

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTODEGRADATIVA DE COLORANTES
USANDO FIBRAS DE FIQUE RECUBIERTAS CON NANOCOMPOSITO
rGO@TiO₂**

**YEIMI LORENA BARAJAS RUEDA
MARTHA LIZETH PINZÓN MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTODEGRADATIVA DE COLORANTES
USANDO FIBRAS DE FIQUE RECUBIERTAS CON NANOCOMPOSITO
rGO@TiO₂**

**YEIMI LORENA BARAJAS RUEDA
MARTHA LIZETH PINZÓN MARTÍNEZ**

Trabajo de grado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico

Directora:

**LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA
Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología**

Codirector:

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Doctor en Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

Dedicatoria

Dedicado a:

Dios, por darme las fuerzas para continuar en este camino de carrera profesional, por ser el guía de mis pasos, por iluminarme y darme el conocimiento y la sabiduría para seguir adelante y afrontar cualquier obstáculo que se me atraviere.

Mis padres, Leonel Barajas y Omaira Rueda, por el apoyo brindado, el amor, el esfuerzo, la confianza que depositaron en mí para que pudiera ser una profesional, por ser mi motor para seguir adelante.

Mi hermano, Nilson Barajas, porque sin su ayuda y apoyo no hubiera sido posible este logro.

Familiares, amigos y compañeros, que a lo largo del pregrado estuvieron pendientes brindándome ayuda y acompañamiento.

Lorena Barajas Rueda

Dedicatoria

Dedicado:

A Dios por permitirme haber llegado hasta este momento tan importante en mi vida, por estar en cada paso que doy y por fortalecerme en los momentos difíciles.

A mis amados padres Luis Antonio y Martha Cecilia por creer siempre en mí, que con sus esfuerzos y amor lograron convertirme en lo que ahora soy. Ustedes fueron mi motor para alcanzar esta meta.

A mis queridos hermanos Luisa y José Luis por brindarme su amor y apoyo incondicional.

A Scott por darme su compañía y mis más gratas alegrías.

A todos aquellos familiares, amigos y compañeros de carrera que de una u otra forma me apoyaron durante este proceso.

Martha Lizeth Pinzón Martínez

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Luz Marina, por darnos la oportunidad de trabajar en este proyecto de investigación y dirigirnos con sus aportes, consejos y apoyo durante todo este tiempo.

Al profesor Enrique Mejía por ser un apoyo constante con sus sabios consejos, por la confianza brindada y su ayuda y colaboración permanente en la realización de este proyecto.

Al profesor German Díaz por ser una pieza clave para la iniciación de este proyecto, por sus asesorías y por la oportunidad de conocer un poco la industria del fique.

Al laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM por abrirnos sus puertas y dejarnos trabajar durante todo este tiempo y a sus integrantes en especial a Nelson Gutiérrez y al profesor Rafael Cabanzo.

Al CICAT y en especial a Wendy, por el apoyo que nos brindó.

Al Doctor Carlos Alberto Ríos Reyes encargado del SEM del Edificio de investigaciones de Guatimar por ayudarnos a realizar las pruebas de verificación del material en el proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA	20
1.1 MATERIALES Y REACTIVOS	20
1.2 MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE FIQUE CON EL NANOCOMPOSITO <i>rGO@TiO₂ PREPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS CRUDAS</i>	21
1.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTODEGRADATIVA	23
1.4 REÚSOS	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
2.1 MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE FIQUE CON EL NANOCOMPOSITO <i>rGO@TiO₂ PREPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS CRUDAS</i>	25
2.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTODEGRADATIVA	33
2.3 REÚSOS	39
3. CONCLUSIONES	41
4. RECOMENDACIONES	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la metodología empleada en el proyecto	20
Figura 2. a) Fibras de fique suministradas por COOHILADOS DEL FONCE; b) Fibras de fique después de la limpieza por ultrasonido; c) fibras de fique después del tratamiento catiónico.	26
Figura 3. Espectros FTIR a) Fibra cruda y b) Fibra tratada	27
Figura 4. Estructura molecular de la a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina respectivamente.....	27
Figura 5. a) Fibra con nanocomposito GO@TiO ₂ antes de la reducción, b) Fibra con nanocomposito rGO@TiO ₂	29
Figura 6. Micrografía SEM, rGO@TiO ₂ In situ a 500 nm.....	30
Figura 7. Micrografía SEM, rGO@TiO ₂ Mezcla a 500 nm.....	31
Figura 8. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO ₂ in situ.....	32
Figura 9. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO ₂ mezcla.....	33
Figura 10. Actividad fotodegradativa del nanocomposito rGO@TiO ₂ para el colorante a) Azul de metileno y b) Orange II	35
Figura 11. a) Actividad fotodegradativa del nanocomposito rGO@TiO ₂ para el colorante: a) Azul de metileno [10, 15 y 20 ppm], b) Orange II [5,10 y 15 ppm]. ...	38
Figura 12. Espectros para extraer el valor de Band Gap del: a) TiO ₂ , b) rGO y c) Fibra con nanocomposito mezcla rGO@TiO ₂	39
Figura 13. Reúsos de la fibra con nanocomposito rGO@TiO ₂ en el colorante Azul de Metileno	40
Figura 14. Reúsos de la fibra con nanocomposito rGO@TiO ₂ en el colorante Orange II	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentajes de adsorción y degradación de la fibra modificada con rGO@TiO ₂ mezcla en irradiación solar.	36
Tabla 2. Porcentajes de adsorción y degradación de la fibra modificada con rGO@TiO ₂ mezcla en ausencia de luz.	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Materiales, reactivos y equipos	53
ANEXO B. Curvas de calibración de colorantes	54
ANEXO C. Prueba de degradación fibra impregnada con rGO (Óxido de grafeno reducido) y TiO ₂ (Óxido de titanio)	55
ANEXO D. Seguimiento fotográfico de la actividad fotodegradativa de la fibra impregnada con nanocomposito rGO@TiO ₂	57
ANEXO E. Prueba de degradación fibra nanocomposito rGO@TiO ₂ vía síntesis in situ	58
ANEXO F. Cálculo de la relación másica del nanocomposito rGO@TiO ₂ vía in situ	59

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTODEGRADATIVA DE COLORANTES USANDO FIBRAS DE FIQUE RECUBIERTAS CON NANOCOMPOSITO rGO@TiO₂*

AUTORES: YEIMI LORENA BARAJAS RUEDA**
MARTHA LIZETH PINZÓN MARTÍNEZ.

PALABRAS CLAVE: rGO@TiO₂, fotocatalisis, colorantes, nanocomposito

DESCRIPCIÓN: Hoy en día, uno de los mayores precursores de contaminación en fuentes hídricas es debido a grupos de colorantes que se descargan sin un tratamiento adecuado. Se han implementado diversas tecnologías de tratamiento terciario y algunos procesos avanzados, pero debido a la alta complejidad en su estructura resulta difícil la remoción de estos contaminantes por completo.

Las investigaciones han centrado su atención en procesos de degradación fotocatalítica, ya que es posible reducir estos contaminantes hasta su mineralización completa, utilizando semiconductores como el TiO₂ que posee una naturaleza estable con baja toxicidad. Se han efectuado dopajes con el desarrollo de materiales híbridos a partir de nanocompositos caracterizados por ser amigables con el medio ambiente y por poseer mejoradas propiedades térmicas y mecánicas. Es por esto que el uso del óxido de grafeno desempeña un rol importante en estos procesos de degradación ya que con su reducción facilita una mayor atracción electrostática entre el catalizador y los compuestos orgánicos favoreciendo la destrucción molecular de los colorantes. A partir de esto el presente trabajo incluye un material de soporte para la síntesis de nanocomposito rGO@TiO₂ en la superficie de la fibra natural de fique la cual permite su recuperación para su posterior reutilización.

Para evaluar la capacidad de degradación del catalizador rGO@TiO₂/fique se utilizaron dos colorantes modelo: Azul de Metileno y Orange II, llevándose a cabo reacciones en condiciones de radiación solar y ausencia de luz. El seguimiento de la reacción se hizo por espectroscopia UV-Vis y los resultados evidenciaron que el nanocomposito degrada mejor al Azul de Metileno. Se evaluó la vida útil de los catalizadores mediante 5 reúsos, estimándose una pérdida de actividad fotodegradativa inferior al 20% en el último reuso siendo así un material atractivo para remediación ambiental.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología. Codirector: Enrique Mejía Ospino, Doctor en Ciencias Químicas

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE PHOTODEGRADATING CAPACITY OF DYEERS USING FIBERS TO BE COATED WITH rGO@TiO₂ NANOCOMPOSITE*.

AUTHORS: YEIMI LORENA BARAJAS RUEDA**
MARTHA LIZETH PINZÓN MARTÍNEZ

KEY WORDS: rGO@TiO₂, photocatalysis, dyes, nanocomposite

DESCRIPTION: Today, one of the major precursors of contamination in water sources is due to groups of dyes that are discharged without proper treatment. Several technologies of tertiary treatment and some advanced processes have been implemented, but due to the high complexity in its structure, it is difficult to remove these contaminants completely.

The investigations have focused their attention on photocatalytic degradation processes, since it is possible to reduce these contaminants until their complete mineralization, using semiconductors such as TiO₂, which has a stable nature with low toxicity. Doping has been carried out with the development of hybrid materials from nanocomposites characterized by being friendly to the environment and having improved thermal and mechanical properties. This is why the use of graphene oxide plays an important role in these degradation processes since with its reduction it facilitates a greater electrostatic attraction between the catalyst and the organic compounds favoring the molecular destruction of the dyes. From this the present work includes a support material for the nanocomposite synthesis rGO @ TiO₂ on the surface of the natural fiber of fique which allows its recovery for its later reuse.

To evaluate the degradation capacity of the rGO @ TiO₂ / fique catalyst, two model dyes were used: Methylene blue and Orange II, reactions being carried out under conditions of solar radiation and absence of light. The monitoring of the reaction was done by UV-Vis spectroscopy and the results showed that the nanocomposite degrades better to Methylene Blue. The useful life of the catalysts was evaluated by means of 5 reuses, estimating a loss of photodegradative activity of less than 20% in the last reuse, thus being an attractive material for environmental remediation.

* Degree Project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD in Electrochemistry, Science and Technology. Co-director: Enrique Mejía Ospino, Doctor of Chemical Sciences

INTRODUCCIÓN

El agua ha estado siempre presente en todas las actividades del hombre, como protagonista de su desarrollo y hasta condicionando su propia supervivencia [1]. Su contaminación es uno de los mayores problemas que enfrentamos en la actualidad, y continúa en incremento, causando alteraciones graves en el medio que llegan en algunos casos a atentar contra el equilibrio biológico del planeta [2,3]. A pesar de la diversidad de factores que contribuyen a la contaminación del agua, los efluentes de colorantes orgánicos de las industrias textiles, de teñido y otros procesos industriales que utilizan tintes, son uno de los mayores grupos de contaminantes que se descargan en el entorno local sin un tratamiento adecuado [4].

Las aguas residuales de la industria textil se caracterizan por una compleja mezcla de contaminantes químicos, una elevada cantidad de sólidos suspendidos y sales disueltas, altos valores de temperatura y valores de pH muy variable [5]. Investigaciones previas han establecido que alrededor de 700.000 toneladas de tintes y colorantes son producidas cada año en todo el mundo de los cuales del 10 al 15% son desechados directamente a los efluentes sin ningún tipo de tratamiento [6]. Esta compleja mezcla de contaminantes presentes en las aguas de estas industrias y sus altas concentraciones ha dificultado su tratamiento por procesos biológicos o fisicoquímicos convencionales. Para hacer posible su degradación en los cuerpos de agua se han implementado diversas tecnologías de tratamiento terciario (nanofiltración, microfiltración, electrocoagulación) y algunos procesos avanzados (H_2O_2 /UV y fotocátalisis heterogénea y homogénea). Pero, debido a que generalmente las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad presentan una compleja red estructural y una alta densidad de grupos funcionales, lo que hace que experimenten velocidades paulatinas de descomposición haciendo que la mayoría de métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no

sean útiles en la remoción de estos compuestos, representando un escenario complejo para la eliminación completa en los efluentes [7,8].

Asimismo, algunos métodos de oxidación introducen nuevos contaminantes o requiere mucho tiempo para la degradación como sucede cuando se utiliza permanganato de potasio o cloro, los cuales provocan la formación de compuestos organoclorados, como los halometanos que resultan más perjudiciales que los compuestos originales [9].

En busca de una solución a esta problemática, en los últimos años, las investigaciones en esta área han centrado su atención en los procesos de degradación fotocatalítica, convirtiéndose en la principal alternativa en el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes [9,10]. La formación de agentes altamente oxidantes (OH^\cdot y O_2^\cdot) por la reducción del O_2 y oxidación del H_2O , son los responsables de reaccionar rápidamente y de forma no selectiva con las especies poluentes. A partir de estos procesos, estos contaminantes son reducidos hasta su mineralización completa, es decir, a CO_2 , agua e iones inorgánicos [11].

Generalmente, esta clase de tecnologías implican la utilización de materiales semiconductores de naturaleza estable, con baja toxicidad, resistentes a la corrosión química y con excelentes propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas, como es el TiO_2 [11]. No obstante, a pesar de la alta eficiencia de este compuesto posee algunas limitaciones relacionadas con el escaso margen de absorción de energía del espectro solar y la rápida recombinación del par electrón-hueco. Por lo que, diferentes estudios se han enfocado en la mejora de la fotoactividad de TiO_2 , proponiendo la modificación de su estructura electrónica a través del dopaje con partículas metálicas como Ag, Pt, Cu, Pd, Zn, [12, 13, 14]. Otra forma de modificación se da en la búsqueda de avances en el campo de tecnologías verdes que ha resultado en el desarrollo de materiales híbridos a partir de nanocompositos, los cuales son de alto rendimiento hechos a partir de fuentes

naturales [15]. Dentro del grupo de los biocompositos se destacan los nanocompositos, en los que una de las fases tiene dimensiones en el rango nanométrico. En los biocompositos una de las fases constituyentes es un polímero natural, por lo que el uso de fibras naturales en estos materiales se ha incrementado debido a su bajo costo, su habilidad para ser reciclados y el hecho de que pueden competir muy bien, en términos de funcionalidad, con las fibras sintéticas [16]. Estos materiales se destacan por sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas y aislantes, aún con un contenido muy bajo de la fase nano. La unión de nano y biocompositos lleva al desarrollo de nuevos materiales llamados bionanocompositos, caracterizado por ser amigable con el medio ambiente y por poseer mejoradas propiedades térmicas, mecánicas y aislantes [17].

Recientemente, en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander, se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de un nanocomposito de rGO@TiO₂ aplicado a la degradación de colorantes aniónicos y catiónicos, encontrando que la actividad fotodegradativa en ambos colorantes, se debió esencialmente al papel desempeñado por el rGO en el proceso. Lo anterior se atribuyó a que a través de la reducción de GO, se eliminaron sustancialmente de la superficie del catalizador, los grupos funcionales que contenían oxígeno, dando lugar a un aumento de las interacciones entre los enlaces π - π , que a su vez facilitaron el establecimiento de una mayor atracción electrostática entre el catalizador y los compuestos orgánicos, favoreciendo notablemente la destrucción molecular de los colorantes [18]. Estos resultados, dieron paso a centrar la atención en incluir un material de soporte para el nanocomposito, que permitiera su recuperación para su posterior reutilización.

La síntesis de nanomateriales en superficies de fibras naturales, para crear bionanocompuestos genuinos, permite una mejor estabilización, control de tamaño y dispersión de las nanopartículas en contraste con compuestos nanorellenos [19].

CHACÓN, M et al en el 2013 demostraron que las fibras de fique naturales pueden utilizarse con éxito como soporte para la síntesis de MnO_2 nanoestructurado para producir un bionanocompuesto genuino. La alta densidad de electrones en la superficie de las fibras de fique permitió la deposición y estabilización de nanoestructuras de dióxido de manganeso. Además, el biocompuesto se utilizó con éxito para la degradación del carmín de índigo, con una eficacia máxima del 98,80% después de tan solo 5 minutos de contacto, mediante vías oxidativas y de escisión en anillo. [18, 19].

De acuerdo con lo anterior, la combinación de fibras celulósicas complejas con óxidos de metales de transición de tamaño nanométrico podría proporcionar materiales biodegradables, para potenciales aplicaciones medioambientales [20]. Por lo cual, para esta investigación se seleccionó la fibra de fique como soporte del nanocomposito rGO@TiO_2 , por ser una fibra natural de considerable dureza, resistencia, durabilidad y elasticidad siendo estas propiedades ideales tanto para el soporte como para la posterior recuperación y reutilización del fotocatalizador.

Aunque la síntesis *in situ* y por inmersión de nanocompositos sobre fibras naturales blandas como el algodón, la seda y la lana es un proceso relativamente sencillo, previamente reportado en la literatura [21, 22, 23], a la fecha existen muy pocos reportes sobre estas síntesis utilizando como matriz fibras celulósicas duras como el fique. Los bionanocompositos a base de fibras duras pueden perfectamente ser usados bajo condiciones extremas de temperatura, humedad y presión sin que se afecte su funcionalidad, a diferencia de los bionanocompositos hechos de fibras blandas, cuyos usos tiene sus limitantes debido a su menor resistencia mecánica y química [24, 25].

En relación con lo anteriormente descrito, el presente trabajo de investigación busca evaluar el grado de fotodegradación de colorantes mediante un nanocomposito de óxido de grafeno reducido y dióxido de titanio (rGO@TiO_2) soportado sobre fibras

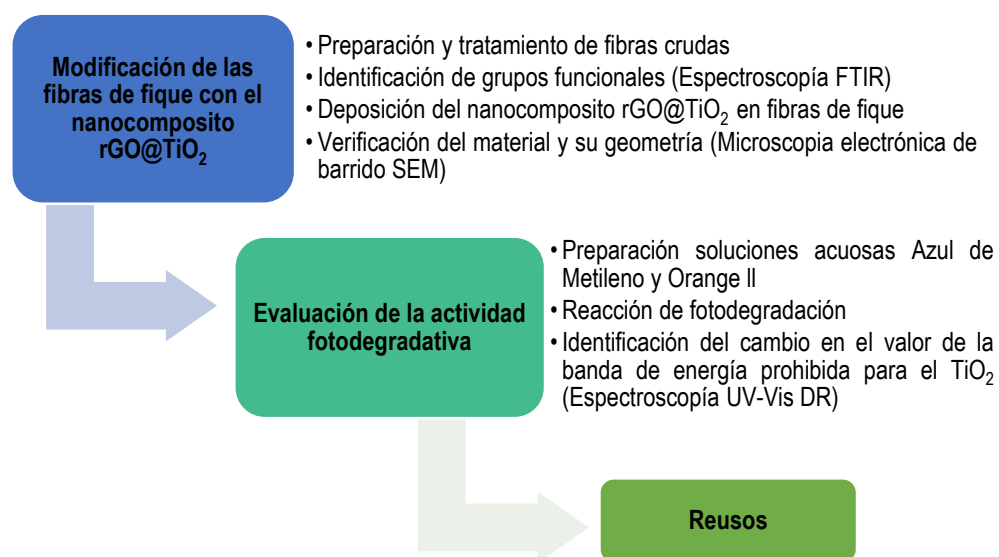
de fique. Esto, se logrará a partir de la ejecución de los siguientes objetivos específicos:

- Modificar las fibras de fique con el nanocomposito (rGO@TiO₂).
- Evaluar la actividad fotodegradativa utilizando un colorante catiónico y aniónico modelo.
- Evaluar la cantidad de reúsos de las fibras de fique modificadas con el nanocomposito (rGO@TiO₂) para degradar los colorantes.

1. METODOLOGÍA

La metodología empleada para llevar a cabo la evaluación de la capacidad fotodegradativa de colorantes usando fibras de fique recubiertas con nanocomposito rGO@TiO₂, se dividió principalmente en 3 etapas, las cuales se presentan en la Figura 1.

Figura 1. Esquema de la metodología empleada en el proyecto



1.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Las fibras de fique fueron suministradas por Coohilados del Fonce Ltda., Cooperativa ubicada en el municipio de San Gil, productora de todo tipo de productos en fibra natural “fique”. Tanto los reactivos utilizados como los equipos

durante el proyecto se listan en (ver **ANEXO A**) especificando su respectivo % de pureza, marca y fuente.

1.2 MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE FIQUE CON EL NANOCOMPOSITO rGO@TiO₂ PREPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS CRUDAS

Inicialmente las fibras de fique se cortaron a una longitud deseada (14 cm) con el fin de que fueran más prácticas y de fácil manejo al momento de evaluar la actividad fotodegradativa. Además, se limpiaron por medio de ultrasonido de 20 Hz y 750 W con agua desionizada durante 60 minutos para eliminar los residuos vegetales residuales que contenían. Posteriormente las fibras fueron sometidas a secado en una estufa a 60°C durante 12 horas. La segunda etapa consistió en tratar de modificar el ambiente electrostático de la celulosa de las fibras de fique, como ha sido reportado por Wang en 2010 [26]. Se comenzó por sumergir las fibras de fique limpias en una solución acuosa de HCl 6% en peso durante 3 horas, luego estas fibras se lavaron y se sumergieron nuevamente en una solución acuosa de NaOH 6% en peso por otras 3 horas, se lavaron y fueron secadas a 60°C durante 12 horas.

Identificación de los grupos funcionales mediante Espectroscopia FTIR: con el objetivo de caracterizar la presencia de los principales grupos funcionales asociados a la hemicelulosa y a la lignina en la fibra de fique cruda y los efectos por el pretratamiento anteriormente mencionado, se realizaron medidas en el Spectrometer Thermo Scientific Nicolet iS 50 FT-IR, ubicado en el Laboratorio CICAT del PTG, con un rango espectral de 400 a 3800 cm⁻¹, equipado con una fuente Dual Source Polar: Polaris Long-life IR con resolución espectral.

Deposición del nanocomposito rGO@TiO₂ en fibras de fique: el nanocomposito rGO@TiO₂ fue proporcionado por el laboratorio de espectroscopía atómica y molecular LEAM el cual tuvo una preparación previa y posterior anclaje a las fibras por reducción química. Se preparó una mezcla con una relación de 3:1 (TiO₂:GO) utilizando 507 mg de nanopartículas comerciales de TiO₂ en fase anatasa y tamaño de 18 nm con 169 mg de GO (óxido de grafeno) a una concentración de 6,76 mg/ml. Para llevar a cabo la deposición del nanocomposito a la fibra de fique se realizó impregnación por inmersión tres veces durante 15 minutos, posteriormente se realizó la reducción química del GO sumergiéndose las fibras en cloruro de calcio 1% y borohidruro de sodio 200 mg durante 10 minutos, finalmente se lavaron y se secaron a 80°C por 1 hora.

Por otra parte, se llevó a cabo un proceso *in situ* formación y anclaje del nanocomposito rGO@TiO₂ a las fibras de fique, proporcionado igualmente por el laboratorio de espectroscopía atómica y molecular LEAM, esto con el fin de determinar cuál ruta de síntesis es ideal para obtener un nanocomposito con una buena actividad fotodegradativa.

Verificación del material y su geometría (Microscopía electrónica de barrido SEM): esta técnica de análisis microscópico nos permite verificar la formación del material en la superficie de la fibra y su geometría. Se utilizó un microscopio marca CUANTA FEG 650 integrado con el software Genesis Imaging/Mappin versión 6,37 para facilitar su manejo. Además, con este mismo equipo se realizó la espectroscopía de energía dispersa (EDS) para un análisis elemental de la muestra, empleando el software EDAX.TSL Advance Microanalysis Solutions con licencia, ubicado en el Laboratorio de Microscopía del PTG (Parque Tecnológico de Guatiguará).

1.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTODEGRADATIVA

Preparación soluciones acuosas Azul de Metileno y Orange II: las soluciones se prepararon a concentraciones mínimas de 10 ppm \pm 1,0; estos valores de concentración fueron establecidos en la Resolución N° 0631 de 7 de Marzo de 2015 expedida por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible en donde establece que: “Los valores límites máximos permisibles de concentraciones de iones sulfuro (S^{2-}) sobre cuerpos de aguas superficiales y sistemas de alcantarillado público en la fabricación de productos textiles y de artículos de piel, industrias con el mayor uso de colorantes, son de 1 y 3 [mg/L] respectivamente” [27]. También se realizaron reacciones con soluciones variando las concentraciones de cada colorante, en el caso del Azul de metileno de (10, 15 y 20 mg/L) y para el Orange II de (5, 10 y 15 mg/L) con el objetivo de verificar si la fibra con nanocomposito rGO@TiO₂ presenta una disminución en su capacidad fotodegradativa a concentraciones mayores.

Reacción de fotodegradación: se llevaron a cabo reacciones bajo tres diferentes condiciones: radiación solar, oscuridad y un blanco de la fibra solo con el pretratamiento, bajo la relación (3:1) del nanocomposito rGO@TiO₂ impregnado en la fibra de fique (mezcla) e *in situ*. Para el seguimiento de la radiación solar y el blanco, la medición se llevó a cabo en la terraza del edificio de investigación en el parque tecnológico de Guatiguará, para que en lo posible recibiera la mayor intensidad solar. A diferencia de la reacción de oscuridad, en la que los reactores se cubrieron con cinta negra aislante y se guardaron en un espacio donde la exposición a cualquier fuente de luz fuera la mínima posible. El seguimiento por Espectroscopía UV-Vis a través del tiempo se realizó en el equipo UV-2600 120 V ubicado en el Laboratorio de Espectroscopía del PTG. Mediante este equipo se realizó el seguimiento de la longitud de onda de (λ = 664 nm para Azul de metileno) y (λ = 485 nm para Orange II) y mediante curvas de calibración (Ver **ANEXO B**) se obtuvo el seguimiento de la concentración a medida que la reacción de degradación

tenía lugar. Para el montaje y seguimiento de la reacción de ambas soluciones de colorantes, se extrajeron volúmenes de 3 ml de las soluciones con jeringas de 5 ml en intervalos de tiempo de 15 minutos y una vez realizada la medición este era devuelto al reactor con el fin de no variar el volumen de la reacción.

Identificación del cambio en el valor de la banda de energía prohibida para el TiO₂ (Espectroscopía UV-Vis DR): para conocer las transiciones electrónicas en la banda prohibida para el TiO₂ presente en el nanocomposito rGO@TiO₂ se utilizó una lámpara hologena que cubre el rango de longitud de onda de 250 hasta 1000 nm, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia del PTG.

1.4 REÚSOS

Con la finalidad de estimar la vida útil y capacidad de fotodegradación de las fibras impregnadas con nanocomposito, estas fueron sometidas a reúsos con cada colorante respectivamente. Una vez terminado cada reúso, las fibras se lavaban con metanol en agitación y finalmente se secaban a temperatura ambiente.

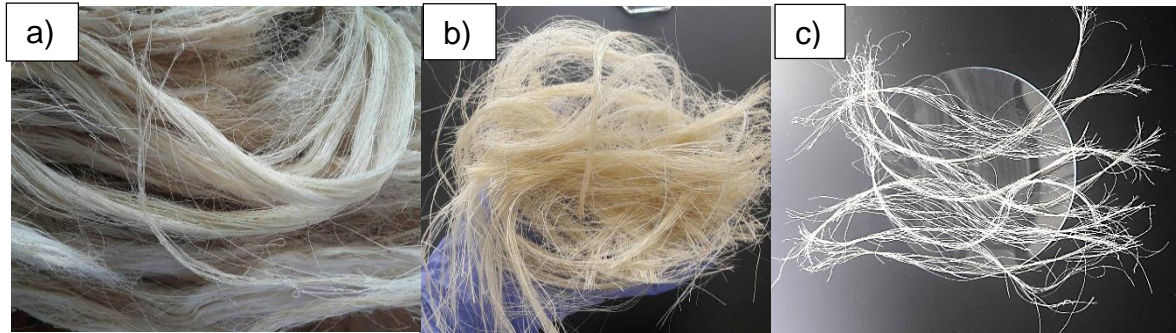
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados y el respectivo análisis de las diferentes etapas realizadas durante el procedimiento de evaluación de la capacidad fotodegradativa de colorantes utilizando las fibras de fique recubiertas con nanocomposito rGO@TiO₂, y la determinación de la vida útil de las fibras empleadas.

2.1 MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE FIQUE CON EL NANOCOMPOSITO rGO@TiO₂ *PREPARACIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS CRUDAS*

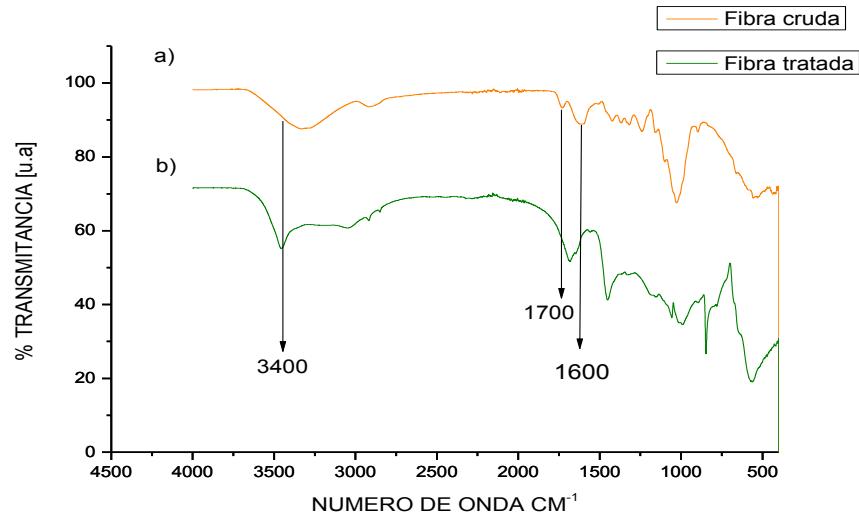
Para maximizar el anclaje del nanocomposito rGO@TiO₂ sobre la fibra de fique, se acondicionaron las fibras con la metodología ya especificada. En la Figura 2(a) se muestran las fibras crudas suministradas por COOHILADOS DEL FONCE Ltda., sin ningún tipo de tratamiento. Así mismo, en la Figura 2(b y c) se muestran nuevamente las mismas fibras posteriormente a su limpieza por ultrasonido y tratamiento catiónico respectivamente. En estas, al finalizar cada uno de los tratamientos se pudo observar una apariencia irregular, una textura más homogénea y al momento de su manipulación una mayor facilidad de manejo, esto muy posiblemente por la eliminación de componentes de la fibra como la hemicelulosa y la lignina.

Figura 2. a) Fibras de fique suministradas por COOHILADOS DEL FONCE; b) Fibras de fique después de la limpieza por ultrasonido; c) fibras de fique después del tratamiento catiónico.



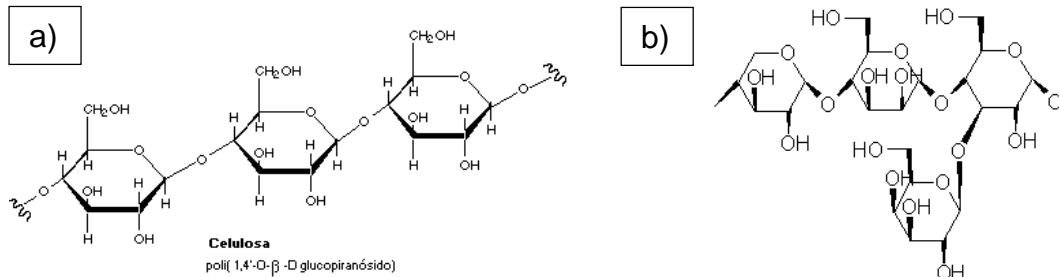
Identificación de los grupos funcionales mediante Espectroscopia FTIR: los resultados derivados de la identificación de los grupos funcionales mediante FTIR de las fibras de fique cruda y tratada, se muestran en la Figura 3. Partiendo de que en principio las fibras de fique están compuestas básicamente por celulosa, hemicelulosa y lignina, experimentalmente se determinó la presencia de estos compuestos en las fibras crudas como se observa en la Figura 3.a. Las regiones del espectro IR donde se encuentran las señales pertenecientes a los grupos funcionales de la celulosa se localizan en 3400 , 2800 , 1650 y 1250 cm^{-1} . Así mismo, las de la hemicelulosa en 1600 cm^{-1} y las de la lignina entre 1500 y 1800 cm^{-1} [28,29]. Al contrastar el espectro resultante de la fibra cruda y la tratada, se observó la desaparición de la banda en el rango de 1500 y 1600 cm^{-1} , la cual corresponde a las vibraciones de la estructura de anillos aromáticos siendo éstos los principales componentes estructurales de la lignina (ver Figura 4.c) después del tratamiento catiónico. Asimismo, entre el rango de 1700 y 1800 cm^{-1} se observó desaparición de picos, lo cual se asoció al estiramiento en tensión de los enlaces carbonilo -C=O los cuales se asocian a uniones de tipo éster que usualmente se presentan en la estructura de la hemicelulosa (ver Figura 4.b). [30].

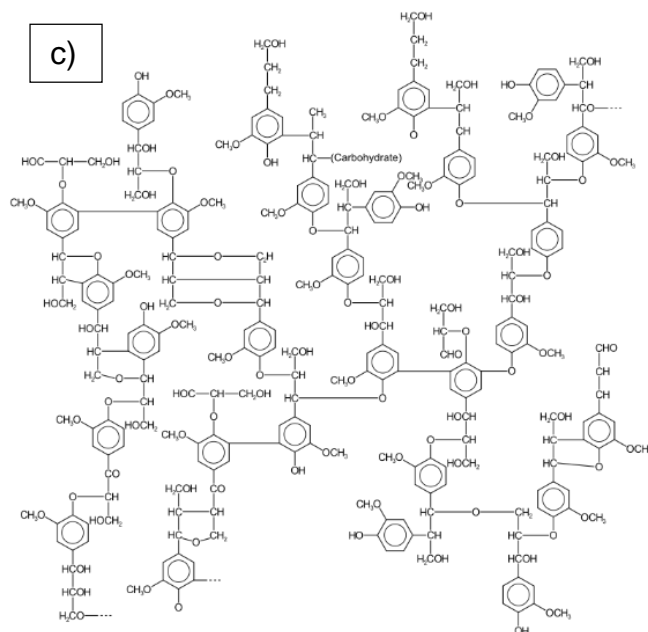
Figura 3. Espectros FTIR a) Fibra cruda y b) Fibra tratada



De forma general, esta técnica de caracterización permitió determinar que las fibras después del tratamiento están constituidas principalmente por celulosa, lo cual proporciona un ambiente químicamente más adecuado para el anclaje del nanocomposito sobre estas fibras, ya que la celulosa tiene más grupos hidroxilo que propician una mejor interacción con el nanocomposito.

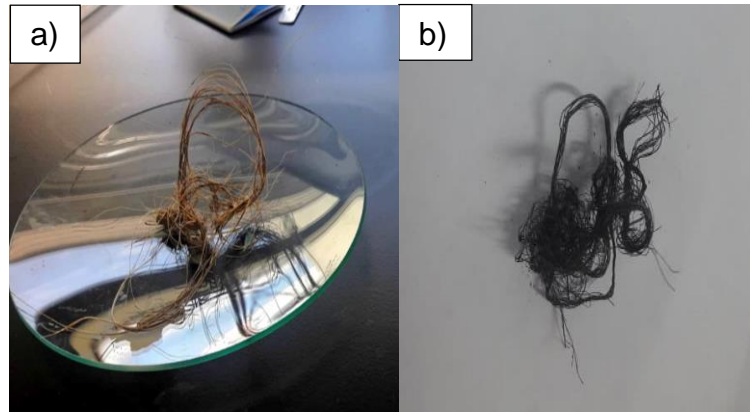
Figura 4. Estructura molecular de la a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina respectivamente.





Deposición del nanocomposito rGO@TiO₂ en fibras de fique: Finalizado el pretratamiento de las fibras de fique y el proceso de impregnación por inmersión de la mezcla de origen mecánico de nanocomposito GO@TiO₂, se logró observar un cambio de coloración en la superficie de la fibra, tal como se muestra en la Figura 5(a y b). De igual forma, durante el procedimiento posterior a la reducción del GO, pasando de un color beige a un tono más oscuro. Lo anterior se atribuye, a la reducción que sufre el óxido de grafeno, lo cual hizo posible la eliminación de la mayoría de grupos funcionales oxigenados de este. Por tanto, este cambio en la tonalidad hacia un color más oscuro está ligado a la recuperación de la estructura gráfica del material. En este punto se hace necesario destacar, que la principal razón por las que se efectuó la reducción fue para minimizar el carácter hidrofílico del nanocomposito, evitando de esta manera la redispersión del mismo en un medio acuoso y así mismo, maximizando el anclaje del nanocomposito a las fibras de fique.

Figura 5. a) Fibra con nanocomposito GO@TiO₂ antes de la reducción, b) Fibra con nanocomposito rGO@TiO₂.

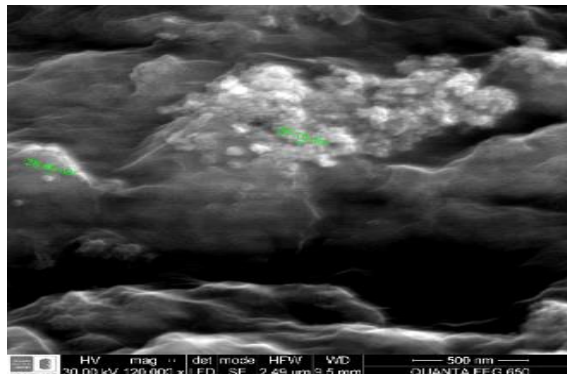


Verificación del material y su geometría (Microscopía electrónica de barrido SEM): Culminado el proceso de deposición del nanocomposito rGO@TiO₂ en las fibras de fique, empleando dos diferentes metodologías: *in situ* y de inmersión, se recurrió a la microscopía de barrido (SEM) para verificar la formación del mismo en la superficie de la fibra y su geometría. En la Figura 6 se puede observar que existen zonas de la fibra con una menor aglomeración del material cuando su proceso de síntesis es *in situ*.

Evidentemente, una de las desventajas de la metodología *in situ*, es que debido a que el rGO@TiO₂ se forma sobre la fibra al inicio de la reducción, la cantidad de rGO@TiO₂ que se alcanza a anclar es menor comparada con la de inmersión (mezcla). Lo anterior se explica debido a que en la inmersión se repite el ciclo las veces que sea necesario para obtener una fibra con una cantidad considerable de nanocomposito, lo cual no sucede *in situ*. Con base en esto, se podría pensar en repetir cíclicamente el procedimiento *in situ* para incrementar la cantidad de rGO@TiO₂ sobre la fibra; pero esto implicaría tanto un uso excesivo de reactivos, como grandes periodos de tiempo, debido a la extensa duración que implica esta metodología (12 horas) al compararla con la de inmersión (6 horas); lo cual se debe

A partir de los espectros presentados en las Figura 8 y Figura 9, se pudo determinar el porcentaje de los elementos presentes en la muestras de nanocomposito rGO@TiO₂; los cuales corresponden a: titanio y carbono. Para el nanocomposito *in situ* se encontró una relación másica cercana a 1:1 y para el obtenido por mezcla una relación ligeramente mayor de 2:1. Esta desigualdad de proporciones, revela que las metodologías empleadas permiten obtener materiales con diferentes estequiometrias, lo cual se atribuye a que el rendimiento es diferente en gran medida, permitiendo esto que se afecten sus propiedades fotocatalíticas y sea más difícil la comparación entre ellas. En este punto, se hace necesario mencionar, que las proporciones iniciales entre Ti y GO fueron las mismas para las dos metodologías, a fin de garantizar las proporciones iniciales y de esta manera poder hacer la comparación de proporciones másicas finales mencionada anteriormente.

Figura 7. Micrografía SEM, rGO@TiO₂ Mezcla a 500 nm.

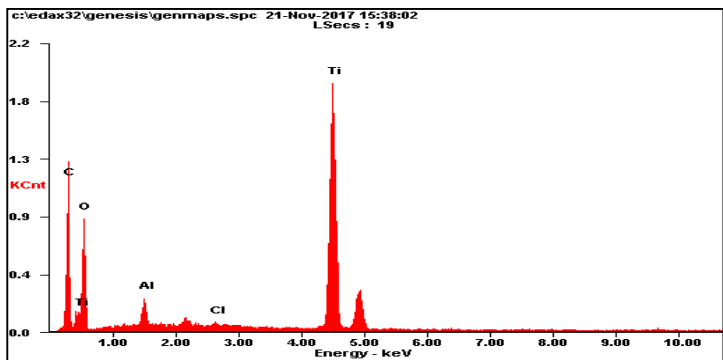


Se logró determinar que la metodología para la obtención del rGO@TiO₂ mediante la mezcla de nanopartículas TiO₂, sintetizadas previamente con GO y su posterior reducción, tiene una mayor ventaja sobre la metodología *in situ*, en cuanto al aprovechamiento de casi la totalidad de esta mezcla, precisamente porque la reducción se hace posterior a la inmersión. Gracias a esto se pueden intercalar

inmersiones y reducciones consecutivas y así tener una fibra de fique recubierta con la cantidad de rGO@TiO₂ deseado. A pesar de que los antecedentes muestran mejores resultados para el nanocomposito obtenido *in situ* [18], es importante notar que en la presente investigación se emplearon nanoparticulas (18 nm) de TiO₂ en lugar de dióxido de titanio de tamaño de partícula micrométrica.

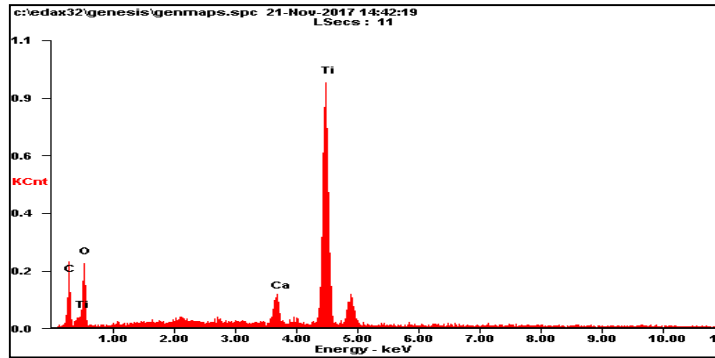
Por otro lado, a partir de los resultados del microanálisis elemental EDS los cuales se observan en la Figura 8, se revela la presencia de Cl y Ca en las muestras de nanocomposito, lo cual es inusual. La presencia de estos elementos, probablemente se deba a remanentes de los reactivos empleados en los procesos de síntesis, lo cual está directamente relacionado con la naturaleza iónica del CaCl₂ y HCl. Su naturaleza hace que presenten afinidad con el nanocomposito rGO@TiO₂, dificultando su eliminación durante la realización de los lavados.

Figura 8. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO₂ in situ



Elemento	Wt%	At%
CK	31,83	46,74
OK	37,46	41,29
AlK	02,19	01,43
ClK	00,28	00,14
TiK	28,24	10,40
Matrix	Correction	ZAF

Figura 9. Microanálisis elemental EDS de rGO@TiO₂ mezcla



Elemento	Wt%	At%
CK	17,91	31,31
OK	37,08	48,66
CaK	03,59	01,88
TiK	41,42	18,15
Matrix	Correction	ZAF

2.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTODEGRADATIVA

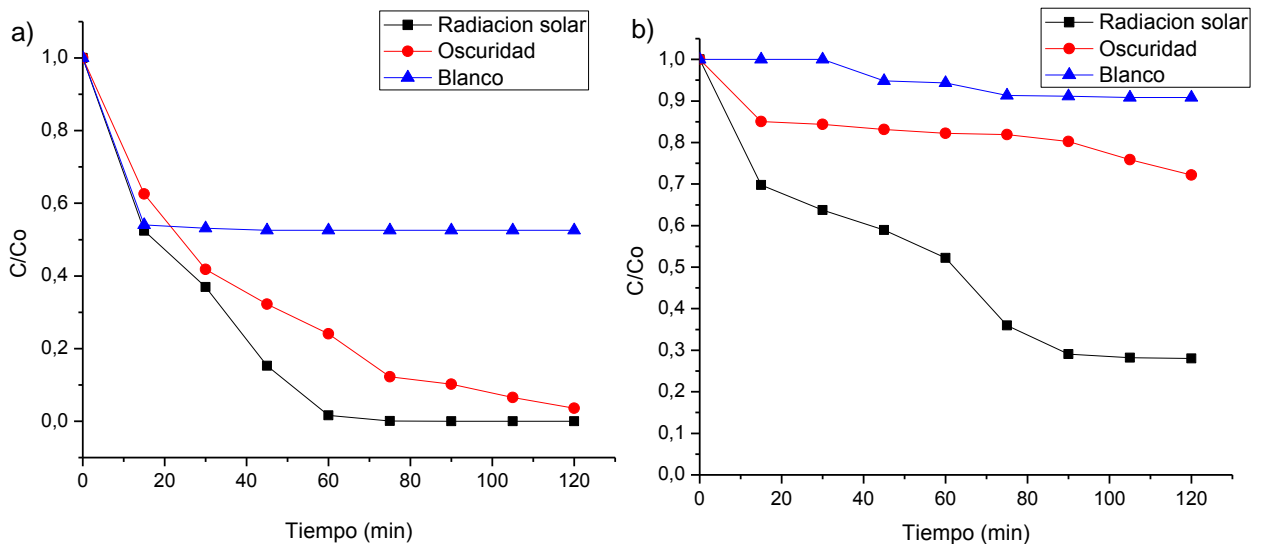
Reacción de fotodegradación: en la Figura 10 se presenta la actividad fotodegradativa con los dos colorantes a) Azul de Metileno y b) Orange II, empleando el nanocomposito hecho mediante mezcla mecánica, debido a que como se mencionó en el apartado anterior, este presentó una mayor proporción de TiO₂ comparado con el *in situ*. En esta figura se presenta los resultados cuando se usó un blanco que consistió en fibra cationizada sin nanocomposito exponiéndose el sistema a radiación solar durante las dos horas de medición, en la segunda se empleó fibra recubierta con rGO@TiO₂ siendo esta también expuesta a radiación solar y en la tercera se utilizó material de forma similar a la anterior, con la diferencia de que este montaje se mantuvo aislado de la luz. El objetivo de esto fue determinar qué proporción de colorante fue adsorbido por la fibra únicamente, que parte fue adsorbido por el nanocomposito y cuanto fue degradado. En esta, se puede apreciar como en el experimento donde se empleó la luz solar se observó una disminución de la concentración en función del tiempo más marcada comparada con el experimento hecho en la oscuridad, en la cual también se visualizó disminución de la concentración, debido a que la ausencia de luz no es completa y a la capacidad

de adsorción del rGO. La diferencia respecto al blanco es mucho mayor, pues en este último únicamente se presenta adsorción, representada en el comportamiento asintótico producido por la saturación de las fibras.

En el grafico 10 (a y b) se observa para el blanco una adsorción inicial en los primeros 15 min bastante marcada, pero a partir de este tiempo se evidencia la estabilización lo cual es producto de una posible saturación de colorante en la fibra. En oscuridad se observa una disminución en la concentración más marcada, esto está asociado a una de las propiedades del óxido de grafeno, teniendo este una alta capacidad de adsorción de especies moleculares gracias a su afinidad electrostática producida por los grupos funcionales oxigenados aún presentes después de la reducción y anclaje del nanocomposito. Si se compara la curva del experimento empleando Azul de Metileno (figura 10a) el cual fue aislado de la luz, con el que se mantuvo expuesto a la luz solar se observa una similitud en la tendencia, pero cabe señalar que, durante las dos horas de medición, el expuesto a la luz presentó menores valores de concentración respecto al resguardado en la oscuridad.

Lo anterior evidencia la actividad fotocatalítica del nanocomposito debido a una mayor disminución de la concentración en presencia de la luz y además deja ver su capacidad para adsorber colorantes catiónicos como lo es el Azul de Metileno. También es importante mencionar que en el montaje que se aisló de la luz no se pudo garantizar oscuridad completa, debido a que era necesaria la medición de la absorbancia cada 15 minutos, permitiendo exposición intermitente a la luz posibilitando esto la fotodegradación de una parte del colorante esto se ve reflejado en datos de la *Tabla 2*.

Figura 10. Actividad fotodegradativa del nanocomposito rGO@TiO₂ para el colorante a) Azul de metileno y b) Orange II



En las mediciones Orange II (figura 10.b) se observó una disminución menos marcada de la concentración tanto para el blanco de solo fibra como para los nanocompositos expuestos y aislados de la luz, comparado con los del Azul de Metileno. Esto se debió principalmente a la naturaleza aniónica del colorante y por tanto a su poca afinidad con el nanocomposito, por su baja interacción electrostática. A pesar de lo mencionado anteriormente, en la curva que corresponde al nanocomposito que se mantuvo expuesto al sol, la concentración de la solución de colorante disminuyó significativamente respecto a la que corresponde al montaje aislado de la luz. Esto evidencia el desarrollo de procesos fotodegradativos para este montaje.

Las fibras modificadas luego de la reacción bajo irradiación solar y en ausencia de luz fueron sometidas a una prueba de desorción con metanol con el fin de conocer el grado de adsorción y degradación presentes en estas. En la siguiente tabla se

registran los porcentajes asociados a degradación y adsorción, calculados a partir de los resultados obtenidos y con ayuda de las curvas de calibración.

Tabla 1. Porcentajes de adsorción y degradación de la fibra modificada con rGO@TiO₂ mezcla en irradiación solar.

	Azul de Metileno	Orange II
Concentración inicial [ppm]	10	10
Concentración final [ppm]	0,009	0,2801
% Degradación	83,41	74,57
% Adsorción	16,59	25,43

Tabla 2. Porcentajes de adsorción y degradación de la fibra modificada con rGO@TiO₂ mezcla en ausencia de luz.

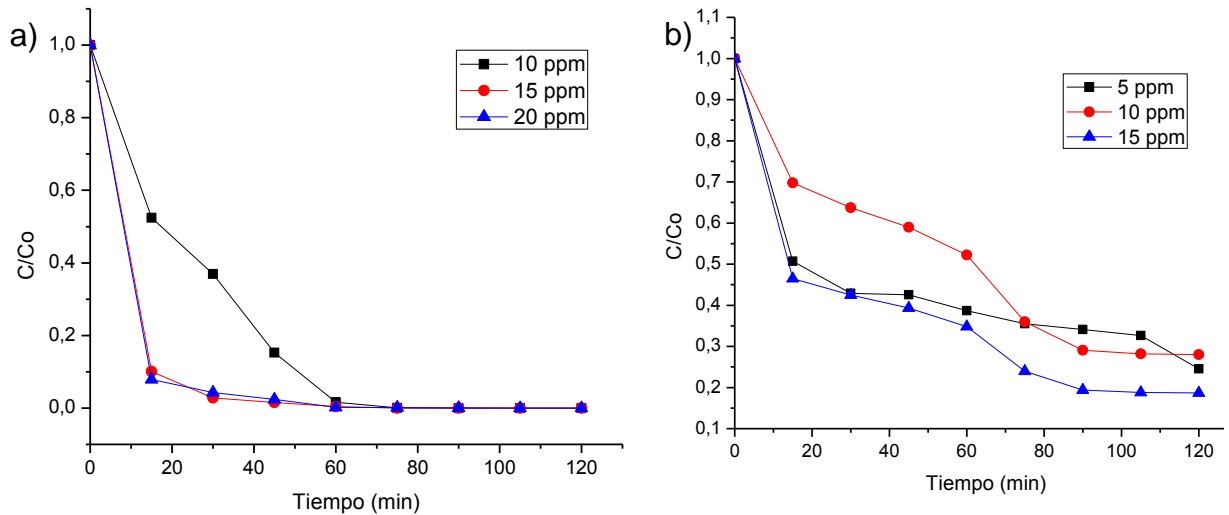
	Azul de Metileno	Orange II
Concentración inicial [ppm]	10	10
Concentración final [ppm]	0,085	0,721
% Degradación	28,8	24,6
% Adsorción	71,2	75,4

De acuerdo con la *Tabla 1* se pueden observar elevados porcentajes de degradación para cada uno de los colorantes, teniendo un valor superior el Azul de Metileno, esto es congruente teniendo en cuenta la naturaleza catiónica de este colorante y la afinidad con el nanocomposito basado en óxido de grafeno debido a los grupos funcionales oxigenados que le constituyen. Evidencia de lo expuesto anteriormente es el valor de la concentración final de Azul de Metileno, el cual es considerablemente menor respecto al del Orange II, siendo este último un compuesto orgánico de naturaleza aniónica, presentando menor afinidad electrostática con el rGO@TiO₂.

No obstante, el bionanocomposito tuvo un comportamiento bueno para cada uno de los colorantes, gracias a la capacidad adsorbente del soporte de fique y del óxido de grafeno, lo que en conjunto facilitaron el acercamiento de las moléculas de los colorantes a las nanopartículas de TiO_2 y así incentivaron y maximizaron la degradación de estos. Esto se demostró evaluando por separado el rGO y el TiO_2 para cada uno de los colorantes (Ver **ANEXO C**).

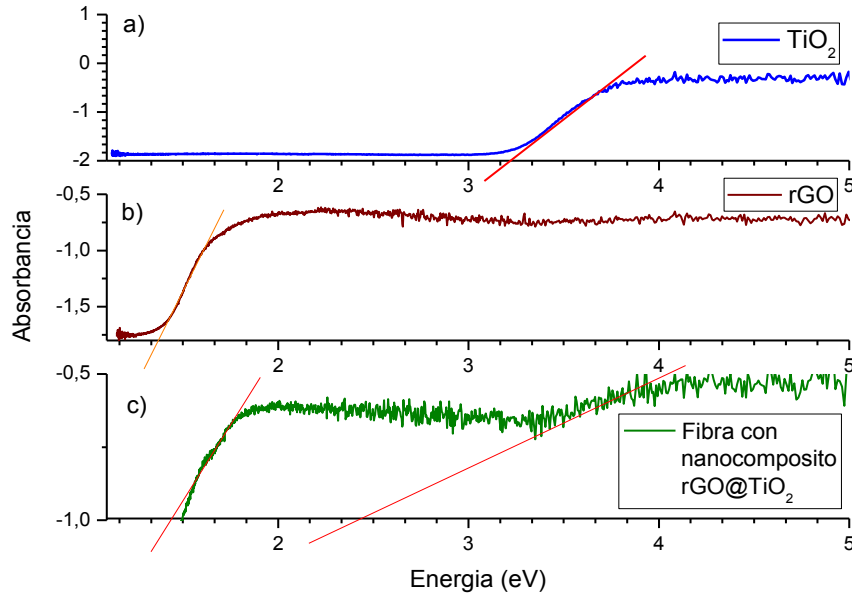
En la Figura 11 se muestra la actividad fotodegradativa variando las concentraciones para Azul de Metileno entre 10 y 20 ppm, y para Orange II entre 5 y 15 ppm. Este procedimiento se realizó con el fin de determinar si dentro de este rango de concentraciones el nanocomposito presentaba una disminución en su capacidad fotodegradativa o soportaba un aumento de concentración, por el efecto de apantallamiento de la radiación electromagnética que puede llegar a producir el colorante a concentraciones elevadas. Se pudo determinar, que esto no afectó de manera apreciable su actividad como se evidencia en las curvas, ya que transcurridos 120 minutos la concentración tiende al mismo valor. Esto se atribuye principalmente a que el nanocomposito permaneció en la superficie de las soluciones debido a que presenta una baja densidad al estar soportado en fique.

Figura 11. a) Actividad fotodegradativa del nanocomposito rGO@TiO₂ para el colorante: a) Azul de metileno [10, 15 y 20 ppm], b) Orange II [5,10 y 15 ppm].



Identificación del cambio en el valor de la banda de energía prohibida para el TiO₂ (Espectroscopía UV-Vis DR): a través del análisis de los resultados de la espectroscopia de reflectancia difusa Figura 12(c) se pudo extraer el valor del band gap para el nanocomposito rGO@TiO₂ de la mezcla mecánica soportado en la fibra de fique, en donde se evidencia el band gap característico del rGO figura 12(b) y además de eso se observa una disminución en el band gap del TiO₂, el cual fue de 2,5 eV, esto comparado con el valor de la banda de energía prohibida del TiO₂ reportado en la literatura (3,2 eV) [25] y contrastado con la figura 12(a). Ésta disminución se debe al rGO y a la estructura electrónica que tiene el material debido a la presencia de grupos oxigenados, los cuales tienen densidades electrónicas elevadas que permiten la modificación en el comportamiento del TiO₂.

Figura 12. Espectros para extraer el valor de Band Gap del: a) TiO₂, b) rGO y c) Fibra con nanocomposito mezcla rGO@TiO₂



2.3 REÚSOS

En las *Figura 13* y *Figura 14* se ilustraron los resultados de los 5 reúsos que se efectuaron a cada muestra del nanocomposito rGO@TiO₂ soportado en fique. Para los dos colorantes se obtuvieron resultados similares, observándose una disminución más marcada en la capacidad fotodegradativa en los dos últimos ciclos de reuso. Este comportamiento, no se relaciona con la pérdida de la capacidad degradativa del nanocomposito, sino posiblemente con el desprendimiento y eliminación de este en las fibras de fique como consecuencia de la prolongada agitación y manipulación en cada reuso. Lo anterior, causó un efecto directo en la velocidad de degradación por la descompensación en la relación nanocomposito/colorante. El número de reúsos a efectuar se limitó al valor del

porcentaje de degradación del colorante, el cual fue de 20% ya que inferior a esto no es necesario continuar porque la propiedad que se está aprovechando tiene un porcentaje bastante reducido.

Figura 13. Reúso de la fibra con nanocomposito rGO@TiO₂ en el colorante Azul de Metileno

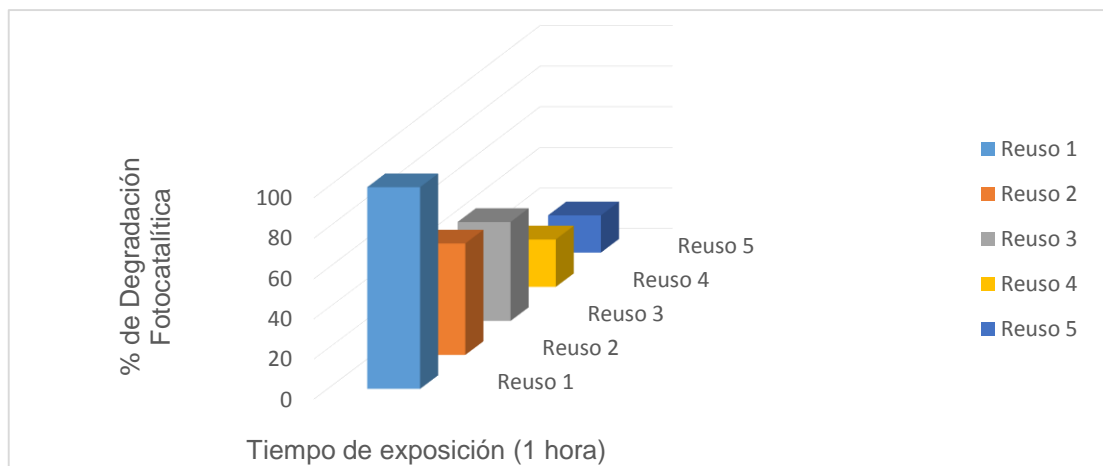
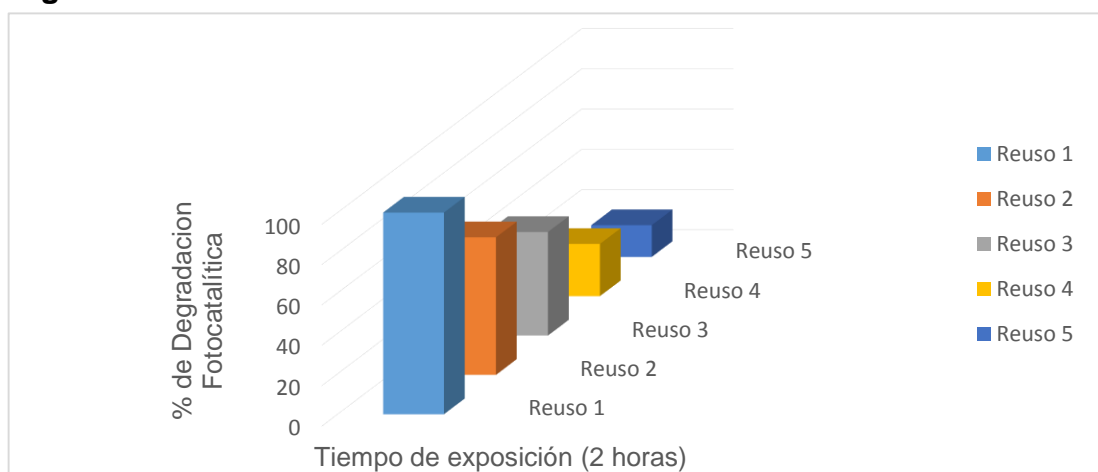


Figura 14. Reúso de la fibra con nanocomposito rGO@TiO₂ en el colorante Orange II



3. CONCLUSIONES

- Se hizo efectivo el anclaje mediante la modificación de las fibras de fique con nanocomposito (rGO@TiO₂) con buenas características en las dos rutas de síntesis (inmersión) e *in situ*. Mostrando diferencia en la relación másica de los elementos Ti y C en cada uno de los nanocompositos rGO@TiO₂, los cuales, se debieron a la reacción química en la que se lleva a cabo la conversión de TiCl₄ a TiO₂, ya que esta no presentó un rendimiento del 100%, Debido a esto, el nanocomposito obtenido por mezcla presentó una mayor capacidad fotodegradativa comparado con el *in situ*.
- Se logró confirmar la actividad fotodegradativa del nanocomposito rGO@TiO₂ mecánico soportado sobre fibras de fique con valores de 83,41% y 74,57% para los colorantes Azul de Metileno y Orange II respectivamente, en un tiempo de exposición al sol de 2 horas; observándose un buen comportamiento incluso para valores elevados de concentración.
- La evaluación del reúso de las fibras de fique modificadas con el nanocomposito (rGO@TiO₂) para degradar los colorantes Azul de Metileno y Orange II mostró una disminución inferior al 20% para el último reúso. Los resultados obtenidos, demostraron el potencial del bionanocomposito en aplicaciones que impliquen remediación ambiental, debido a que su soporte está basado en una fibra natural, haciéndolo amigable al ambiente y brindándole posibilidades de recuperación y reutilización.

4. RECOMENDACIONES

- Se recomienda evaluar la capacidad degradativa del nanocomposito con otros colorantes que presenten estructuras moleculares y propiedades similares, con el fin de tenerlo como una opción de remediación ambiental, debido a que es amigable con el ambiente, pues esta soportado en una fibra natural y tiene bajo costo.
- Para evaluar la perdida de actividad en función de los reúsos de una forma más precisa, es necesario hacer un ajuste en la metodología donde se minimice la perdida de muestra tras cada ciclo de reutilización, o bien llevar un registro donde se cuantifique las pérdidas de nanocomposito y realizar una corrección en los cálculos estableciendo una relación másica nanocomposito/colorante.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LONDOÑO, Argemiro. Consecuencias del crecimiento poblacional humano sobre el recurso hídrico en la zona urbana del municipio de Rionegro-Antioquia. 2017. Tesis de maestría rionegro-Antioquia: Universidad de Manizales. Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas. CIMAD.
- [2] GUZMÁN, Blanca; NAVA, Gerardo; DÍAZ, Paula. La calidad del agua para consumo humano y su asociación con la morbimortalidad en Colombia, 2008-2012. En: Biomédica, 2015, vol. 35, p. 177-190.
- [3] HEGAZI, Ahmed. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. En: HBRC Journal, 2013, vol. 9, no 3, p. 276-282.
- [4] HACHEM, C., et al. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. En: Dyes and Pigments, 2001, vol. 49, no 2, p. 117-125.
- [5] PALACIOS, Esteban; SÁNCHEZ, Josefina; SEGUNDO, César. Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. En: Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos, 2018, no 31, p. 35-42.
- [6] GARCÉS, Luis, et al. Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis. En: Revista Lasallista de Investigación, 2005, vol. 2, no 1.
- [7] RÍOS, Pedro. Planta modular de tratamiento biológico para aguas residuales. 2015.

[8] CHACÓN, Juan, et al. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar. En: xxviii Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México. 2002.

[9] MILLS, Andrew; DAVIES, Richard; WORSLEY, David. Water purification by semiconductor photocatalysis. En: Chemical Society Reviews, 1993, vol. 22, no 6, p. 417-425.

[10] LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment. En: Chemical reviews, 1993, vol. 93, no 2, p. 671-698.

[11] JURADO, Adriana; SISSA, Diana. Desempeño del TiO₂ modificado con Ag en la fotodesinfección de agua bajo iluminación visible y radiación solar simulada. Bucaramanga, 2011, p (17). Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[12] CARBAJO, J. Aplicación de la fotocátalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Madrid, 2013, p (48). Tesis doctoral (Doctor con Mención Europea). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias.

[13] CASTRO, Camilo. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Bucaramanga. 2009. Propuesta de Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander.

[14] SUNG Kim, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine. 2007. En: Nanotechnology, Biology, and Medicine. Vol 3. No. 1. 95p

[15] AJAYAN, Pulickel; SCHADLER, Linda; BRAUN, Paul. En: Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3-527-30359-6.].

[16] OKSMAN, Kristiina, et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. En: Composites science and technology, 2006, vol. 66, no 15, p. 2776-2784.

[17] FARUK, Omar, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. En: Progress in polymer science, 2012, vol. 37, no 11, p. 1552-1596.

[18] BONETT, Nicolas; SARMIENTO, Carlos. Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del nanocomposito rGO@TiO₂ para degradar colorantes. 2017. Trabajo de grado. (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

[19] CHACÓN, Martha., et al. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. En: Green Chemistry, 2013, vol. 15, no 10, p. 2920-2928.

[20] LIGHTCAP, Ian.; KOSEL, Thomas.; KAMAT, Prashant. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. En: Nano letters, 2010, vol. 10, no 2, p. 577-583.

[21] CHEN, Chuh-Yean; CHIANG, Chen-Li. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. En: Materials Letters, 2008, vol. 62, no 21-22, p. 3607-3609.

[22] ABBASI, Amir; MORSALI, Ali. Formation of silver iodide nanoparticles on silk fiber by means of ultrasonic irradiation. En: Ultrasonics sonochemistry, 2010, vol. 17, no 4, p. 704-710.

[23] KI, Yeon, et al. A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. En: Journal of Materials Science, 2007, vol. 42, no 19, p. 8020-8024.

[24] CASTELLANOS, L., et al. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. En: Cellulose, 2012, vol. 19, no 6, p. 1933-1943.

[25] SHEN, Y., et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications. Science, 1993, vol. 260, no 5107, p. 511-515.

[26] H. Wang, M. Zheng, J. Chen, G. Ji, J. Cao. Synthesis of MnO₂ Microfiber with Secondary Nanostructure by Cotton Template. J.Nanotechnology 2010, 5 pages.

[27] MINAMBIENTE. (2015). MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. [En línea] <http://www.minambiente.gov.co>. (Recuperado el 15 de Octubre 2017), Disponible en http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.Pdf

[28] LIU, Shilin, et al. Structure and properties of cellulose/Fe₂O₃ nanocomposite fibers spun via an effective pathway. En: The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no 12, p. 4538-4544.

[29] MINA, José. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. Scielo [En línea], 18 de junio de 2012 (Recuperado el 20 de octubre de 2017). Disponible en internet

http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S169235612012000200012

[30] PÉREZ, Jonatan. Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Tesis de doctorado Toluca de Lerdo: Universidad Autónoma del Estado de México. 2014. 15 p.

BIBLIOGRAFÍA

ABBASI, Amir; MORSALI, Ali. Formation of silver iodide nanoparticles on silk fiber by means of ultrasonic irradiation. En: Ultrasonics sonochemistry, 2010, vol. 17, no 4, p. 704-710.

AJAYAN, Pulickel; SCHADLER, Linda; BRAUN, Paul. En: Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3-527-30359-6.

BONETT, Nicolás; SARMIENTO, Carlos. Evaluación de las propiedades fotocatalíticas del nanocomposito rGO@TiO₂ para degradar colorantes. Trabajo de grado. (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2017.

CARBAJO, J. Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Tesis doctoral (Doctor con Mención Europea). Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Madrid, 2013, p 48.

CASTELLANOS, L., et al. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. En: Cellulose, 2012, vol. 19, no 6, p. 1933-1943.

CASTRO, Camilo. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Bucaramanga. 2009. Propuesta de Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander.

CHACÓN, Juan, et al. Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar. En: xxviii Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México. 2002.

CHACÓN, Martha., et al. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. En: Green Chemistry, 2013, vol. 15, no 10, p. 2920-2928.

CHEN, Chuh-Yean; CHIANG, Chen-Li. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. En: Materials Letters, 2008, vol. 62, no 21-22, p. 3607-3609.

FARUK, Omar, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. En: Progress in polymer science, 2012, vol. 37, no 11, p. 1552-1596.

GARCÉS, Luis, et al. Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis. En: Revista Lasallista de Investigación, 2005, vol. 2, no 1.

GUZMÁN, Blanca; NAVA, Gerardo; DÍAZ, Paula. La calidad del agua para consumo humano y su asociación con la morbimortalidad en Colombia, 2008-2012. En: Biomédica, 2015, vol. 35, p. 177-190.

WANG, H.; Zheng, M.; Chen, J.; Ji, G.; Cao, J. Synthesis of MnO₂ Microfiber with Secondary Nanostructure by Cotton Template. J. Nanotechnology 2010, p. 5.

HACHEM, C., et al. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. En: Dyes and Pigments, 2001, vol. 49, no 2, p. 117-125.

HEGAZI, Ahmed. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. En: HBRC Journal, 2013, vol. 9, no 3, p. 276-282.

JURADO, Adriana; SISSA, Diana. Desempeño del TiO₂ modificado con Ag en la fotodesinfección de agua bajo iluminación visible y radiación solar simulada. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Bucaramanga, 2011. p. 17.

KI, Yeon, et al. A study on multifunctional wool textiles treated with nano-sized silver. En: Journal of Materials Science, 2007, vol. 42, no 19, p. 8020-8024.

LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. Photochemical processes for water treatment. En: Chemical reviews, 1993, vol. 93, no 2, p. 671-698.

LIGHTCAP, Ian.; KOSEL, Thomas.; KAMAT, Prashant. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. En: Nano letters, 2010, vol. 10, no 2, p. 577-583.

LIU, Shilin, et al. Structure and properties of cellulose/Fe₂O₃ nanocomposite fibers spun via an effective pathway. En: The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no 12, p. 4538-4544.

LONDOÑO, Argemiro. Consecuencias del crecimiento poblacional humano sobre el recurso hídrico en la zona urbana del municipio de Rionegro-Antioquia. Tesis de maestría rionegro-Antioquia: Universidad de Manizales. Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas. CIMAD. 2017.

MILLS, Andrew; DAVIES, Richard; WORSLEY, David. Water purification by semiconductor photocatalysis. En: Chemical Society Reviews, 1993, vol. 22, no 6, p. 417-425.

MINA, José. Caracterización físico-mecánica de un almidón termoplástico (TPS) de yuca y análisis interfacial con fibras de fique. Scielo [En línea], 18 de junio de 2012 (Recuperado el 20 de octubre de 2017). Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S169235612012000200012

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resoluciones. 2015. [En línea] <http://www.minambiente.gov.co>. (Recuperado el 15 de Octubre 2017), Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.Pdf

OKSMAN, Kristiina, et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. En: Composites science and technology, 2006, vol. 66, no 15, p. 2776-2784.

PALACIOS, Esteban; SÁNCHEZ, Josefina; SEGUNDO, César. Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. En: Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos, 2018, no 31, p. 35-42.

PÉREZ, Jonatan. Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Tesis de doctorado Toluca de Lerdo: Universidad Autónoma del Estado de México. 2014. p. 1 - 5

RÍOS, Pedro. Planta modular de tratamiento biológico para aguas residuales. 2015.

SHEN, Y., et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications. Science, 1993, vol. 260, no 5107, p. 511-515.

SUNG Kim, et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*. 2007.
En: *Nanotechnology, Biology, and Medicine*. Vol 3. No. 1. p. 95

ANEXOS

ANEXO A. Materiales, reactivos y equipos

Tabla A.1. Reactivos utilizados en el desarrollo del proyecto

Reactivo	Pureza (%)	Fuente
Azul de Metileno	0,05	Carlo Erba
Orange II	93.0	Sigma Aldrich
Metanol	99.9	Merck
Tetracloruro de titanio disuelto en CH ₂ Cl 1M	99.9	Alfa Aesar
Ácido clorhídrico	37.0	Carlo Erba
Óxido de grafeno	99.9	LEAM
Borohidruro de sodio	99.9	Merck
Cloruro de calcio	99.9	Merck
Nanopartículas de TiO ₂	-	LEAM

Tabla A.2. Equipos utilizados en el desarrollo del proyecto

Equipo	Marca	Fuente
Sonda de ultrasonido 20 Hz y 750 W	Autune Series	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamiento de reflectancia difusa	SHIMADZU UV-2600	UIS
Microscopio barrido de electrones	CUANTA FEG 650	UIS
Espectrofotómetro IR	Nicolet iS 50 FT-IR	UIS

ANEXO B. Curvas de calibración de colorantes

Figura B.1. Curva de calibración Azul de Metileno

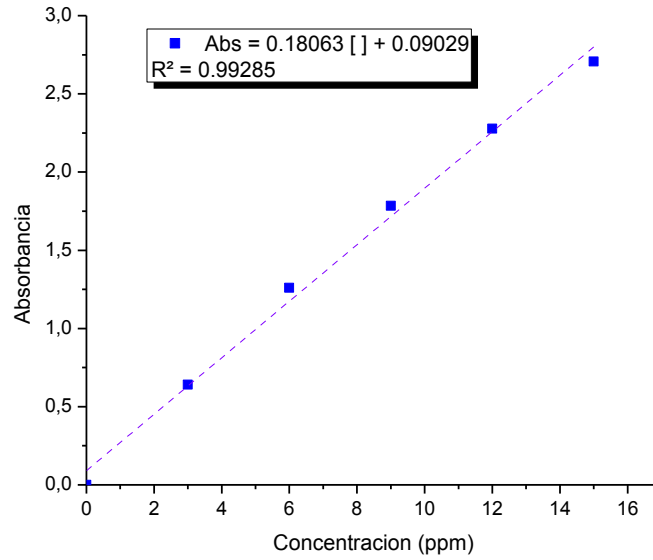
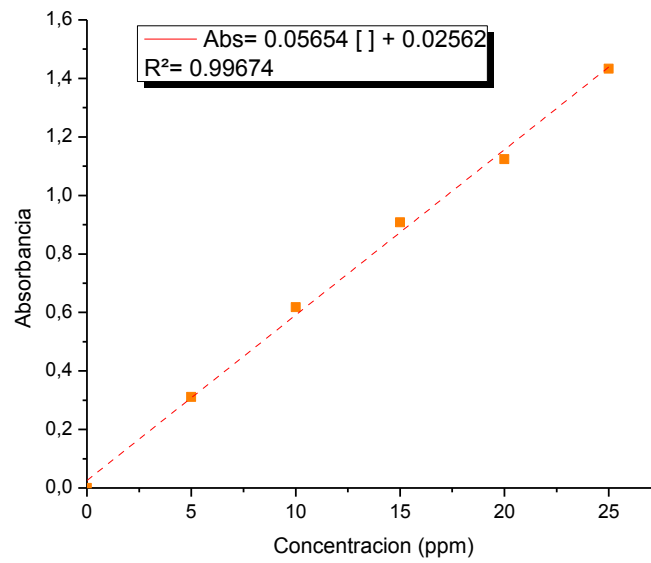
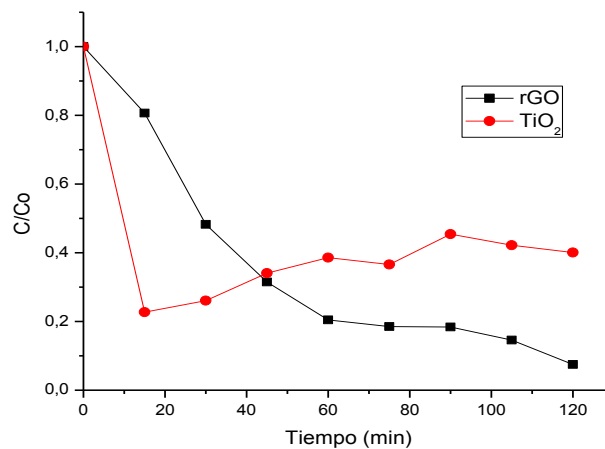


Figura B.2. Curva de calibración Orange II



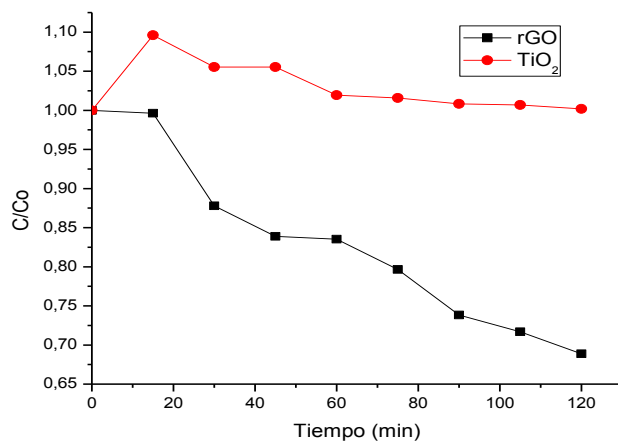
ANEXO C. Prueba de degradación fibra impregnada con rGO (Óxido de grafeno reducido) y TiO₂ (Óxido de titanio)

Figura C.1. Actividad fotodegradativa para colorante Azul de metileno



	rGO	TiO ₂
Concentración inicial [ppm]	10	10
Concentración final [ppm]	0,091	0,406
% Degradación	41,2	33,47
% Adsorción	58,8	66,53

Figura C.2. Actividad fotodegradativa para colorante Orange II



	rGO	TiO ₂
Concentración inicial [ppm]	10	10
Concentración final [ppm]	0,6886	1,001
% Degradación	10,7	20,75
% Adsorción	69,3	79,25

ANEXO D. Seguimiento fotográfico de la actividad fotodegradativa de la fibra impregnada con nanocomposito rGO@TiO₂

Figura D.1. Solución colorante Azul de Metileno a) Antes de la actividad fotodegradativa, b) Final de la actividad fotodegradativa c) Final prueba desorción.

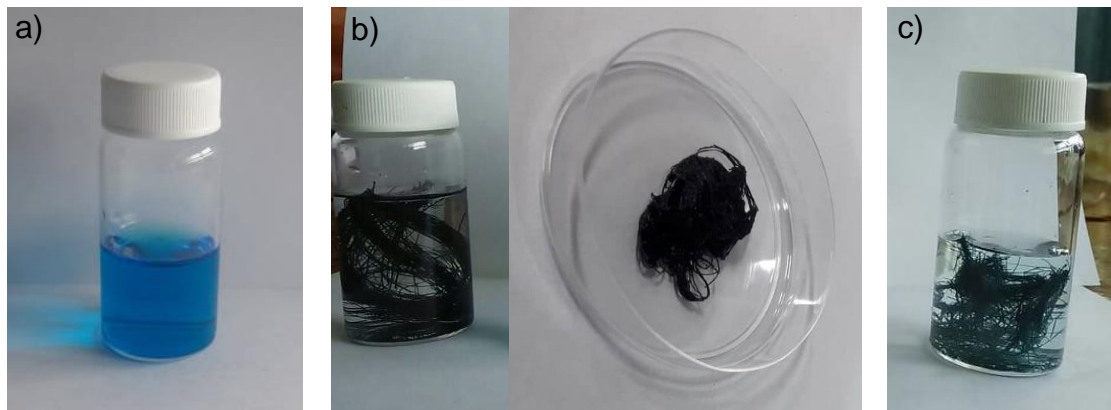


Figura D.2. Solución colorante Orange II a) Antes de la actividad fotodegradativa, b) Final de la actividad fotodegradativa c) Final prueba desorción.



ANEXO E. Prueba de degradación fibra nanocomposito rGO@TiO₂ vía síntesis in situ

Figura E.1. Actividad fotodegradativa en colorante Azul de Metileno vía síntesis in situ.

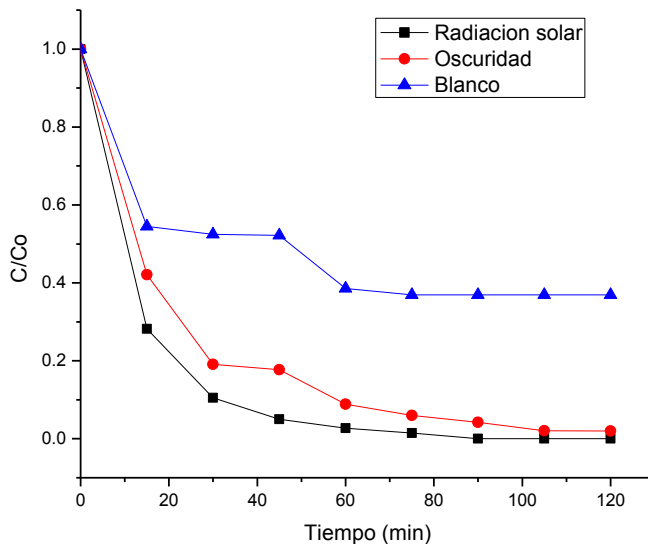
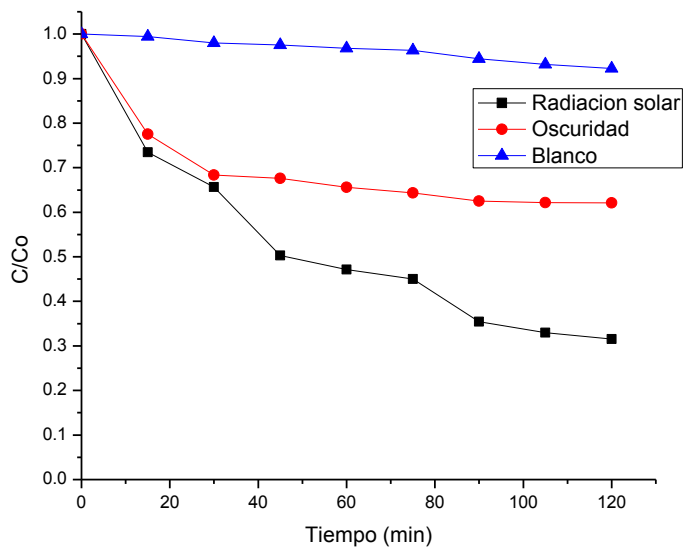


Figura E.2. Actividad fotodegradativa en colorante Orange II vía síntesis in situ.



ANEXO F. Cálculo de la relación másica del nanocomposito rGO@TiO₂ vía in situ

A continuación, se presentarán los cálculos de la relación másica teórica del nanocomposito rGO@TiO₂ que se llevaron a cabo por el método de síntesis in situ.

Para tal fin se utilizó como agente precursor TiCl₄ (1M) el cual se diluye en 25 ml de agua ionizada y luego se adiciona 8,80 ml de HCl con un 37% en peso.

$$0,507 \text{ gr TiO}_2 * \frac{189,67 \text{ gr TiCl}_4}{79,866 \text{ gr TiO}_2} = 1,204 \text{ gr TiCl}_4$$

$$1000 \text{ ml} * \frac{1,204 \text{ gr TiCl}_4}{189,67 \text{ gr TiCl}_4} = 6,347 \text{ ml TiCl}_4$$

La concentración de óxido de grafeno dada para la síntesis del nanocomposito es de $6,76 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ y se trabajó con un volumen de 25 ml.

$$6,76 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} * 25 \text{ ml} = 169 \text{ mg de Óxido de grafeno}$$

En los siguientes cálculos se hace la verificación de la relación (3:1) trabajada en ambos métodos de obtención del nanocomposito.

$$1,204 \text{ gr TiCl}_4 * \frac{47,867 \text{ gr Ti}}{189,67 \text{ gr TiCl}_4} = 0,303 \text{ gr Ti}$$

$$0,507 \text{ gr nanopartículas comerciales TiO}_2 * \frac{47,867 \text{ gr Ti}}{79,866 \text{ gr TiO}_2} = 0,303 \text{ gr Ti}$$