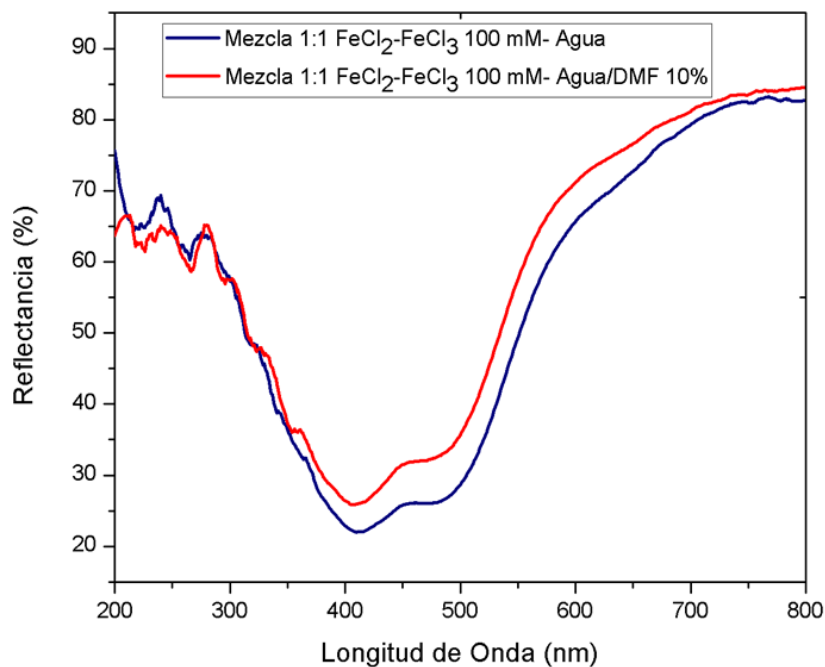


Figura 15. Comparación mezcla agua/DMF 10% y agua.

Tabla 10. Tiempos de Inmersión e Irradiación de Ondas Ultrasónicas.

Tiempos de Inmersión Sales (FeCl ₂ :FeCl ₃)	Tiempos de Irradiación Pulsado (On-Off) en segundos (s)
Mezcla 1:1 20 min	15 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 20 min	30 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 20 min	45 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 40 min	15 min (1s-1s)

Mezcla 1:1 40 min	30 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 40 min	45 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 60 min	15 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 60 min	30 min (1s-1s)
Mezcla 1:1 60 min	45 min (1s-1s)

Los espectros de RD (Figura 16) muestran que hay deposición de algún tipo de compuesto de hierro sobre las fibras, sin embargo, la coloración de las mismas no se asemeja a la obtenida con el uso en la síntesis del hidróxido de sodio (ver Figura 17). Además, las fibras exhiben regiones oscuras sobre la superficie y se tornan considerablemente frágiles cuando se comparan con las fibras crudas. La Figura 17 muestra la diferencia de coloración que presentan las fibras sintetizadas usando hidróxido de sodio (derecha) y las que fueron obtenidas por medio del uso del generador de ultrasonido (izquierda) usando únicamente agua. Este tipo de síntesis se descartó del todo por los daños mecánicos que inflinge la radiación ultrasónica al material celulósico, representados en la extrema fragilidad que presenta el biocomposito al finalizar el proceso de síntesis.

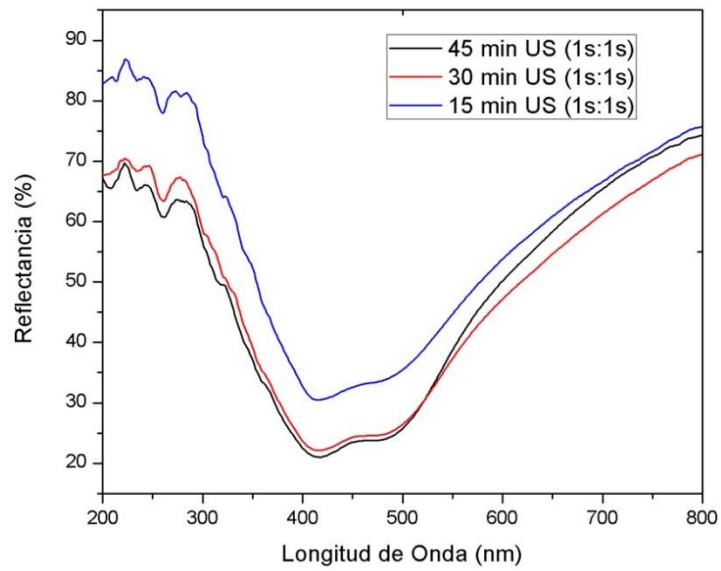


Figura 16. Síntesis usando ondas ultrasónicas con un tiempo de inmersión en la mezcla de sales (1:1) de 20 minutos.



Figura 17. Diferencias de coloración de las fibras sintetizadas, de izquierda a derecha: fibras modificadas por acción del ultrasonido y fibras modificadas por acción del NaOH.

4.6. Efecto del agente reductor (NaOH)

Se realizó una prueba en la cual se varió la concentración del NaOH y se usó la mezcla de sales de relación molar de 1:1, para evaluar las diferencias que podían observarse en las fibras al cambiar la concentración del agente reductor. La Figura 18 muestra los espectros de reflectancia obtenidos para cada una de las fibras funcionalizadas, los mínimos de reflectancia y las longitudes de onda de máxima absorbancia (Tabla 11), aumentan a medida que aumenta la concentración del hidróxido de sodio en la solución; sin embargo, las longitudes de onda de máxima absorbancia en las fibras funcionalizadas muestran una tendencia descrita que indicaría que la concentración del NaOH es crucial para el crecimiento de las nanopartículas [9,18], según muestran los resultados, esto podría llevar a creer que la solución de 50 mM, podría estar sintetizando nanopartículas discretas pero la coloración (posible deposición) de las mismas en la superficie de la fibra es muy baja (Figura 19).

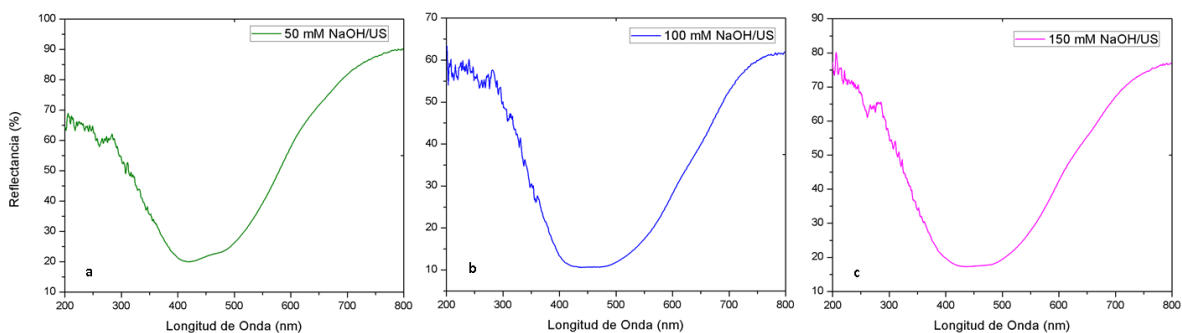


Figura 18. Comparación síntesis mezcla sales 1:1, a). 50 mM NaOH (439 nm), b). 100 mM NaOH (441 nm), c). 150 mM NaOH (452 nm).

Tabla 11. Resultados obtenidos por RD para la síntesis con mezcla 1:1 a diferentes concentraciones de NaOH.

Mezcla 1:1 (FeCl₂:FeCl₃)	Reflectancia %	Ancho de Banda	Longitud de Onda Máxima Absorción (λ_{max})
50 mM NaOH	19	200 nm	439 nm
100 mM NaOH	12	180 nm	441 nm
150 mM NaOH	16	210 nm	452 nm

La síntesis de biocompositos cambiando la concentración del hidróxido de sodio, permitió observar y confirmar que usando una solución de NaOH de 100 mM, se pudieron obtener los mejores resultados en cuanto a síntesis y desarrollo de la aplicación.



Figura 19. Comparación fotográfica de las fibras sintetizadas por medio de a). NaOH 100 mM, b) NaOH 50 mM.

4.7. Identificación de óxidos de hierro a partir de biocompositos optimizados para la síntesis

Una vez establecidos los parámetros de síntesis más favorables para la obtención de los biocompositos de óxidos de hierro y fibras de fique (Tabla 12) se procedió a identificar el tipo óxido depositado sobre la fibra. Como ya se había mencionado, los óxidos de hierro presentan coloraciones en su estado natural que van desde un amarillo pálido, pasando por un rojo oscuro, hasta el marrón oscuro o el negro. En la Figura 20 se observan las coloraciones de los materiales sintetizados, utilizando radiación ultrasónica siempre se observa la misma coloración final, sin importar la relación molar usada de las sales precursoras. Por otra parte, en los biocompositos sintetizados utilizando únicamente NaOH tienen diferentes coloraciones dependiendo de las relaciones molares de las sales de hierro.

Tabla 12. Condiciones más favorables de síntesis de óxidos de hierro soportados en fibras de fique.

Mezcla de Sales	Tiempos de Inmersión en Mezcla de Sales	Tiempos de Inmersión en NaOH	Irradiación Ultrasónica por 15 minutos
FeCl ₂ -FeCl ₃ 1:1	40 minutos	20 minutos	NO
FeCl ₂ -FeCl ₃ 1:1	60 minutos	15 minutos	SI
FeCl ₂ -FeCl ₃ 2:1	60 minutos	60 minutos	NO
FeCl ₂ -FeCl ₃ 2:1	60 minutos	15 minutos	SI



Figura 20. Comparación coloraciones en la fibras modificadas a). Síntesis Mezcla 1:1 y NaOH/US, b). Síntesis Mezcla 1:1 y NaOH y c). Síntesis Mezcla 2:1 y NaOH.

En forma general, los análisis de RD permiten establecer que hubo deposición de un óxido de hierro en las fibras de fique, y que la longitud de onda de máxima absorción se encuentra en valores de aproximadamente 400-480 nm (Figura 21). Este intervalo longitudes de onda, en el espectro de luz visible, corresponde al grupo de colores desde índigo hasta el azul, utilizando la teoría de los colores complementarios se deduce que la coloración que se debe observar en las fibras modificadas va desde el amarillo hasta el naranja oscuro, como en efecto sucede. Adicionalmente a esta información es también posible obtener de los espectros RD los valores máximos de absorbancia, mediante un proceso matemático de derivatización, que en su turno corresponden a señales provenientes de las especies depositadas sobre la superficie de la fibra. Los valores de longitud de onda máxima para los biocompositos sintetizados a partir de las condiciones favorables establecidas anteriormente y derivados de los espectros RD, pueden observarse en la Tabla 13. Las longitudes de onda de cada mínimo se encuentran ligadas a transiciones electrónicas en óxidos cristalinos como se observa en la Figura 22 ^[11].

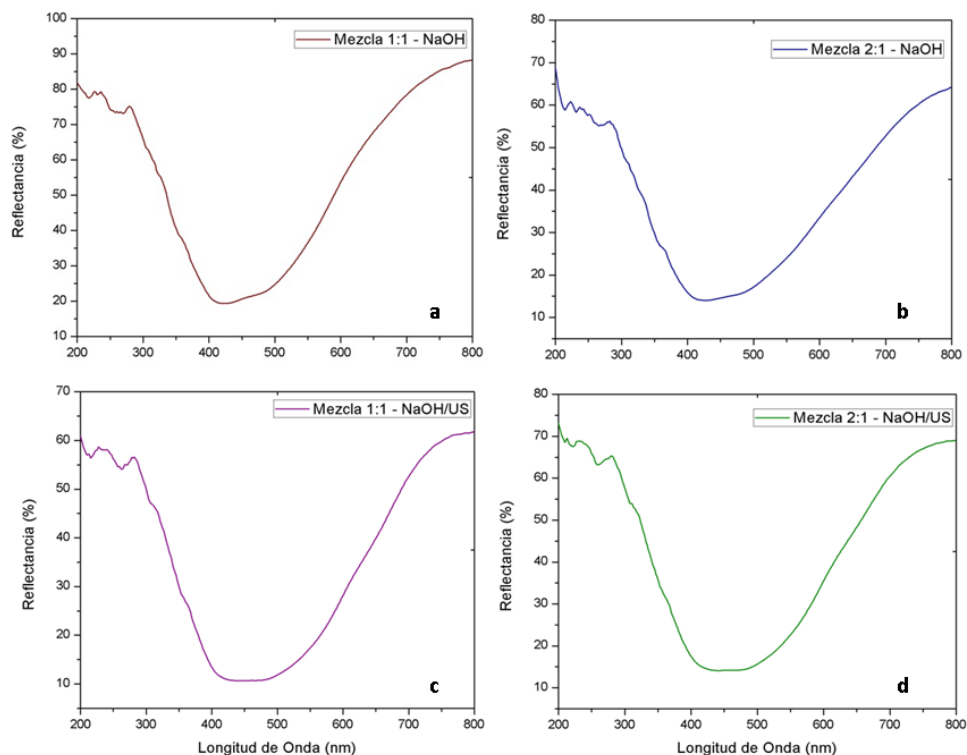


Figura 21. Espectros de RD condiciones favorables, síntesis a) mezcla 1:1-NaOH (424 nm), b) mezcla 2:1-NaOH (429 nm), c) mezcla 1:1-US/NaOH (441 nm) y d) mezcla 2:1-US/NaOH (457 nm).

Tabla 13. Valores experimentales de longitudes de onda de biocompositos obtenidos por derivatización.

Muestras Sintetizada (FeCl ₂ y FeCl ₃)	Longitud de Onda (nm)			
	Mezcla 1:1 - NaOH	-	265	424
Mezcla 2:1 - NaOH	237	269	429	-
Mezcla 1:1 - US/NaOH	235	-	441	465
Mezcla 2:1 - US/NaOH	222	-	457	470

Al comparar los valores de longitud de onda teóricos y experimentales, se encuentra que en algunos casos la longitud de onda observada corresponde a la señal característica de uno o más óxidos de hierro, como la hematita, la magnetita, la maghetita e incluso la goetita. Estos óxidos presentan transiciones electrónicas características entre 200-260 nm equivalentes a procesos de transferencia de carga; y otras, las que se observan en los espectros de RD, y que se encuentran entre 400 - 480 nm correspondientes a transiciones electrónicas desde niveles de baja energía (6A_1), hasta niveles de alta energía ${}^4E({}^4A_1)$, propias de los óxidos de hierro. Sin embargo debido al solapamiento de bandas y a la presencia de señales similares en muchos de los óxidos de hierro, la RD no se puede utilizar para identificar inequívocamente los óxidos presentes en la superficie de la fibra.

Oxide	Band position/nm	Transition/origin
Goethite	917	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4G)
	649	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ (4G)
	480	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)
	434	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 4A_1 (4G)
	364	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ (4D)
	285	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4P)
	250	$6T_{1u} \rightarrow 2t_{2q}$ charge transfer
	225	$1T_{2u} \rightarrow 2t_{2q}$ charge transfer
Lepidocrocite	961	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	649	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	485	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$
	434	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$
	359	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$
	304	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	239	$6T_{1u} \rightarrow 2t_{2q}$
	210	charge transfer
Akaganéite	908	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	502	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)
	290	charge transfer
	230	charge transfer
δ -FeOOH	880	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	330	
	217	charge transfer
Bernalite	885	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	625	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	431	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 4A_1
Hematite	884	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	649	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	529	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$
	444	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 4A_1
	404	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$
	380	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$
	319	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$
	270	charge transfer
Magnetite	1400	charge transfer
	300	valence-band crystal field transition of the octahedral and tetrahedral cations

Figura 22. Bandas de Absorción y transiciones electrónicas de algunos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro ^[11].

Como se mencionó anteriormente la técnica de RD permitió establecer algunas características del biocomposito, sin embargo por sí sola no es suficiente para caracterizar estos materiales. Por esta razón se utilizaron herramientas adicionales para establecer, por ejemplo, las interacciones nanomaterial-superficie celulósica. Usando una variante de la espectroscopia infrarrojo, la reflectancia total atenuada ATR, es posible observar las modificaciones en los grupos funcionales de la superficie de la fibra después de la deposición del material nanoparticulado. [38,39]. El espectro IR-ATR de las fibras limpias (Figura 23), muestra los picos característicos de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Para el caso de la lignina, presenta picos característicos en el rango 1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} correspondientes a la vibración de la estructura de anillos aromáticos. Al mismo tiempo, debido a la presencia de grupos funcionales tales como $-\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{C}$ presentes en la lignina y la hemicelulosa, se observó transmitancia en la región comprendida entre 1800 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} . La banda entre 3.400 y 3.200 cm^{-1} es debida a la frecuencia de tensión del grupo $-\text{OH}$ de la celulosa y la hemicelulosa, la banda 2.800 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración de tensión del $\text{C}-\text{H}$, en la celulosa. Se observa además señales a: 1.600 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión $-\text{OH}$, la banda a 1.400 cm^{-1} indica la flexión del plano $-\text{OH}$, la banda a 1.100 cm^{-1} corresponde a la tensión asimétrica del puente $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y la banda a 1.050 cm^{-1} se debe a la tensión $\text{C}-\text{O}$, debidas a que la celulosa, la hemicelulosa y la lignina están compuestas principalmente por alcanos, ésteres, cetonas, alcoholes y anillos aromáticos con diferentes grupos funcionales [47,48,49].

Se muestra la comparación de los espectros ATR de la fibra limpia y las fibras modificadas. Resulta obvia la disminución de las intensidades de las señales en las fibras modificadas, resultado de la presencia del material nanoparticulado en la superficie de la celulosa que afecta significativamente la interacción del haz de luz IR con la muestra [38,50]. La ausencia, en los espectros ATR de las fibras

modificadas, de las señales características de la lignina (1750 cm^{-1}) y a las interacciones de grupos carboxilos e hidroxilos (1250 cm^{-1}) corroboran la eliminación de la lignina durante el proceso de síntesis, debido a las condiciones altamente básicas al usar NaOH como agente reductor para la formación del óxido de hierro, y señalan los sitios activos donde pueden anclarse las NPs a la fibra (Figura 23). La ausencia de la señal en 1250 cm^{-1} indica una fuerte interacción de la superficie de la fibra con las nanopartículas sintetizadas, a partir de esta observación se puede concluir que existe en efecto una estructura nanocompuesta [9,11,17,50,51].

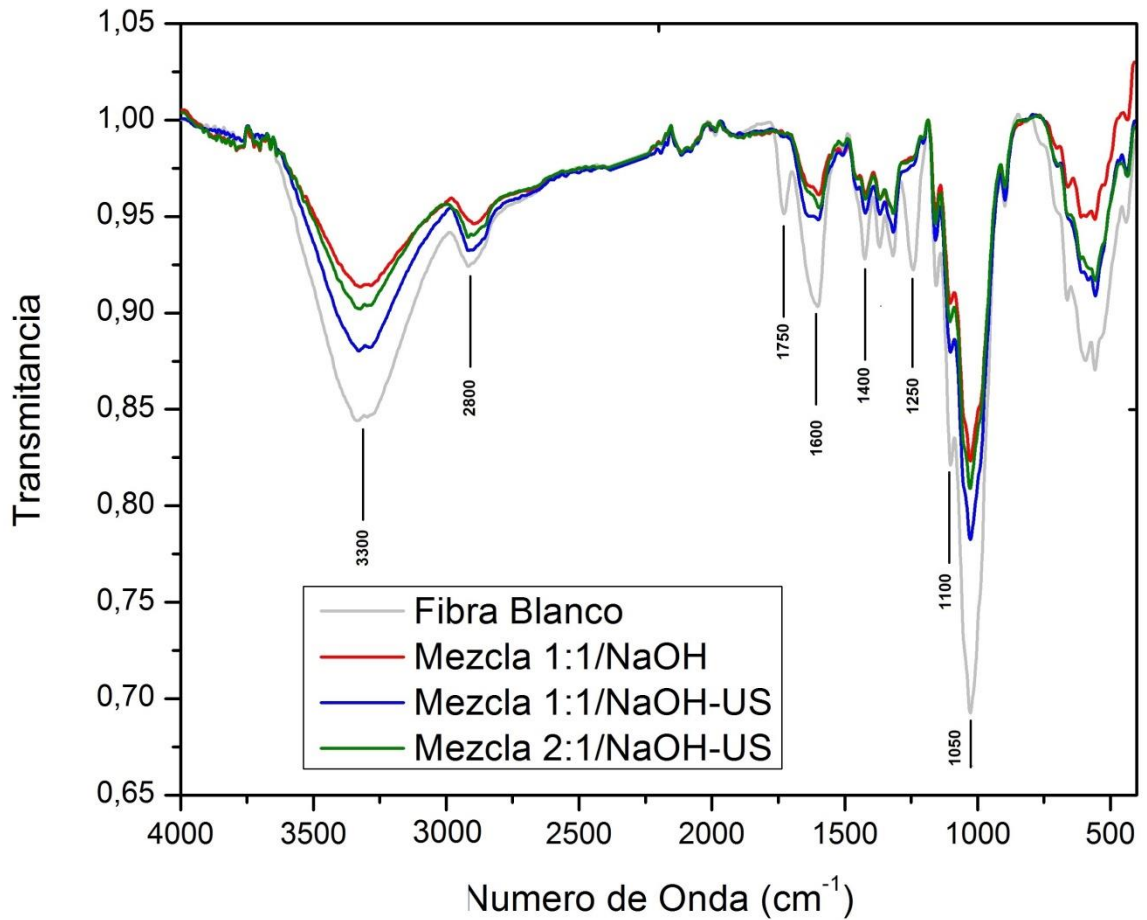


Figura 23. Comparación fibra limpia y biocompositos sintetizados.

Por otro lado en el espectro ATR las señales características de los óxidos de hierro se encuentran en la región comprendida entre los 800 y los 300 cm^{-1} , sin embargo estas señales se encuentran solapadas por las señales características de la celulosa [19]. Alternativamente se recolectó, secó y analizó por ATR el material que se desprende de las fibras después de finalizado el proceso de síntesis. Este sólido rojizo presenta las señales características de los óxidos de hierro, correspondientes a bandas de estiramiento del enlace Fe-O a 880 cm^{-1} , vibraciones simétricas y asimétricas en 650 y 480 cm^{-1} , respectivamente para los óxidos de hierro [11,17].

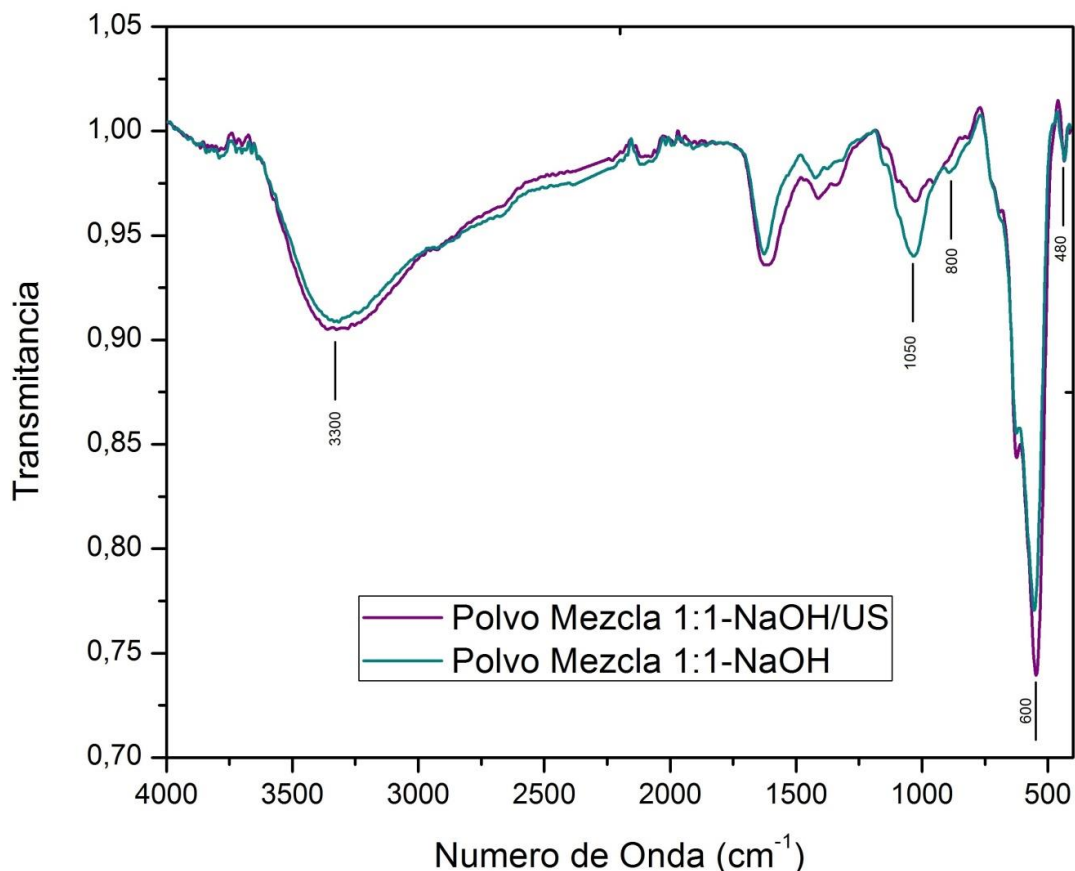


Figura 24. Comparación de polvos precipitados obtenidos como resultados adicionales permiten corroborar la formación de un óxido de hierro en la síntesis.

Otra herramienta analítica utilizada para la caracterización del material sintetizado es difracción de rayos x (DRX). La Figura 25 muestra los espectros DRX de las fibras modificadas mediante los métodos descritos anteriormente y de la fibra limpia. No se observaron grandes diferencias entre la fibra limpia y las fibras modificadas, solo un aumento en la intensidad de algunas señales y una pequeña disminución de otras. Las señales de la fibra limpia muestran la presencia de celulosa amorfa ($2\theta=16^\circ$) y celulosa cristalina ($2\theta=22^\circ$) [48,51].

Para poder realizar una comparación entre las señales del óxido depositado y las fibras, se implementó una nueva estrategia para eliminar el uso de la cinta soporte; se encontró interfería con las señales del bionanocomposito (Figura 26), ya que todas las señales de la cinta solapaban las del óxido de hierro, además que causaban confusión acerca de las dos señales características que se esperaban para la fibra de fique sola, valores de 2θ iguales a 16° y 22° . Para estas nuevas muestras se cambió el equipo con el cual se realizaba la medición y se prefirió el uso del detector D8 DISCOVER. Los primeros perfiles de difracción y los polvos obtenidos de las síntesis fueron medidos inicialmente en el detector D8 ADVANCE.

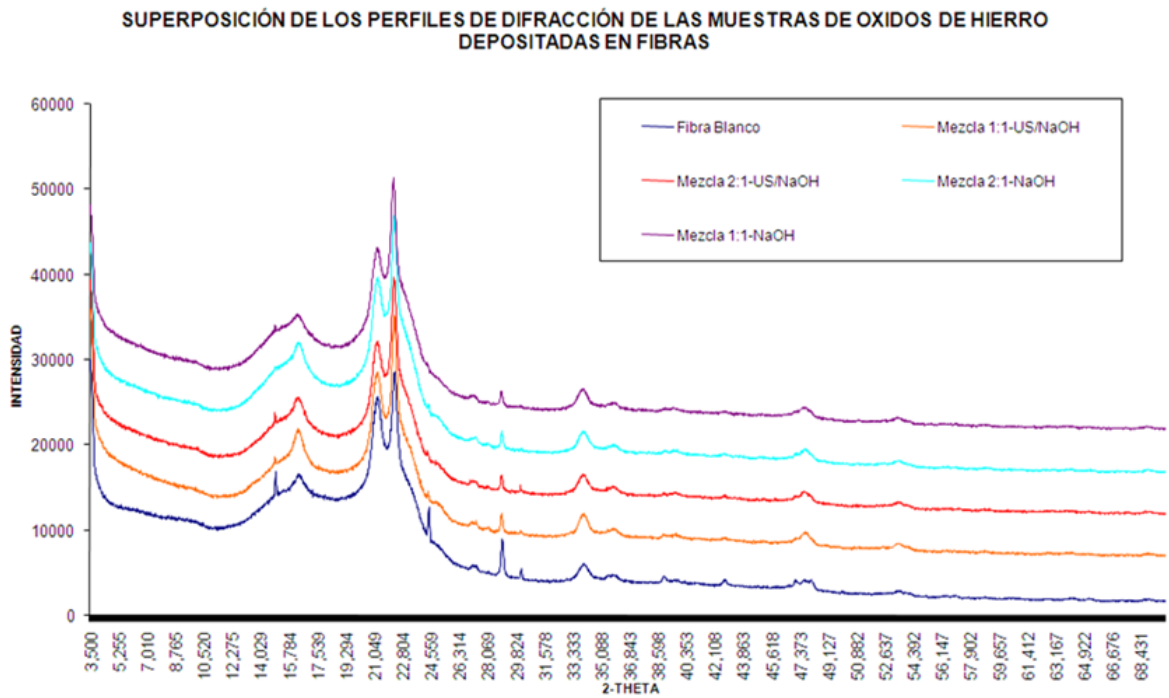


Figura 25. Perfiles Difracción óxidos de hierro sobre fibras de fique.

En la Figura 27 ^[11] se comparan los perfiles de difracción teóricos de cada tipo de óxido de hierro, y se identifican las señales más notorias de cada uno de ellos para una evaluación y comparación con los obtenidos por los biocompositos, las señales características teóricas de cada óxido de hierro son: magnetita ($2\theta = 22, 38$), hematita ($2\theta = 28, 40$) y goetita ($2\theta = 22$) ^[2,11].

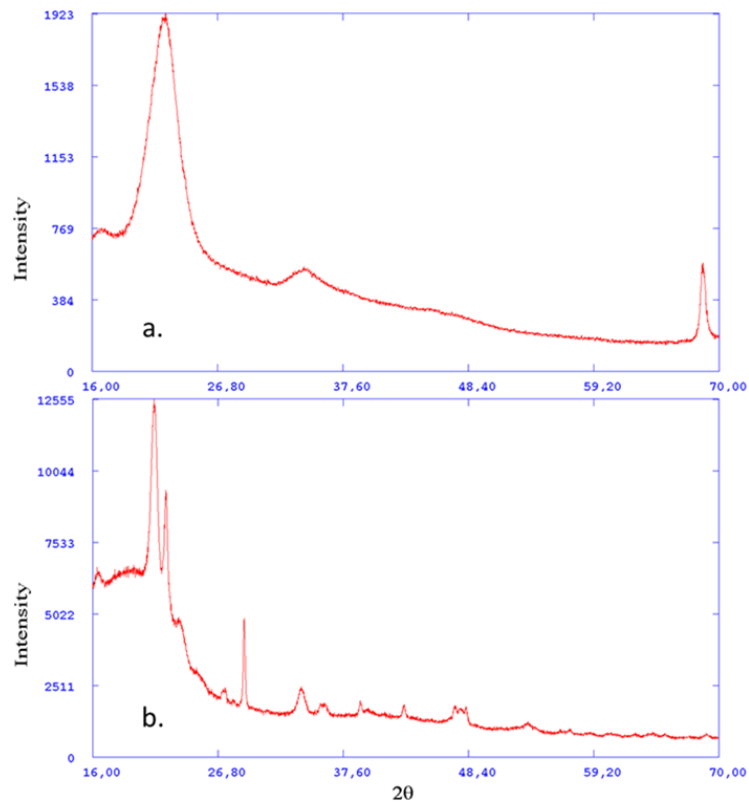


Figura 26. Perfiles de difracción obtenidos de a). La fibra limpia triturada, b). El soporte de las fibras.

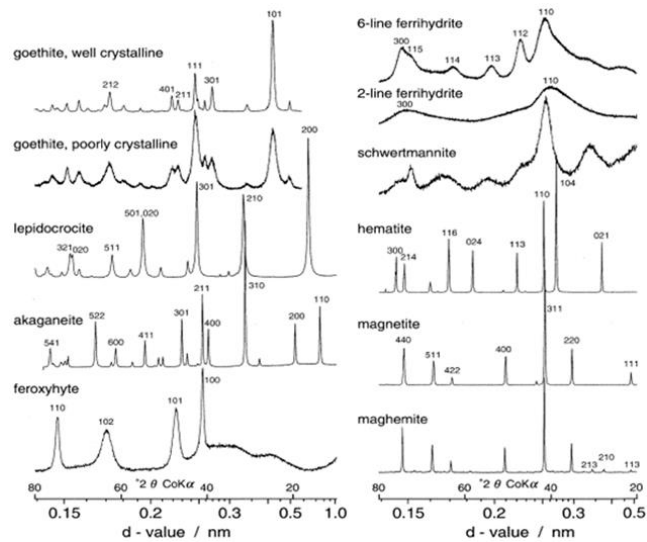


Figura 27. Perfiles de difracción teóricos de algunos óxidos y oxi-hidróxidos de hierro.

La Figura 28, muestra los perfiles de difracción de las fibras de fique limpias y de los biocompositos sintetizados de una relación molar 1:1 de sales de hierro ($\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$). En el caso de la muestra de fique limpio (Figura 28a), el perfil de difracción permite observar los picos definidos de la celulosa amorfa y la celulosa cristalina tipo I. En el caso de la muestra de biocompositos (Figura 28b) se observa un perfil de difracción con señales más definidas, que permiten concluir que sobre la superficie de las fibras de fique existe una mezcla de óxidos de hierro, magnetita y hematita. A bajas concentraciones del precursor se observa una mayor proporción de la hematita, la magnetita amorfa aparentemente se forma en la solución como un compuesto adicional en esta síntesis. Los valores de 2θ que permiten establecer la presencia de la hematita son: 28, 38, 42, 58, 63, y 69; para la magnetita son: 22, 38, y 50. Adicionalmente se comprobó que algunas de las muestras presentaban actividad magnética en presencia de imanes permanentes (Figura 29).

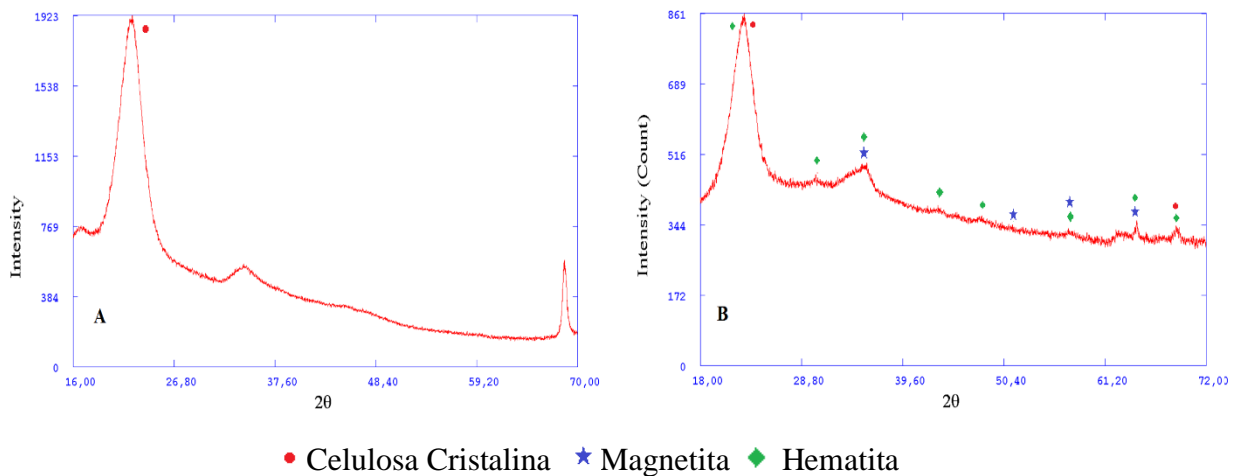


Figura 28. Perfiles de difracción del biocomposito sintetizado por NaOH, a). Fibra de fique, b). $\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$ 1:1.

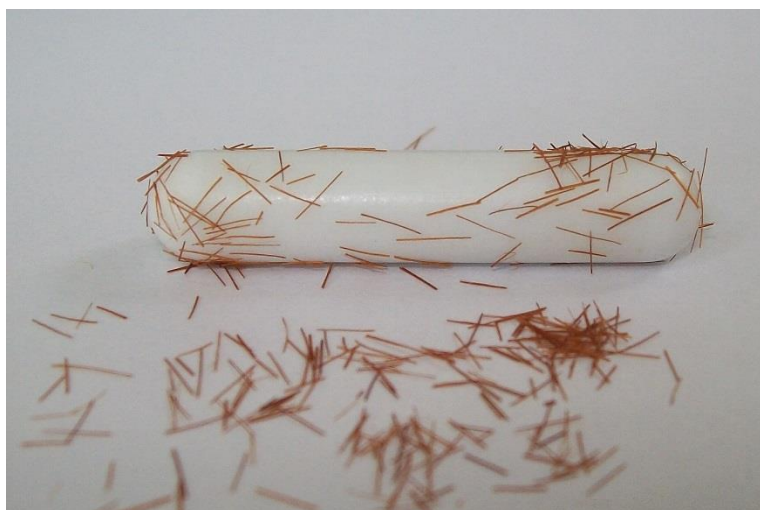
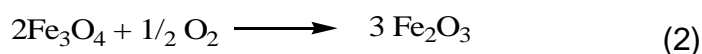
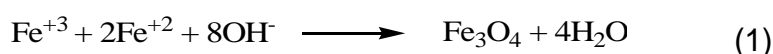


Figura 29. Acción magnética de los biocompositos sintetizados.

El mecanismo general para la formación del óxido de hierro es el siguiente ^[11,17]:



La formación del óxido ocurre en presencia de hidróxido de sodio, primero el hierro forma un hidróxido con el agua que es el que posteriormente se transformará en la magnetita; en vista de que se trabaja con hidróxido de sodio (agente reductor fuerte) y que el secado de las fibras ocurre a 80 °C en una atmósfera oxigenada, la magnetita se transforma rápidamente en hematita (óxido de hierro más estable), produciendo la mezcla de dichos óxidos en la superficie de la fibra.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para establecer la presencia de nanomaterial sobre las fibras y su distribución. En la Figura 30 se observa que hay un menor grado de aglomeración del material cuando la síntesis se realiza sin ondas ultrasónicas de alta intensidad; este proceso puede ser ocasionado debido a que en solución se forma un sólido remanente (magnetita) y por las condiciones del tratamiento ultrasónico, es posible que este se disperse en la solución y se fije algunas cavidades de las fibras que el tratamiento mismo ha causado; se han encontrado reportes que indican el uso de las ondas ultrasónicas de alta

intensidad para dispersar y disminuir los tamaños de las NPs en solución y en algunos casos ayudar a fijar las mismas a diferentes macromoléculas [18,27]. Esta información se corrobora en el Anexo B, donde se realizaron pruebas de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X, y las muestras que son sometidas a tratamiento ultrasónico presentan en su superficie una mayor deposición de óxidos de hierro.

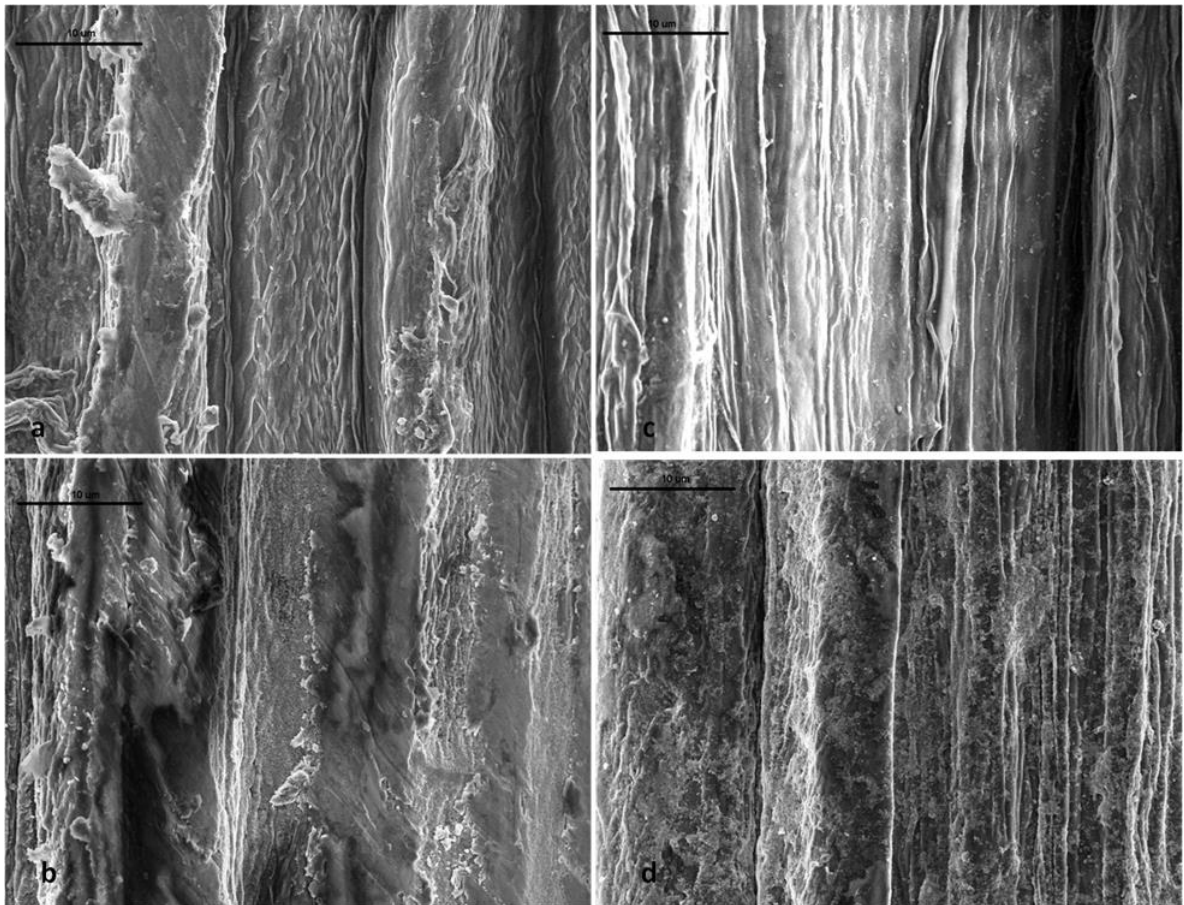


Figura 30. Microscopías electrónicas de los cuatro tipos de fibras modificadas, mezclas 1:1 a) NaOH, b) US/NaOH y mezcla 2:1 c) NaOH, d) US/NaOH.

Los tamaños de las nanopartículas (Figura 31) son los esperados debido a lo ya establecido por medio de espectroscopia de Reflectancia Difusa, en las cuales las fibras modificadas con menores tamaños son los obtenidos de las mezclas de

sales 1:1 (sin importar el uso o no del ultrasonido), además pruebas de EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) muestran la presencia del hierro en la superficie de los biocompositos sintetizados (Figura 32). La presencia de sodio en las fibras modificadas es consecuencia de que la formación del óxido se lleva a cabo en una solución 100 mM de hidróxido de sodio (NaOH).

Cabe resaltar que las concentraciones de los precursores en la formación de los diferentes tipos de óxidos de hierro sobre las nanopartículas permanecen constantes, luego el factor determinante en estas síntesis son las relaciones molares de las sales usadas y el tiempo establecido para la formación de las mismas *in situ* en la superficie de la fibra. La morfología de las nanopartículas tiene carácter esférico pero este se distorsiona un poco debido a la aglomeración de NPs en algunos puntos de la fibra. Sin embargo, la resolución del equipo utilizado presentó problemas al momento de observar y generar imágenes por debajo de un micrómetro, además, las condiciones de trabajo del equipo resultan muy agresivas para las fibras naturales y por lo tanto, estas necesitan un recubrimiento de grafito debido a su naturaleza no conductora, que no funciona muy bien y debido a estos detalles, se ocasionan daños tanto en la superficie de la fibra como en las NPs depositadas en esta.

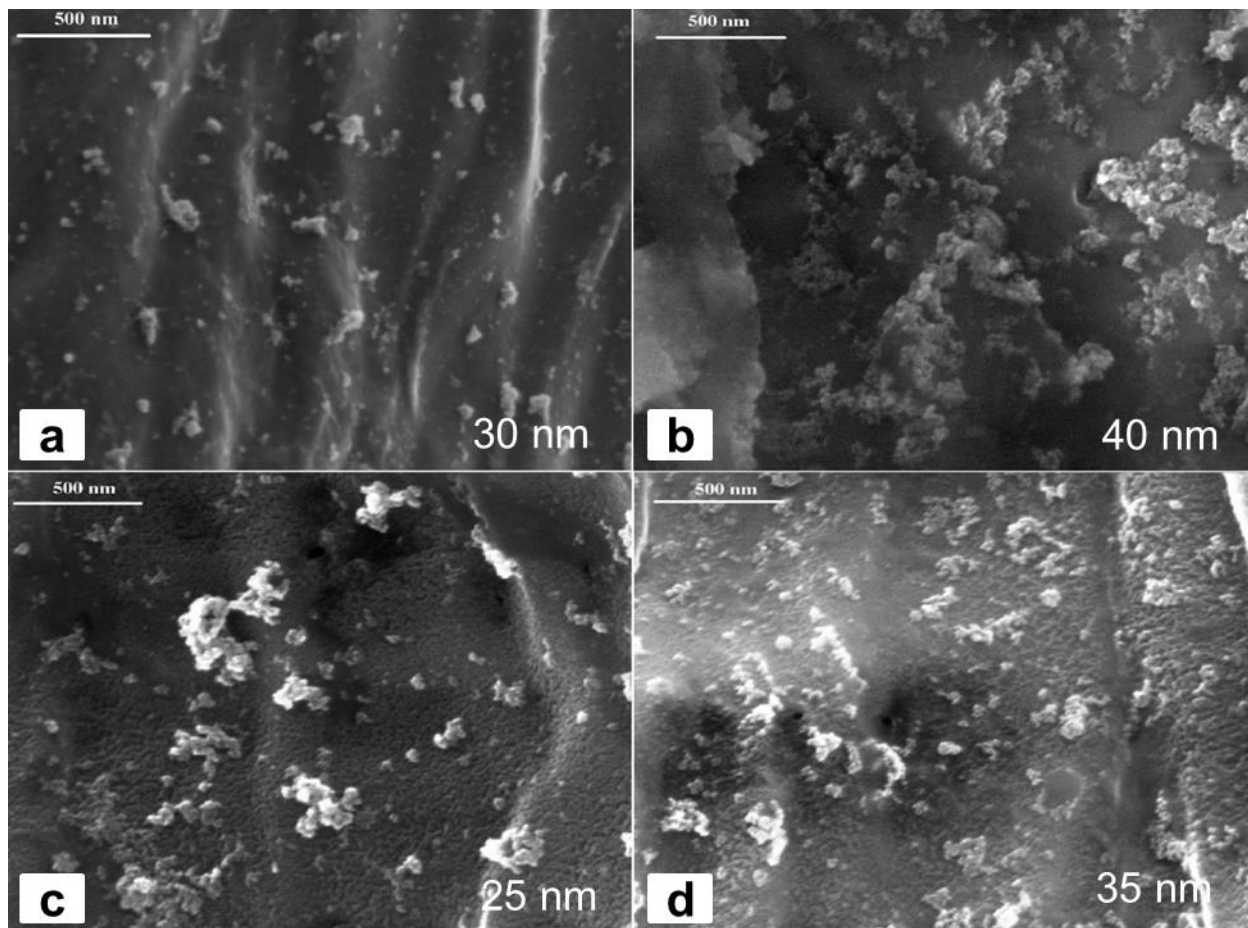


Figura 31. Tamaños NPs de mezcla 1:1 a) NaOH (424 nm), c) US/NaOH (441 nm) y mezcla 2:1 b) NaOH (429 nm), d) US/NaOH (457 nm).

Inicialmente, se realizó la síntesis usando una solución de 50 mM de cloruro de hierro (III) e hidróxido de sodio (100 mM) y se observaron en las microscopias de estas pruebas preliminares, que las NPs están distribuidas uniformemente sobre la superficie de las fibras y presentan estructura esférica, con tamaños en promedio desde los 40 hasta los 80 nm, se observa también en el espectro EDS la presencia de hierro; dichas microscopias fueron tomadas en la Universidad de Cornell (Figura 33).

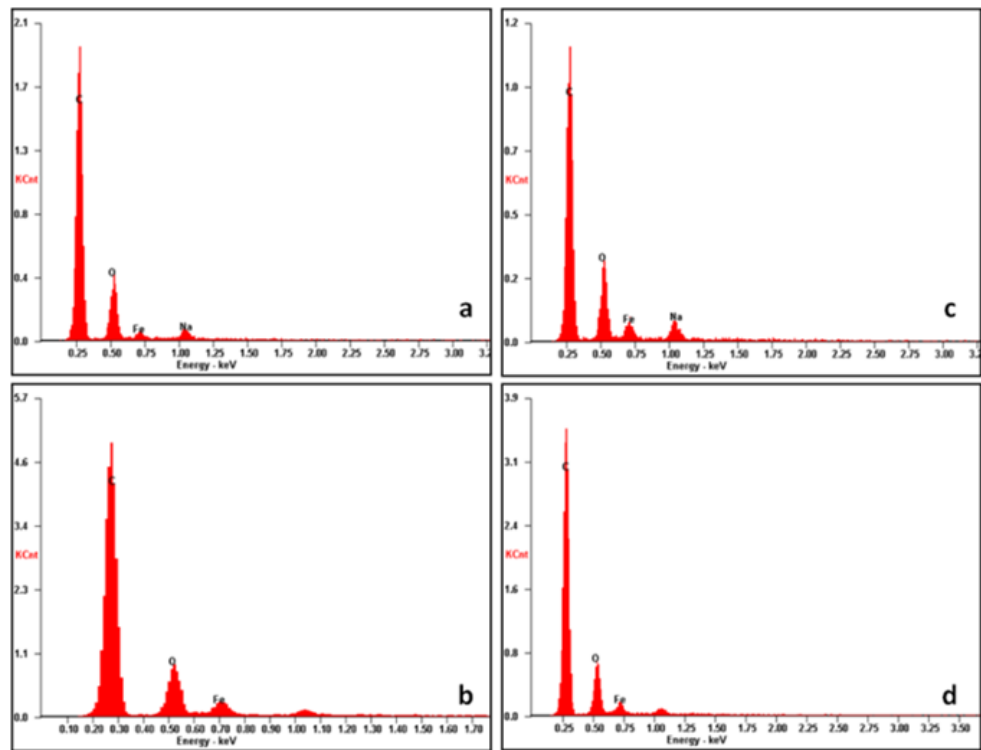


Figura 32. EDS de mezcla 1:1 a) NaOH (424 nm), b) US/NaOH (441 nm) y mezcla 2:1 c) NaOH (429 nm), d) US/NaOH (457 nm).

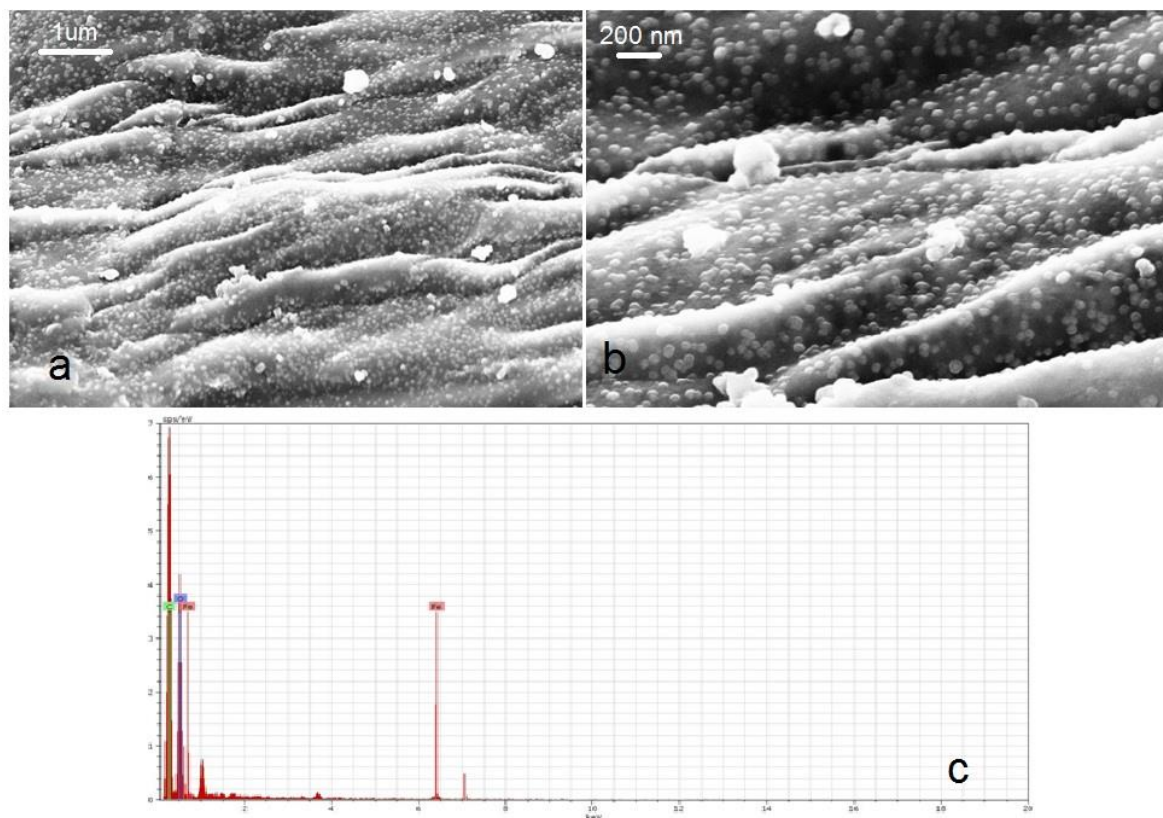


Figura 33. Microscopias a). 1μm, b). 200 nm y c). Espectro EDS de síntesis preliminar de biocomposito, usando FeCl₃ (50 mM) y NaOH (100 mM).

Finalmente, otra característica sobresaliente de los óxidos de hierro, y de sus NPs, es su porosidad intrínseca que les permite adsorber y desorber moléculas, iones y gases de su superficie. Esta capacidad puede ser explotada en aplicaciones que involucren la adsorción selectiva de átomos o iones metálicos, ó para el tratamiento, degradación y eliminación de contaminantes en aguas residuales [45]. Para determinar el grado de porosidad que presentan los materiales sintetizados, se realizaron estudios BET de fisisorción de nitrógeno. Además, en función de la naturaleza del material, esta técnica permite detectar los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaños [52]. Se realizaron mediciones en fibras crudas y modificadas (Relación molar Fe³⁺:Fe²⁺ 1:1, NaOH y 15 min de ultrasonido), que se acondicionaron dejándolas toda la noche a una temperatura

<60 °C para eliminar cualquier gas asociado. Las gráficas de estas pruebas se muestran en la Figura 34 y la Figura 35.

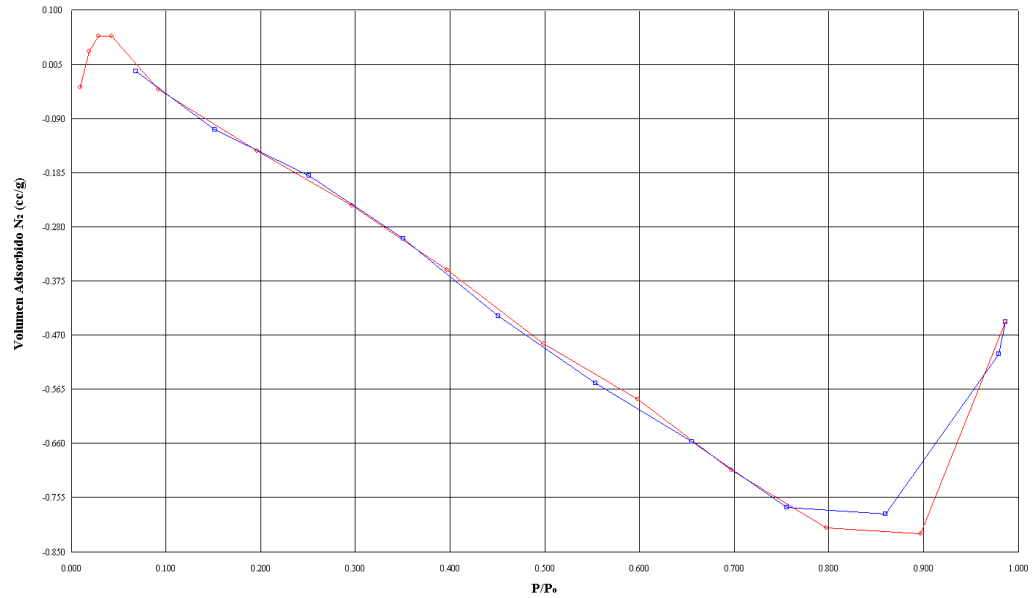


Figura 34. Isotherma de adsorción (rojo) y desorción (azul), del fique limpio.

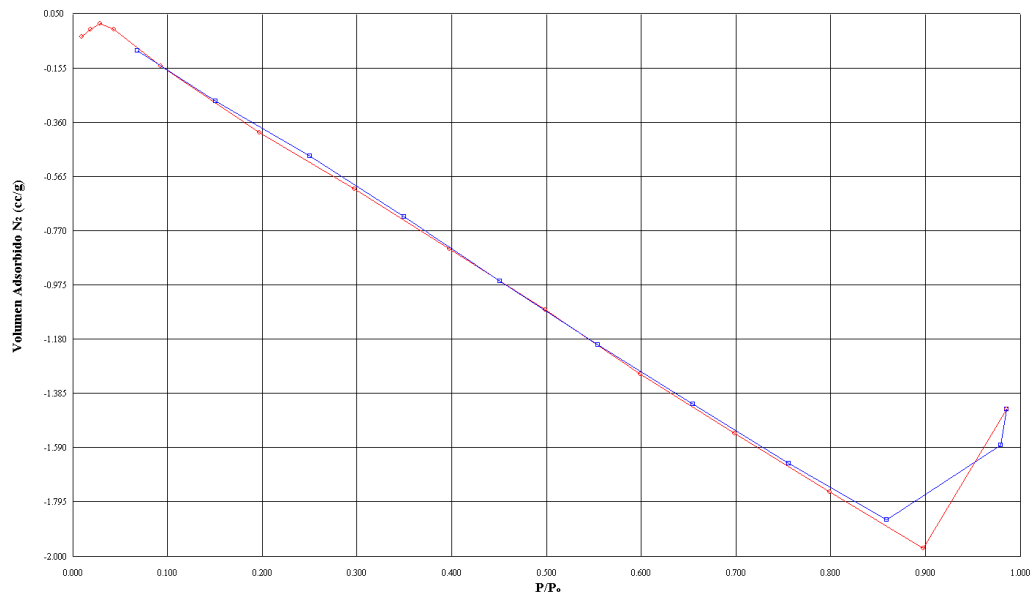


Figura 35. Isotherma de adsorción (rojo) y desorción (azul), de los biocompositos sintetizados.

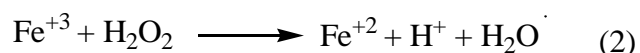
Estas gráficas son las isotermas de adsorción de la muestra estudiada, el eje de las ordenadas (eje Y) representa el volumen por área de gas adsorbido en la superficie del biocomposito y el eje de las abscisas (eje X) representa los valores de presión relativa que se usaron hasta alcanzar la presión de saturación del gas (Nitrógeno, $P^{\circ} \leq 1 \text{ atm}$); la forma de las isotermas de adsorción y desorción, permite establecer las características de porosidad que presentan los biocompositos, las isotermas obtenidas muestran un comportamiento de isotermas tipo II que son macroporosas o no porosas, se caracterizan porque la adsorción se da por monocapas. La teoría mejor conocida para interpretar la isoterma de tipo II en términos cuantitativos y así poder calcular la capacidad de monocapa y a partir de ésta, la superficie específica, es la teoría B.E.T. de Brunauer, Emmett and Teller ^[52]. Los valores de superficie de área que se muestran en la Tabla 14, donde se observa que las fibras crudas de fique no presentan porosidad medible, mientras que los biocompositos de óxido de hierro y fibras de fique presentan valores de porosidad de $62.8359 \text{ m}^2/\text{g}$. El aumento de porosidad del material se debe a la deposición de las NPs de óxidos de hierro sobre la superficie celulósica. Adicionalmente, es posible explicar la porosidad nula de las fibras crudas si se considera que este material presenta macroporos (poros $>50 \text{ nm}$) que resultan tan grandes en comparación con el tamaño del gas (N_2) que es virtualmente imposible trazar una isoterma en detalle porque las presiones relativas son muy cercanas a la unidad, es un hecho entonces que la fibra de fique trabaja como un soporte para la deposición del material nanoparticulado. La fibra natural presenta una estructura abierta con microfibrillas helicoidales, por tanto, puede que la técnica no sea la más adecuada para el estudio de la porosidad de fibras naturales, sin embargo, es frecuente que sus propiedades adsortivas sean las de un sólido completamente no poroso, como es el caso de algunos geotextiles ^[52]; hay evidencia bibliográfica que indica que otras fibras naturales como el sisal, el yute y el lino presentan porcentajes de porosidad entre 15 y 20 % ^[53, 54].

Tabla 14. Datos teóricos obtenidos por medio de B.E.T.

Especificaciones de Área	Fique Limpio	Mezcla 1:1/US-NaOH 100 mM
Superficie de Área	0.0000 m ²	11.9702 m ²
Superficie de Área Especifica	0.0000 m ² /g	62.8359 m ² /g

4.8. Ensayos de Degradación de colorantes

La capacidad degradativa de los óxidos de hierro en los procesos de Foto-Fenton, ha sido ampliamente estudiada [2,34,35], sin embargo, la mayoría de estos procesos involucran el uso de radiación ultravioleta y periodos prolongados de tiempo. Otros reportes mencionan el uso de óxidos de hierro para la degradación de compuestos orgánicos y los catalogan como catalizadores para la transformación del peróxido de hidrógeno, por medio de procesos Redox, en radicales OH[•] e iones de hierro en solución, de acuerdo con las siguientes ecuaciones [36]:



4.8.1. Azul de Metileno

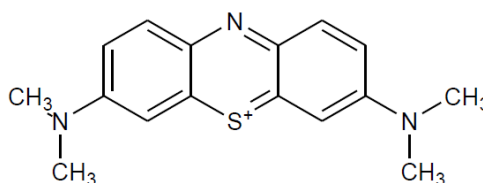


Figura 36. Estructura del Azul de Metileno.

La capacidad adsortiva de los biocompositos de hierro se evidenció en los ensayos de decoloración de soluciones de azul de metileno. Para observar el desempeño de los biocompositos se utilizaron materiales provenientes de las cuatro formas de síntesis, y el proceso que fue seguido mediante espectroscopia UV-Vis (Figura 37). A una solución de 20 ppm (50 mL) de colorante, sometida a agitación constante, se agregaron 0.05 mL de peróxido de hidrógeno al 30% (H₂O₂) y 1.5 g de fibras modificadas. El pH de la mezcla de reacción fue de 7.8.

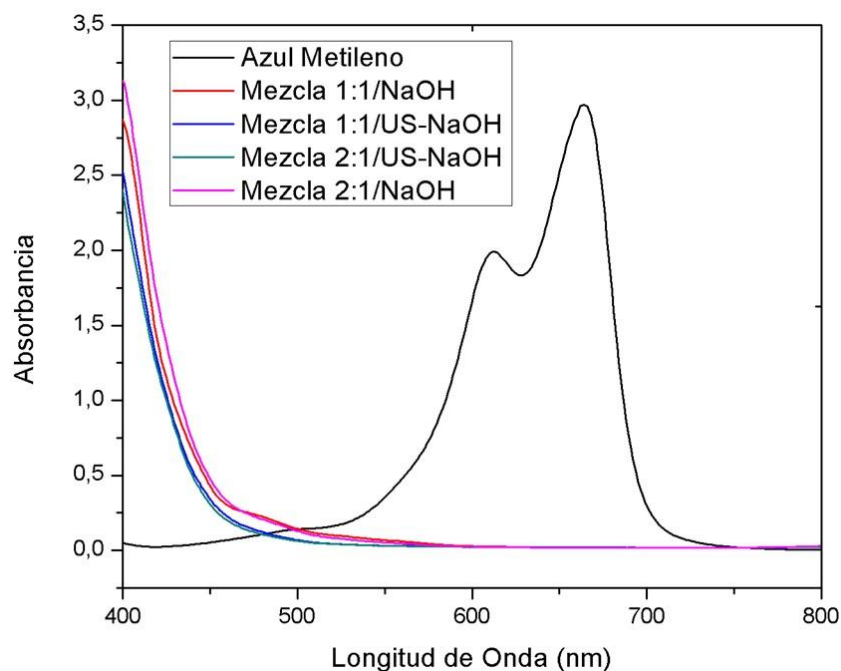


Figura 37. Espectro UV-Vis de las soluciones de azul de metileno luego de 10 minutos de tratamiento con los biocompositos.

Después de este procedimiento las fibras no se pudieron volver a utilizar, ya que se impregnaron del colorante y no pierden la coloración adquirida (Figura 38). Los óxidos de hierro y las fibras pueden absorber compuestos orgánicos, como los colorantes, en su estructura porosa. Esta interacción se debe principalmente a fuerzas electrostáticas entre el colorante, con carga formal positiva, y los abundantes sitios con carga parcial negativa que presentan la superficie celulósica y los óxidos de hierro (Fe₃O₄ y el Fe₂O₃). Estos últimos presentan puntos de

carga cero (P_{zc}) a pH 8.0 (hematita) y 6.5 (magnetita). Bajo las condiciones de reacción (pH 7.8, temperatura 25°C, 0.05 mL de H_2O_2 al 30%) esta atracción propicia reacciones de degradación y adsorción muy eficientes. Las fibras más efectivas en la decoloración de soluciones de azul de metileno son las sintetizadas con mezclas de relación molar 1:1. (Figura 39).

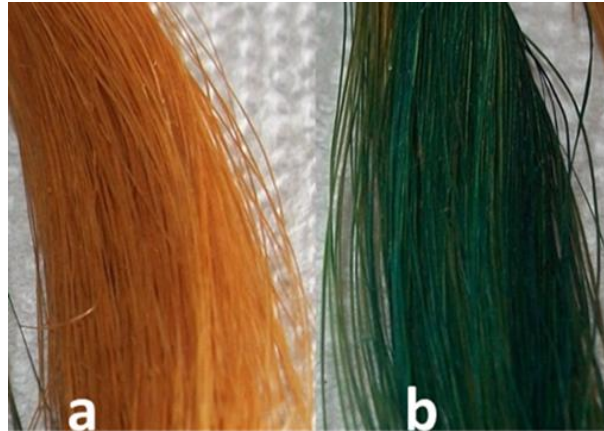


Figura 38. Biocompositos usados en la decoloración a) Antes de la impregnación, b). Después de la impregnación.

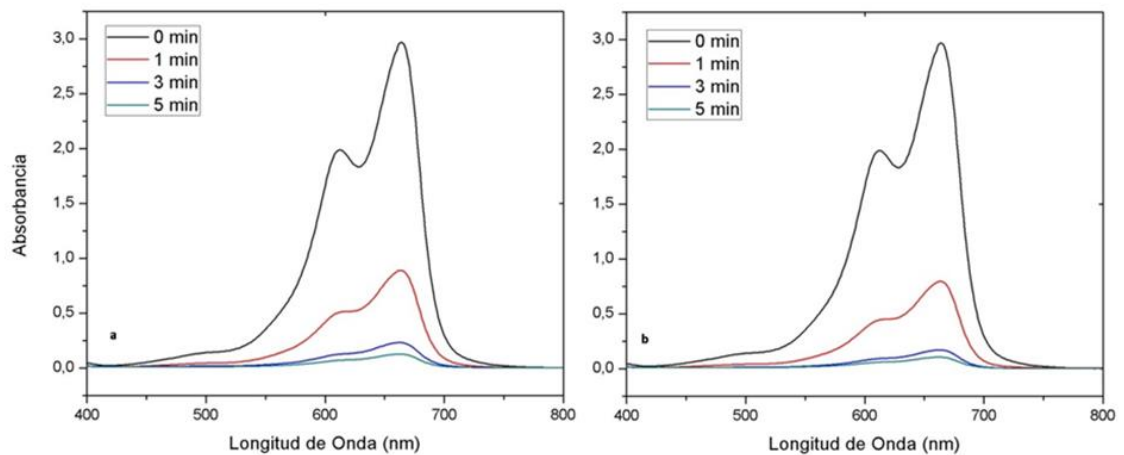


Figura 39. Comparación acción de los biocompositos sintetizados en una solución 20 ppm de azul de metileno, a) Mezcla 1:1/NaOH, b). Mezcla 1:1/US-NaOH.

Los valores del porcentaje de decoloración de la solución de azul de metileno, calculados como la relación de las absorbancias de la señal en $\lambda_{660\text{nm}}$ antes y después del contacto con el biocomposito, se observan en la Tabla 15. Estos valores permiten establecer que las fibras más eficientes para la remoción de color son las sintetizadas por medio de las ondas ultrasónicas y el hidróxido de sodio.

Tabla 15. Porcentajes de decoloración obtenidos por el uso de los biocompositos.

Tiempo de Inmersión en la Soln 20 ppm de Azul de Metileno	Mezcla 1:1/NaOH 100 mM	Mezcla 1:1/US-NaOH 100 mM
0 min	0%	0%
1 min	77,20%	78,60%
3 min	90,30%	92,80%
5 min	95,60%	97,80%

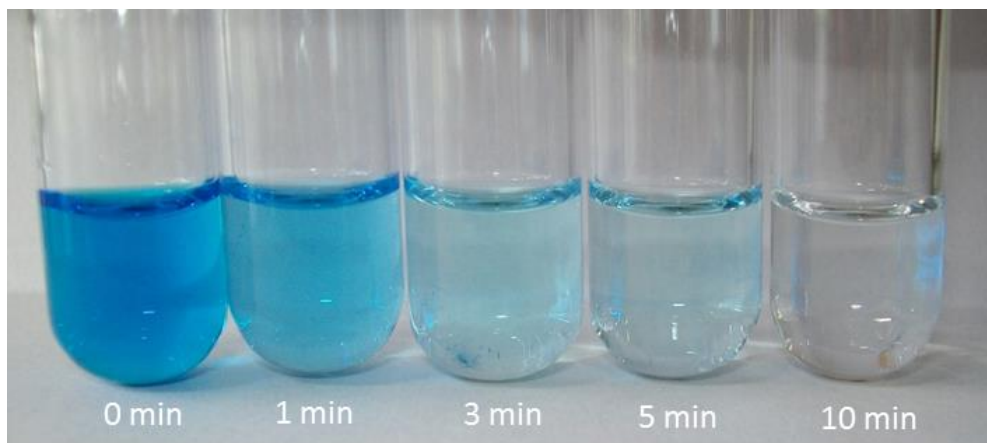


Figura 40. Fotografía que muestra la acción de los biocompositos sobre la solución de azul de metileno 20 ppm.

4.8.2. Índigo Carmín

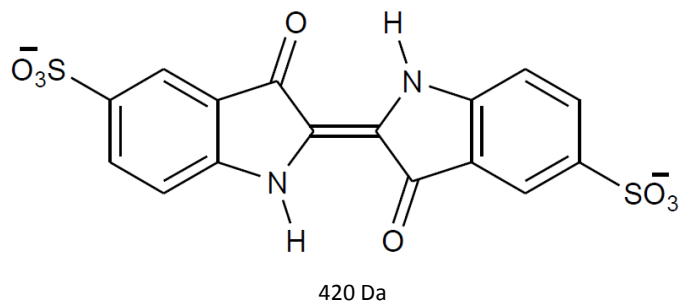


Figura 41. Estructura del Índigo Carmín.

Los biocompositos sintetizados también presentaron un desempeño altamente eficiente en decoloración de una solución 20 ppm de índigo carmín. Las fibras modificadas de las mezclas 1:1, sin importar su forma de síntesis fueron las que mejores desempeños presentaron. Para este colorante, el pH de la solución fue determinante en el porcentaje de decoloración alcanzado en los ensayos. El pH de la solución acuosa de índigo carmín 20 ppm es 7.2, bajo estas condiciones la decoloración de la muestra, con agitación constante durante 30 minutos, fue inferior a 1%. La acidificación de la solución, a un pH entre 2-3, permitió la degradación de más del 98% del colorante en 5 minutos.

Es importante tener en cuenta que tanto el Fe₃O₄ y el Fe₂O₃, poseen una superficie con carga negativa a valores altos de pH, debidos a su P_{zc}. La acidificación de la solución de índigo carmín ocasiona un cambio en la carga de la superficie de los biocompositos, cuando se sumergen en la solución. La polaridad positiva del Fe₃O₄ y el Fe₂O₃ en los experimentos de decoloración posibilita la interacción entre el índigo carmín (molécula con carga neta negativa) y los óxidos, lo cual hace posible la reacción de degradación. Es importante tener en cuenta que el proceso catalítico ocurre por medio de un mecanismo de superficie, que sólo es posible si el contaminante de interés entra en contacto con las partículas del catalizador [2].

La Figura 42, muestra la acción de los biocompositos en la degradación oxidativa del índigo carmín, cada uno de los experimentos se realizó midiendo diferentes tiempos de inmersión en la solución del colorante. Cabe resaltar que la reacción de degradación se llevó a cabo adicionando peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30 %) y 2.0 mL de ácido acético glacial a la solución del colorante, bajo agitación constante. Aunque las fibras no presentaron inicialmente ningún cambio aparente en su estructura, sí se presentó una disminución en su coloración inicial. Ensayos experimentales demostraron que el material puede ser reutilizado hasta 3 veces, antes de perder su actividad. La pérdida de funcionalidad probablemente está relacionada con la reacción Redox que se lleva a cabo para activar el peróxido de hidrógeno y que libera iones de hierro en la solución.

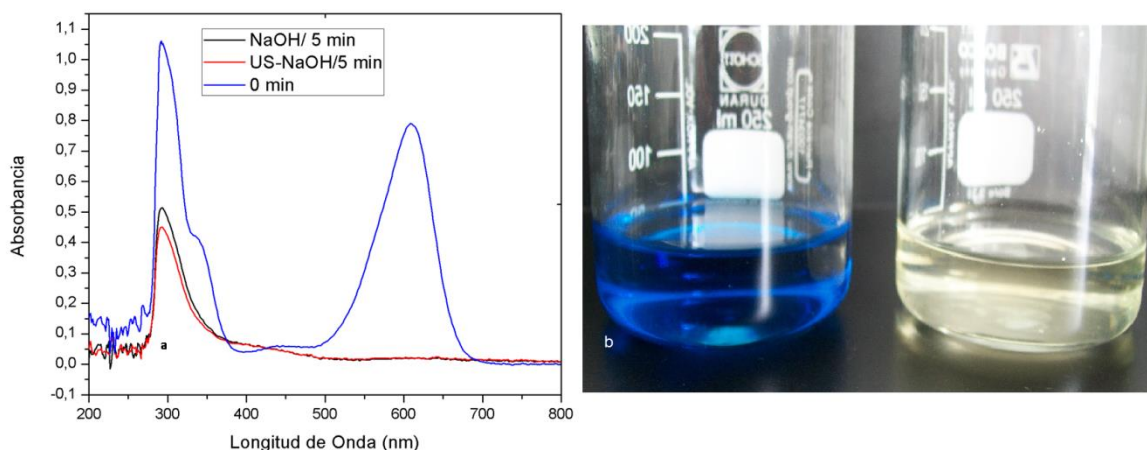


Figura 42. Acción de biocompositos sobre el carmín de índigo a). Espectro UV-Vis de las mezclas 1:1, b). Fotografía que muestra la decoloración de la solución en 5 min.

4.8.2.1. Identificación de productos de reacción por ESI-MS ^[53]

La solución de degradación de índigo carmín fue investigada por medio de ESI-MS en modo negativo. En la Figura 43 se muestra el espectro de masas inicial de la solución acuosa de índigo carmín y el espectro de los productos de degradación obtenidos después de 5 minutos de reacción. El anión molecular (Figura 43a)

correspondiente al índigo carmín (m/z 421) se observa en el espectro de la solución de partida. Sin embargo, las señales más abundantes corresponden a un aducto de sodio (m/z 443) correspondiente al anión doblemente cargado con un catión de sodio, y al anión molecular doblemente cargado (m/z 210) (Figura 44). La determinación de las estructuras de los productos de degradación del IC se realizaron utilizando espectrometría de masas tandem en la trampa de iones, que consiste en someter los iones a fragmentaciones sucesivas que permiten establecer efectivamente dichas estructuras y los productos de partida.

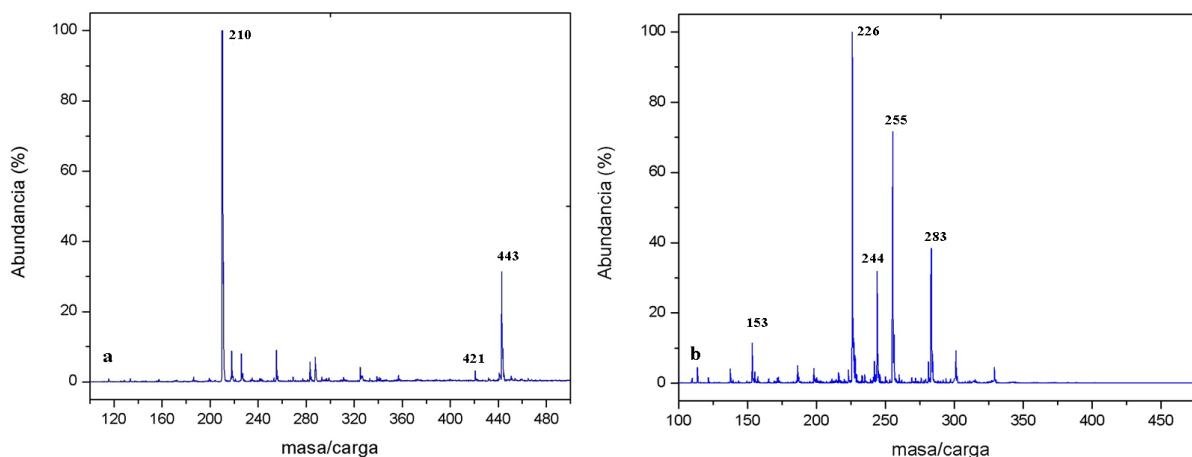


Figura 43. a) Espectro ESI-MS de la solución inicial de índigo carmín, b) espectro ESI-MS de la solución de colorante degradado con biocompositos de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 sintetizados con ultrasonido.

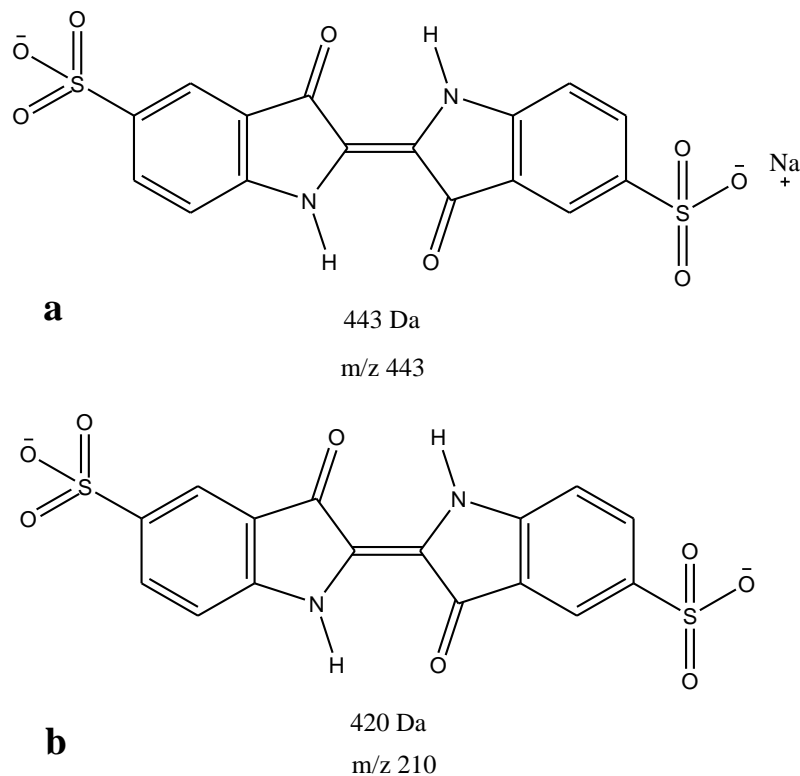


Figura 44. Estructuras propuestas para los aniones que muestra el espectro de masas del índigo carmín.

En el espectro de la figura 43b se observan los productos de degradación del índigo, en m/z 226, 244, 255 y 283, después de cinco minutos de contacto con el biocomposito. Algunas de estas señales han sido reportadas previamente por nuestro grupo de investigación utilizando otros óxidos de metales de transición para realizar la degradación [55]. Algunas de las estructuras propuestas para los productos de reacción del índigo carmín y sus respectivos fragmentos se observan en la Figura 45. Por ejemplo, un proceso de oxidación de la molécula produce el anión más abundante en m/z 226, cuya fragmentación produce el ion m/z 198 ocasionado por la pérdida de m/z 28 (-CO). El siguiente producto en la degradación es el anión m/z 244, que produjo un anión fragmento de m/z 226 correspondiente a la pérdida de H_2O , y el m/z 200 debido a la pérdida de CO_2 .

Cabe resaltar, que los productos m/z 226 y m/z 244, han sido reportados para procesos de degradación fotocatalítica de índigo carmín con Fe_2O_3 microestructurado (obtenidos en un tiempo de reacción de 30 minutos) [53,54]. En esta primera parte se sigue el mecanismo de degradación por oxidación para el IC, en la cual la molécula del colorante se parte en dos y posteriormente pierde moléculas pequeñas que originan los productos mencionados.

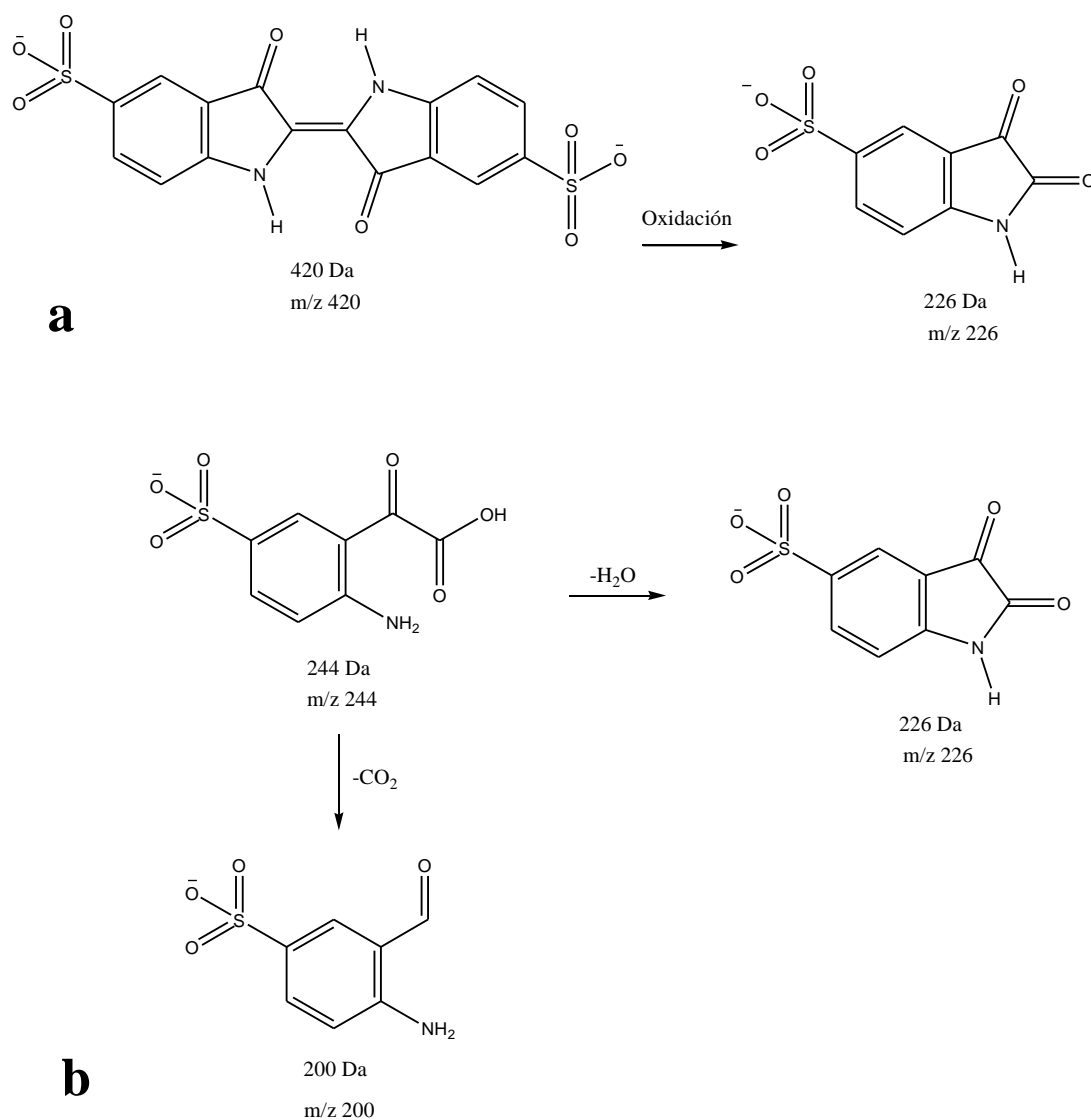


Figura 45. Índigo Carmín a). Fragmento m/z 244 y su producto de degradación m/z 200, b). Fragmento m/z 226.

Para los aniones m/z 255 y m/z 283 no se propuso una estructura coherente basándose únicamente en la información obtenida por espectrometría de masas tándem, sin embargo, se postularon algunas teorías sobre su origen y se cree pueden deberse a combinaciones de productos de degradación con el ácido acético usado para cambiar el pH de la solución, además de aductos con sodio o hierro. La acción residual de los biocompositos sobre las soluciones de colorantes continúa aun cuando se han removido las fibras modificadas.

5. CONCLUSIONES

Las fibras de fique funcionan como una excelente matriz para la síntesis *in situ* de los óxidos de hierro, ya que su estructura celulósica favorece la formación y estabilización de NPs.

La síntesis *in situ* de las nanopartículas de óxidos de hierro sobre las fibras de fique se realiza usando mezclas de sales de relaciones molares 1:1 y 2:1, cloruro de hierro II y cloruro de hierro III, respectivamente.

Cuando se usa una mezcla de sales de relación molar 1:1, el tiempo adecuado de inmersión de las fibras en la solución del precursor es de 40 minutos, y en la solución de hidróxido de sodio 20 minutos.

Cuando se usa una mezcla de sales de relación molar 2:1, se deben impregnar las fibras durante 60 minutos y hacerlas reaccionar por 60 minutos en la solución de hidróxido de sodio.

Cuando se usa una mezcla de sales de relación molar 1:1 y 2:1 y ultrasonido, se deben impregnar las fibras en estas soluciones durante 60 minutos e irradiarlas con ondas ultrasónicas de alta intensidad durante 15 minutos.

El uso del ultrasonido de alta intensidad como único precursor de las nanopartículas de óxidos de hierro no modifica la estructura de la superficie de las fibras pero si afecta la resistencia mecánica y la fuerza de las fibras que disminuyen considerablemente.

Las técnicas de Espectrometría de Reflectancia Difusa y de Infrarrojo-ATR permitieron establecer que en efecto se produjo la síntesis de un óxido de hierro sobre la superficie de las fibras de fique.

La Difracción de Rayos X permitió establecer la identidad de los óxidos formados en la superficie de las fibras.

Las rutas de síntesis usadas permitieron formar *in situ* en la superficie de las fibras de fique una mezcla de óxidos de hierro, hematita y magnetita, obteniéndose en mayor proporción la hematita que es el óxido de hierro más estable, sin embargo, cuando se realizó la síntesis de los biocompositos usando hidróxido de sodio y ultrasonido se observa hay una mayor proporción de magnetita con respecto a los biocompositos que se sintetizaron usando solo hidróxido de sodio.

La microscopia de barrido de electrones (SEM), permite corroborar las deducciones sobre la distribución y el tamaño de las nanopartículas depositadas en las fibras de fique, además de realizar una comparación sobre la morfología que presentan, teniendo en cuenta su forma de síntesis.

La morfología que se espera de las nanopartículas sintetizadas en las fibras es esférica, sin embargo, cuando se usan ondas ultrasónicas de alta intensidad, se observa una mayor deposición de nanopartículas en la superficie del fique con formas semiesféricas.

Los biocompositos sintetizados presentan un excelente desempeño en la acción decolorativa y degradativa en las soluciones de los colorantes, azul de metileno e índigo carmín, siendo mucho mejor el desempeño de los biocompositos sintetizados usando hidróxido de sodio y ultrasonido en relación molar 1:1.

6. RECOMENDACIONES

- 1.** Se recomienda indagar sobre la posible estructura de los aniones observados y no caracterizados.
- 2.** Se recomienda evaluar la toxicidad de los productos de degradación obtenidos en los ensayos de decoloración.
- 3.** Se recomienda investigar la forma como se lleva a cabo la degradación de los colorantes negativos.
- 4.** Se recomienda evaluar la acción de los biocompositos sobre muestras realiza de colorantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Toshima, N. Metal Nanoparticle Catalysist. *Dekker Encyclopedia of Nanosciense and Nanotechnology*, Second Edition-Six Volume, Chapter 179. CRC Press. **2008**, Pág: 2052-2063.
- [2] Pinto, I. S. X.; Pacheco, P. H. V.V.; Coelho, J. V.; Lorençon, E.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; De Souza, P. P.; Krambrock, K. W. H.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, M. C. Nanostructure δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**, 119-120, 175-182.
- [3] Martínez-Castañon, G. A.; Niño-Martínez, N.; Martínez-Gutierrez, F.; Martínez-Mendoza, J. R.; Ruiz, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10. Pág: 1343-1348.
- [4] Jeong, J.-R.; Lee, S.-J.; Kim, J.-D.; Shin, S.-C. Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles Encapsulated With Poly(D,L Lactide-Co-Glycolide). *IEEE Transactions on Magnetcs*. **2004**, 40. Pág: 3015-3017.
- [5] Batlle, X.; Labarta, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35. Pág: R15–R42.
- [6] M.C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, 104(1). Pág: 293-346.
- [7] Fique. Ewa Kulak - La magia del fique.
<http://www.ewakulak.com/colombia/asi_es_colombia/la_magia_del_fique.html.>
[Consultado: 03 Enero 2013].
- [8] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Guía Ambiental del Subsector Fiquero.

Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición. **2006**, Bogotá D.C. Pág: 7-11, 21-55.

[9] Lui, S.; Zhang, L.; Zhou, J.; Wu, R. Structure and Properties of Cellulose/Fe₂O₃ Nanocomposite Fibers Spun via an Effective Pathway. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112. Pág: 4538-4544.

[10] Hinestroza, J. P. Can nanotechnology be fashionable? *Material Today.* **2007**, 10. Pág: 56.

[11] Cornell, R. M.; Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrences and Uses. *WILEY-VCH*. Segunda Edición. **2003**.

[12] Liu, X.; Qiu, G.; Yan, A.; Wang, Z.; Li, X. Hydrothermal synthesis and characterization of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ uniform nanocrystallines. *Journal of Alloys and Compounds.* **2007**, 433. Pág: 216–220.

[13] Chen, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds.* **2013**, 553. Pág: 194-198.

[14] Lin, X-M.; Samia, A.C.S. Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *J. Magnetism and Mag. Mat.* **2006**, 305. Pág: 100-109.

[15] Oh, J. K.; Park, J. M. Iron Oxide-based Superparamagnetic Polymeric Nanomaterials: Design, Preparation, and Biomedical Application. *Progress in Polymer Science.* **2011**, 36. Pág: 168-189.

[16] Tartaj, P.; Morales, M.; Veintemillas, S.; González, T.; Serna, C. Topical Review: The Preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36. Pág: R182-R197.

[17] Gupta, A.K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials.* **2005**, 26. Pág: 3995-4021.

- [18] Dozier, D.; Palchoudhury, S.; Bao, Y; Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Biological Coatings. *JOSHUA*, **2010**, 7. Pág: 16-18.
- [19] Gyergyek, S.; Huskić, M.; Makovec, D.; Drofenik, M. Superparamagnetic nanocomposites of iron oxides in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by *in situ* polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2008**, 317. Pág: 49-55.
- [20] Sugimoto, T.; Matijević, E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *J. of Colloid and Interface Science*. **1980**, 74-1. Pág: 227–243.
- [21] Harvey, D. Modern Analytical Chemistry. *McGraw-Hill*, 2000.
- [22] Yang, Y. X.; Liu, M. L.; Zhu, H.; Chen, Y. R.; Mu, G. J.; Lui, X. N.; Jia, Y. Q. Preparation, characterization, magnetic property, and Mössbauer spectra of the β -FeOOH nanoparticles modified by nonionic surfactant. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. **2008**, 320. Pág: L132-L136.
- [23] Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, 108. Pág: 2064–2110.
- [24] Herrera, A. P.; Barrera, C.; Rinaldi, C. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyl dextran. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18. Pág: 3650-3654.
- [25] Caruso, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. *Adv. Mater.* **2001**, 13. Pág: 11-22.
- [26] Mohammadi, Z.; Cole, A.; Berkland, C. In Situ synthesis of iron oxide within polyvinylamine nanoparticle reactors. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113. Pág: 7652-7658.

- [27] Small, A. C.; Johnston, J. H. Novel hybrid materials magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**, 331. Pág: 122-126.
- [28] Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A. Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem. Mater.* **2000**, 12. Pág: 2301-2305.
- [29] Kumar, A.; Ram, A. M. Efficient Synthesis of Hantzsch Esters and Polyhydroquinoline Derivatives in Aqueous Micelles. *Synlett*. **2008**, 6. Pág: 883-885.
- [30] Salazar, R.; Brillas, E.; Sirés, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**, 115-116. Pág: 107- 116.
- [31] Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. **2001**, 77. Pág: 247-255.
- [32] Rusevova, K.; Kopinke, F-D.; Georgi, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 241- 242. Pág: 433- 440.
- [33] Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Lima, D. Q.; Silva, C. L. T. and Oliveira, L. C. A. Brazilian Limonite for the Oxidation of Quinoline: High Activity after a Simple Magnetic Separation. *Energy Fuels*. **2009**, 23. Pág: 4426-4430.
- [34] Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C.A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of

quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, 347. Pág: 89–93.

[35] Oliveira, L.C.A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M.C.; Ramalho, T.C.; Fabris, J.D.; Pereira, M.C.; Sapag, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*. **2007**, 316. Pág: 117–124

[36] Rusevova, K.; Kopinke, F.-D.; Georgi, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for a heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe (II)/Fe(III)ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 241– 242. Pág: 433– 440.

[37] Torrent, J.; Barron, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. **2002**.

[38] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman T.A. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill. Quinta edición, España, **2001**. Pág: 431-454.

[39] Espectroscopia de Infrarrojo, Aplicaciones. <<http://www.teknokroma.es/UserFiles/Espectroscopia%20IR/866.pdf>> [Consultado: Marzo 30, 2012].

[40] Engler, O.; Randle, V. Scanning Electron Microscopy–Based Techniques. *Introduction to Texture Analysis Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping*, Second Edition, Chapter 7. CRC Press. **2009**. Pág: 203–240.

[41] Wang, X.D.R.G. Mitchell, K. Prince, A.J. Atanacio, and R.A. Caruso. Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications. *Chemistry of Materials*. **2008**, 20(12). Pág: 3917-3926.

[42] Travan, A.; Pelillo, C.; Donati, I.; Marsich, E. Benincasa, M.; Scarpa, T.; Semeraro, S.; Turco, G; Gennaro, R.; Paoletti, S. Non-cytotoxic Silver

Nanoparticle-Polysaccharide Nanocomposites with Antimicrobial Activity. *Biomacromolecules*. **2009**, 10. Pág: 1429-1435.

[43] Scheinost, A. C.; Schulze, D. G.; Schwertmann, U. Diffuse Reflectance Spectra of Al Substituted Goethite: A Ligand Field Approach. *Clays and Clay Minerals*. **1999**, 47(2). Pág: 156-164.

[44] Brittain, H. G. UV/VIS Reflectance Spectroscopy. *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*, Chapter 5. CRC Press. **2006**. Pág: 121–149.

[45] Kim, K.; Choi, W.; Hoffmann, M. R.; Yoon, H.-I.; Park, B.-K. Photoreductive dissolution of iron oxides trapped in ice and its environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* **2010**. 44. Pág: 4141-4148.

[46] Philip, D. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Gold Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2008**, 71(1). Pág: 80-85.

[47] Fan, M.; Dai, D.; Huang, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibers. *Materials Analysis*. CRC. 2012.

[48] Morán, J. Extracción de Celulosa y Obtención de Nanocelulosa a partir de Fibra de Sisal – Caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. *Asociación Argentina de Materiales*. **2008**. Pág: 1-6.

[49] Jiménez, G.; Rodríguez, E.; Contreras, M.; Valbuena, A.; Colina, M. Obtención de Carboximetil Celulosa usando Lemna como Materia Prima. *Rev. Iberoamericana de Polímeros*. **2011**, 12(6).Pág: 334-341.

[50] Heydarzadeh, H.D.; Najafpour G.D. and Nazari-Moghaddam A.A. Catalyst-Free Conversion of Alkali Cellulose to Fine Carboxymethyl Cellulose at Mild Conditions. *World Appl. Sci. J.*, **2009**, 6(4). Pág: 564-569.

[51] Wang, X.; Cui, X.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Lignin-containing Nonafibrillar Cellulose. *Procedia Environmental Sciences*. **2012**, 16. Pág: 125-130.

[52] La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación en Obras Públicas). Ministerio de Fomento. España. <<http://es.scribd.com/doc/86917380/7/Adsorcion-y-desorcion>> [Consultado: Mayo 20 de 2013].

[53] Batra, S. K. Other Long Vegetable Fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn, and Coir. *Handbook of Fiber Chemistry*, Third Edition. Chapter 8. CRC Press. **2006**, Pág: 454-515.

[54] Juárez, C. A.; Rodríguez, P.; Rivera, R.; Rechy, M-A. Uso de fibras naturales de lechuguilla como refuerzo en concreto. *Ingenierías*, **2004**. VII, Pág: 8-19.

[55] Chacón, M. L.; Combariza, M. Y.; Blanco, C.; Hinestroza, J. P. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* **2013**, 15. Pág: 2920–2928.

[56] De Andrade, F.V.; De Lima, G.M.; Augusti, R.; Coelho, M.G.; Ardisson, J.D. and Romero, O.B. A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. *Chemical Engineering Journal*. **2012**. 180, Pág: 25– 31.

BIBLIOGRAFÍA

Battle, X.; Labarta, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35. Pág: R15–R42.

Batra, S. K. Other Long Vegetable Fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sunn, and Coir. *Handbook of Fiber Chemistry*, Third Edition. Chapter 8. CRC Press. **2006**, Pág: 454-515.

Brittain, H. G. UV/VIS Reflectance Spectroscopy. *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*, Chapter 5. CRC Press. **2006**. Pág: 121–149.

Caruso, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. *Adv. Mater.* **2001**, 13. Pág: 11-22.

Chacón, M. L.; Combariza, M. Y.; Blanco, C.; Hinestroza, J. P. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* **2013**, 15. Pág: 2920–2928.

Chen, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds.* **2013**, 553. Pág: 194-198.

Cornell, R. M.; Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrences and Uses. *WILEY-VCH*. Segunda Edición. **2003**.

De Andrade, F.V.; De Lima, G.M.; Augusti, R.; Coelho, M.G.; Ardisson, J.D. and Romero, O.B. A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. *Chemical Engineering Journal.* **2012**. 180, Pág: 25– 31.

Dozier, D.; Palchoudhury, S.; Bao, Y; Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Biological Coatings. *JOSHUA*, **2010**, 7. Pág: 16-18.

Engler, O.; Randle, V. Scanning Electron Microscopy–Based Techniques. *Introduction to Texture Analysis Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping*, Second Edition, Chapter 7. CRC Press. **2009**. Pág: 203–240.

Espectroscopia de Infrarrojo, Aplicaciones. <<http://www.teknokroma.es/UserFiles/Espectroscopia%20IR/866.pdf>> [Consultado: Marzo 30, 2012].

Fan, M.; Dai, D.; Huang, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibers. *Materials Analysis*. CRC. 2012.

Fique. Ewa Kulak - La magia del fique.

<http://www.ewakulak.com/colombia/asi_es_colombia/la_magia_del_fique.html> [Consultado: 03 Enero 2013].

Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C.A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, 347. Pág: 89–93.

Gupta, A.K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. **2005**, 26. Pág: 3995-4021.

Gyergyek, S.; Huskić, M.; Makovec, D.; Drofenik, M. Superparamagnetic nanocomposites of iron oxides in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by *in situ* polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2008**, 317. Pág: 49-55.

Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, 2000.

Herrera, A. P.; Barrera, C.; Rinaldi, C. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyl dextran. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18. Pág: 3650-3654.

Heydarzadeh, H.D.; Najafpour G.D. and Nazari-Moghaddam A.A. Catalyst-Free Conversion of Alkali Cellulose to Fine Carboxymethyl Cellulose at Mild Conditions. *World Appl. Sci. J.*, **2009**, 6(4). Pág: 564-569.

Hinestroza, J. P. Can nanotechnology be fashionable? *Material Today*. **2007**, 10. Pág: 56.

Jeong, J.-R.; Lee, S.-J.; Kim, J.-D.; Shin, S.-C. Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles Encapsulated With Poly(D,L Lactide-Co-Glycolide). *IEEE Transactions on Magnetics*. **2004**, 40. Pág: 3015-3017.

Jiménez, G.; Rodríguez, E.; Contreras, M.; Valbuena, A.; Colina, M. Obtención de Carboximetil Celulosa usando Lemna como Materia Prima. *Rev. Iberoamericana de Polímeros*. **2011**, 12(6).Pág: 334-341.

Juárez, C. A.; Rodríguez, P.; Rivera, R.; Rechy, M-A. Uso de fibras naturales de lechuguilla como refuerzo en concreto. *Ingenierías*, **2004**. VII, Pág: 8-19.

Kim, K.; Choi, W.; Hoffmann, M. R.; Yoon, H.-I.; Park, B.-K. Photoreductive dissolution of iron oxides trapped in ice and its environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* **2010**. 44. Pág: 4141-4148.

Krehula, S.; Popović, S.; Musić, S. Synthesis of acicular α -FeOOH particle at very high pH. *Materials Letters*. **2002**, 54. Pág: 108-113.

Kumar, A.; Ram, A. M. Efficient Synthesis of Hantzsch Esters and Polyhydroquinoline Derivatives in Aqueous Micelles. *Synlett*. **2008**, 6. Pág: 883–885.

Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A. Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem. Mater.* **2000**, 12. Pág: 2301-2305.

La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación en Obras Públicas). Ministerio de Fomento. España. <<http://es.scribd.com/doc/86917380/7/Adsorcion-y-desorcion>> [Consultado: mayo 20 de 2013].

Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **2008**, 108. Pág: 2064–2110.

Lin, X-M.; Samia, A.C.S. Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *J. Magnetism and Mag. Mat.* **2006**, 305. Pág: 100-109.

Liu, X.; Qiu, G.; Yan, A.; Wang, Z.; Li, X. Hydrothermal synthesis and characterization of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ uniform nanocrystallines. *Journal of Alloys and Compounds.* **2007**, 433. Pág: 216–220.

Lui, S.; Zhang, L.; Zhou, J.; Wu, R. Structure and Properties of Cellulose/Fe₂O₃ Nanocomposite Fibers Spun via an Effective Pathway. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112. Pág: 4538-4544.

M.C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, 104(1). Pág: 293-346.

Martínez-Castañón, G. A.; Niño-Martínez, N.; Martínez-Gutierrez, F.; Martínez-Mendoza, J. R.; Ruiz, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10. Pág: 1343-1348.

Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Guía Ambiental del Subsector Fiquero. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición. **2006**, Bogotá D.C. Pág: 7-11, 21-55.

Mohammadi, Z.; Cole, A.; Berkland, C. In Situ synthesis of iron oxide within polyvinylamine nanoparticle reactors. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113. Pág: 7652-7658.

Morán, J. Extracción de Celulosa y Obtención de Nanocelulosa a partir de Fibra de Sisal – Caracterización. 2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. *Asociación Argentina de Materiales.* **2008**. Pág: 1-6.

Oh, J. K.; Park, J. M. Iron Oxide-based Superparamagnetic Polymeric Nanomaterials: Design, Preparation, and Biomedical Application. *Progress in Polymer Science.* **2011**, 36. Pág: 168-189.

Oliveira, L.C.A.; Gonçaves, M.; Guerreiro, M.C.; Ramalho, T.C.; Fabris, J.D.; Pereira, M.C.; Sapag, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General.* **2007**, 316. Pág: 117–124

Philip, D. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Gold Nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **2008**, 71(1). Pág: 80-85.

Pinto, I. S. X.; Pacheco, P. H. V.V.; Coelho, J. V.; Lorençon, E.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; De Souza, P. P.; Krambrock, K. W. H.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, M. C. Nanostructure δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. *Applied Catalysis B: Environmental.* **2012**, 119-120, 175-182.

Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology.* **2001**, 77. Pág: 247-255.

Rusevova, K.; Kopinke, F.-D.; Georgi, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for a heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe (II)/Fe(III)ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 241– 242. Pág: 433– 440.

Salazar, R.; Brillas, E.; Sirés, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012**, 115-116. Pág: 107– 116.

Scheinost, A. C.; Schulze, D. G.; Schwertmann, U. Difusse Reflectance Spectra of Al Substituted Goethite: A Ligand Field Approach. *Clays and Clay Minerals*. **1999**, 47(2). Pág: 156-164.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman T.A. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill. Quinta edición, España, **2001**. Pág: 431-454.

Small, A. C.; Johnston, J. H. Novel hybrid materials magnetic nanoparticles and cellulose fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**, 331. Pág: 122-126.

Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Lima, D. Q.; Silva, C. L. T. and Oliveira, L. C. A. Brazilian Limonite for the Oxidation of Quinoline: High Activity after a Simple Magnetic Separation. *Energy Fuels*. **2009**, 23. Pág: 4426–4430.

Sugimoto, T.; Matijević, E. Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *J. of Colloid and Interface Science*. **1980**, 74-1. Pág: 227–243.

Tartaj, P.; Morales, M.; Veintemillas, S.; González, T.; Serna, C. Topical Review: The Preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36. Pág: R182-R197.

Torrent, J.; Barron, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. **2002**.

Toshima, N. Metal Nanoparticle Catalysts. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Second Edition-Six Volume, Chapter 179. CRC Press. **2008**, Pág: 2052-2063.

Travan, A.; Pelillo, C.; Donati, I.; Marsich, E. Benincasa, M.; Scarpa, T.; Semeraro, S.; Turco, G; Gennaro, R.; Paoletti, S. Non-cytotoxic Silver Nanoparticle-Polysaccharide Nanocomposites with Antimicrobial Activity. *Biomacromolecules*. **2009**, 10. Pág: 1429-1435.

Wang, X.D.R.G.; Mitchell, K. Prince, A.J. Atanacio, and R.A. Caruso. Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications. *Chemistry of Materials*. **2008**, 20(12). Pág: 3917-3926.

Wang, X.; Cui, X.; Zhang, L. Preparation and Characterization of Lignin-containing Nonafibrillar Cellulose. *Procedia Environmental Sciences*. **2012**, 16. Pág: 125-130.

Yang, Y. X.; Liu, M. L.; Zhu, H.; Chen, Y. R.; Mu, G. J.; Lui, X. N.; Jia, Y. Q. Preparation, characterization, magnetic property, and Mössbauer spectra of the β -FeOOH nanoparticles modified by nonionic surfactant. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. **2008**, 320. Pág: L132-L136.

ANEXO A. REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla 1. Reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación.

Reactivo	Pureza (%)	Fuente
FeCl ₃	99.9	Merck
FeCl ₂	99.9	Merck
NaOH	99.0	Carlo Erba
CH ₃ CH ₂ COOH	99.9	Merck
H ₂ O ₂	30.0	Carlo Erba
Azul de metileno	99.0	Carlo Erba
Índigo Carmín	99.9	Sigma Aldrich

Tabla 2. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación.

Equipo	Marca	Fuente
Baño de ultrasonido 40 KHz, 130 W	Bransonics	UIS
Generador de ultrasonido 20 kHz, 750 W	Autune Series	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamento de reflectancia difusa	Shimadzu modelo 2401 PC	UIS
Espectrofotómetro IR/ Celda ATR con cristal de diamante	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Espectrómetro de masas con cámara de ionización por electrospray	Bruker, modelo Amazon X	UIS
Difractómetro rayos X	Bruker modelo D8 ADVANCE y DISCOVER	UIS
Espectrometro de Fluorescencia de Rayos X	BRUKER modelo S8 TIGER	UIS
EDS	Sonda EDS APOLLO X	UIS
Microscopio de barrido de electrones	QUANTA FEG 650	UIS

ANEXO B. RESULTADOS ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Tabla 3. Resultados XRF Mezcla 1:1/NaOH

Elemento	Número Atómico	Concentración
C ₆ H ₁₀ O ₅	Matriz	98.70 %
Fe	26	0.79 %
Na	11	0.47 %
Ca	20	0.02 %
Si	14	0.01 %
Cl	17	82 ppm
S	16	76 ppm
Al	13	56 ppm
P	15	35 ppm
V	23	10 ppm
Cu	29	7 ppm
Zn	30	6 ppm
Ni	28	4 ppm

Tabla 4. Resultados XRF Mezcla 1:1/NaOH-US

Elemento	Número Atómico	Concentración
C ₆ H ₁₀ O ₅	Matriz	98.60 %
Fe	26	0.84 %
Na	11	0.51 %
Ca	20	0.02 %
Cl	17	79 ppm
S	16	71 ppm
Si	14	68 ppm
P	15	29 ppm
Al	13	27 ppm
K	19	20 ppm
Ti	22	17 ppm
Cu	29	6 ppm