

SÍNTESIS *IN-SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS DE  
ÓXIDO DE ZINC SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA  
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

VANESA SOFÍA CARRILLO QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA, COLOMBIA

2014

SÍNTESIS *IN-SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS DE  
ÓXIDO DE ZINC SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA  
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

VANESA SOFÍA CARRILLO QUINTERO

Trabajo de grado presentado para optar por el título de química

DIRECTOR:

Dra. MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

CODIRECTOR:

Qco. SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA, COLOMBIA

2014

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quiero agradecer a Dios manifestado en el amor de mi familia, Mis padres: Clara Nancy Quintero Calderón, José de la Cruz Carrillo Rodríguez, que me han enseñado todo en la vida, que con sus esfuerzos y sacrificios me dieron la oportunidad de ser un ser humano integral. Agradezco a mis hermanos: José Alejandro, Clara Fernanda y Angela Milena. Ellos son mi motor, mis amigos y aquellas personas a quienes más amo. Agradezco a Alexander por estar siempre hay para mí, también eres parte de mi familia.

Agradezco a mis amigos: Adriana, Andrea, Camilo, Natalia, María Fernanda, Saray, David, Cristian y Julián. Ellos han sido mis compañeros durante este proceso de aprendizaje, han ayudado e influenciado en mi formación personal.

Agradezco a la profesora Marianny Combariza por ser mi guía académica y brindarme la oportunidad de realizar mi proyecto de grado bajo su asesoría. A Sergio Ovalle por su infinita paciencia.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
1.1 Objetivo general.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
2.1 Marco conceptual .....	17
2.1.1 Nanopartículas.....	17
2.1.2 Bionanocompositos. ....	17
2.1.3 Uso de las fibras de fique como soporte para síntesis.....	18
2.1.4 Óxido De Zinc (ZnO).....	20
2.1.5 Síntesis de nanopartículas de ZnO asistida por ultrasonido. ....	21
2.2 Métodos instrumentales para la caracterización del bionanocomposito .....	22
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) [40]. ....	22
2.2.3 Difracción De Rayos X (DRX) .....	23
2.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX) [40] .....	24
2.2.5 Microscopia De Barrido De Electrones (SEM) [43].....	25
2.3 Métodos utilizados en el monitoreo de degradación de fenoles sustituidos .....	26
2.3.1 Espectrometría de masas utilizando una fuente de ionización por electrospray ( .....	26
2.4 Antecedentes .....	27
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>30</b>
3.1 Materiales y reactivos. ....	31
3.2 Preparación de las fibras de fique .....	31
3.2.1 Limpieza de las fibras de fique.....	31
3.2.2 Cationización de las fibras de fique.....	31

3.3 Síntesis del bionanocomposito en base a fibras de fique y nanopartículas de óxido de zinc. ....	31
3.4 Caracterización del bionanocomposito.....	33
3.4.1 Espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). ....	33
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	33
3.4.3 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	34
3.4.4 Microscopia De Barrido Electrónico (SEM).....	34
3.5 Medición de las propiedades mecánicas .....	34
3.6 Ensayo de degradación de una solución de 2,4,6-triclorofenol .....	34
3.6.1 Identificación de los productos de degradación. ....	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	36
4.1 Síntesis <i>in situ</i> de las nanopartículas de óxido de zinc en las fibras de fique.....	36
4.2 Caracterización del bionanocomposito.....	41
4.2.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). ....	41
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	44
4.2.3 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	47
4.2.4 Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	48
4.3 Medición de las propiedades mecánicas. ....	54
4.4 Ensayos de degradación de 2,4,6-triclorofenol. ....	56
4.4.1. Identificación de los productos de degradación de la solución de 2,4,6-triclorofenol tratada con el bionanocomposito de Fique/ZnO. ....	58
5. CONCLUSIONES .....	61
CITAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
BIBLIOGRAFIA .....	70

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Planta de fique. Fuente: Giftex.....	18
<b>Figura 2.</b> Unidad estructural de la celulosa [22].....	19
<b>Figura 3.</b> Imágenes microscópicas de las fibras de fique . <b>a.</b> microfibrillas helicoides. <b>b.</b> cavidades superficiales.....	20
<b>Figura 4.</b> Estructura wurtzita del óxido de zinc (ZnO) [23].....	20
<b>Figura 5.</b> Ley De Bragg [40].....	25
<b>Figura 6.</b> Esquema de un sistema de ionización ESI: electrospray [44].....	27
<b>Figura 7.</b> Esquema general de la estrategia metodológica.....	30
<b>Figura 8. a.</b> Fibras de fique antes del procedimiento de limpieza <b>b.</b> Fibras de fique después del procedimiento. Fuente: Giftex.....	36
<b>Figura 9.</b> Tratamiento alcalino en celulosa [62].....	37
<b>Figura 10.</b> Reacciones de formación de óxido de zinc (ZnO) [54].....	38
<b>Figura 11. a.</b> Seguimiento UV-Vis ensayo C2. <b>b.</b> Seguimiento UV-Vis ensayo U6.....	40
<b>Figura 12.</b> Relación molar $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ vs absorbancia a 360 nm. <b>a.</b> ensayos C1 a C6. <b>b.</b> ensayos U1 a U6.....	40
<b>Figura 13.</b> Diagrama de estabilidad de fase para el ZnO-H <sub>2</sub> O en función del pH a 25°C [65].....	41
<b>Figura 14.</b> Espectro FTIR-ATR de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizadas y bionanocomposito fique/ZnO.....	43

<b>Figura 15.</b> Patrón de difracción de rayos X de las fibras de fique, bionanocomposito y el óxido de zinc (ZnO).....	46
<b>Figura 16.</b> Contenido de zinc en el material bionanocompuesto fique/ZnO. a. Ensayos C1 a C6. b. Ensayos U1 a U6.....	48
<b>Figura 17.</b> Micrografías SEM de magnificación 5000X. <b>a.</b> Fibras limpias. <b>b.</b> Fibras cationizadas. <b>c.</b> Bionanocomposito U1. <b>d.</b> Bionanocomposito C1.....	50
<b>Figura 18.</b> Análisis elemental por EDS. <b>a.</b> Fibras limpias. <b>B.</b> Fibras cationizadas. <b>c.</b> Bionanocomposito U1. <b>d.</b> bionanocomposito C1.....	51
<b>Figura 19.</b> Micrografía SEM del bionanocomposito Fique/ZnO, ensayo C1. Magnificación: <b>a.</b> 5000 X. <b>b.</b> 150000 X.....	52
<b>Figura 20.</b> Micrografía SEM del bionanocomposito Fique/ZnO, ensayo C6. Magnificación: <b>a.</b> 5000 X. <b>b.</b> 150000 X.....	53
<b>Figura 21.</b> Micrografía SEM del bionanocomposito Fique/ZnO, ensayo U1. Magnificación: <b>a.</b> 5000 X. <b>b.</b> 150000 X.....	53
<b>Figura 22.</b> Micrografía SEM del bionanocomposito Fique/ZnO, ensayo U6. Magnificación: <b>a.</b> 5000 X. <b>b.</b> 150000 X.....	54
<b>Figura 23.</b> Estructura molecular del 2,4,6-triclorofenol.[69].....	57
<b>Figura 24.</b> Especies iónicas del zinc en un rango de pH de 6 a 14 .[70].....	58
<b>Figura 25.</b> Espectro UV-Vis del ensayo de degradación del 2,4,6-triclorofenol usando el bionanocomposito Fique/ZnO a pH 7.....	59
<b>Figura 25.</b> Espectro ESI (-)-MS de la solución 2,4,6-triclorofenol.....	60

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición de la fibra de fique [21].....	19
<b>Tabla 2.</b> Relación molar entre los iones hidroxilo e iones zinc.....	32
<b>Tabla 3.</b> Factores que influyen en la síntesis con calentamiento.....	32
<b>Tabla 4.</b> Factores que influyen en la síntesis con ultrasonido.....	33
<b>Tabla 5.</b> Correlación entre espectro FTIR-ATR, la estructura de la celulosa y el bionanocomposito.....	44
<b>Tabla 6.</b> Correlación entre ángulos $2\theta$ y planos del patrón de difracción de rayos X del bionanocomposito.....	45
<b>Tabla 7.</b> Propiedades mecánicas de las fibras de Fique limpias, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas.....	56

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS *IN-SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS DE ÓXIDO DE ZINC SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

**AUTOR:** VANESA SOFÍA CARRILLO QUINTERO

**PALABRAS CLAVES:** NANOPARTICULAS, ÓXIDO DE ZINC, FIBRAS DE FIQUE, BIONANOCOMPOSITOS.

En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de fique. En la reacción de formación del ZnO se utilizaron calentamiento y ultrasonido como fuentes de energía; para ambas rutas sintéticas se determinaron condiciones apropiadas de síntesis. El bionanocomposito resultante se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas. La difracción de rayos X (DRX) permitió establecer la identidad del material depositado por comparación de patrones de difracción experimentales con los existentes en bases de datos. La concentración de ZnO depositado sobre las fibras fue determinada por medio de la fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados de espectroscopia ultravioleta visible y microscopia de barrido de electrones, demostraron que la concentración de hidróxido de sodio, el tiempo de radiación ultrasónica y/o tiempo de calentamiento influyen en el tamaño, morfología y dispersión de las nanopartículas sintetizadas. Finalmente, el estudio de la resistencia mecánica del biocomposito indicó que la presencia de ZnO nanoestructurado sobre las fibras de fique incrementa su resistencia mecánica cuando se comparan con fibras crudas.

Finalmente, se utilizó el material biocompuesto para realizar ensayos de degradación de soluciones acuosas de 2,4,6-triclorofenol. El análisis por espectrometría de masas no reveló la presencia de productos de degradación. Sin embargo, el seguimiento de la reacción por espectroscopia UV-vis evidencia una disminución en la concentración inicial del clorofenol.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora: Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañez.

## ABSTRACT

**TITLE:** IN-SITU SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIONANOCOMPOSITES ZINC OXIDE ON FIQUE FIBER AND ITS APPLICATION IN THE DEGRADATION OF POLLUTANTS IN WATER

**AUTHOR:** VANESSA CARRILLO SOFIA QUINTERO

**KEYWORDS:** NANOPARTICLES, ZINC OXIDE, FIBER FIQUE, BIONANOCOMPOUNDS.

In this paper the synthesis of zinc oxide nanoparticles on sisal fibers was performed. In the reaction of formation of ZnO, ultrasonic and heating is used as power sources; appropriate synthetic routes for both synthesis conditions were determined. The resulting bionanocomposito was characterized by spectroscopic techniques. The X-ray diffraction (DRX) allowed establishing the identity of the material deposited by experimental comparison of diffraction patterns existing in databases. The concentration of ZnO deposited on the fibers was determined by X-ray fluorescence (FRX) . The results of ultraviolet-visible spectroscopy and scanning electron microscopy showed that the sodium hydroxide concentration, the time of ultrasonic radiation and / or heating time affect the size, morphology and dispersion of the synthesized nanoparticles. Finally, the study of the bionanocomposite strength indicated that the presence of ZnO nanostructure on sisal fibers increases its mechanical strength when compared with raw fibers.

Finally, the bionanocomposite material was used for testing of degradation of aqueous solutions of 2,4,6-trichlorophenol. The mass spectrometry analysis revealed the presence of degradation products. However, monitoring the reaction by UV-vis spectroscopy shows a decrease in the initial concentration of chlorophenol.

- 
- Graduation Project
  - Industrial University of Santander. Science Faculty. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Ph.D

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las políticas ambientales a nivel mundial tienen como prioridad proteger las fuentes de agua dulce, dado que son limitadas y seriamente afectadas por efluentes contaminados provenientes de actividades antropogénicas de origen doméstico, industrial y agroindustrial [1]. Estos desechos contienen contaminantes que, en muchas ocasiones, son arrojados al medio ambiente sin ningún tipo de tratamiento. Entre los compuestos con más alta toxicidad presentes en las corrientes de agua se encuentran el fenol y sus derivados clorados. Estos compuestos se emiten al medio ambiente en abundancia como resultado de procesos de refinación de crudo, síntesis de fármacos, plásticos, pigmentos, explosivos, solventes, fungicidas y pesticidas, entre otros. Otras características que los hacen particularmente nocivos son su baja biodegradabilidad y su resistencia a la oxidación y a la fotodegradación. [2].

En la actualidad resulta necesaria la eliminación completa de estas sustancias de las aguas residuales antes que ser vertidas a los cauces naturales. La legislación ambiental a nivel nacional e internacional es también estricta en este aspecto. En Colombia, el decreto 1594 de 1984 establece que la concentración para el control de carga de los compuestos fenólicos es de 0.2 mg/L [3]. Debido a la estabilidad y a la solubilidad del fenol en agua, su degradación es difícil. Se pueden distinguir dos tipos de métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales: los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización del fenol, como la absorción en carbón activado y extracción con solventes (estos métodos generalmente se usan cuando la carga de fenol en el efluente es elevada); y los destructivos, en los que el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica (utilizados para concentraciones bajas de fenol) [4].

Una alternativa viable para solucionar el problema ambiental generado por la presencia de fenol y sus derivados en aguas, es el uso de semiconductores en procesos de fotodegradación. Entre las características que debe poseer el material semiconductor empleado en estos procesos se encuentra: (a) absorber radiación en el ultravioleta cercano o luz visible, (b) ser biológica y químicamente inerte, (c) fotoestable y (d) económicamente viable [5]. De los semiconductores comunes, el óxido de zinc (ZnO) cumple con todas las condiciones anteriormente mencionadas. Se han reportado estudios donde el óxido de zinc en su forma nanoestructurada aumenta su capacidad fotocatalítica debido a que aumenta su área superficial [6]. Estas nanopartículas se pueden sintetizar mediante diversos procedimientos, tales como: método sol-gel precipitación homogénea [7], síntesis organometálica [8] y pirólisis por pulverización [9].

Se han realizado estudios que confirman que el ZnO presenta más eficiencia que el TiO<sub>2</sub> en degradación fotocatalítica de 2-fenilfenol [10], azul reactivo 19 [11], rodamina 6G [12] y ácido rojo 18 [13] incluso en suspensión acuosa. Asimismo, se han realizado estudios donde el uso de nanopartículas de óxido de zinc en la fotodegradación de diferentes tipos de fenoles, como el 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol [14], permite la degradación total de estos contaminantes.

En el presente trabajo se sintetizó un bionanocomposito de fibras de fique y óxido de zinc. Se empleó una matriz sólida como las fibras de fique porque proporcionan estabilidad al nanomaterial, evitan su agregación y pérdida, y permiten el desarrollo de aplicaciones ambientales en fase heterogénea y la recuperación del material activo. Debido a su estructura heterogénea, compuesta por microfibras helicoidales, canales de diámetros microscópicos, cavidades y microporos las fibras naturales proveen los sitios activos donde ocurren procesos de síntesis y estabilización de nanopartículas de óxido de zinc [15]. La estructura cristalina del óxido de zinc, la concentración, el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas en las fibras se determinaron mediante de difracción de rayos X

(DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se determinó la influencia del pretratamiento y del proceso de síntesis, en las propiedades mecánicas de las fibras. El resultado es un material compuesto, que combina las propiedades mecánicas de las fibras de fique y la actividad fotocatalítica del óxido de zinc nanoestructurado.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un material bionanocompuesto por fibras de fique y nanopartículas de óxido de zinc y evaluar su aplicación como agente activo en la degradación de fenoles.

### 1.2 Objetivos específicos

Realizar la síntesis *in situ* asistida por ultrasonido y calentamiento, de nanopartículas de ZnO sobre fibras de fique.

Establecer las mejores condiciones de síntesis del bionanocomposito de fique/ZnO con respecto la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas en la fibra de fique.

Caracterizar estructural y morfológicamente el bionanocomposito sintetizado.

Realizar pruebas de degradación de 2,4,6-triclorofenol, utilizando el bionanocomposito de fique/ZnO.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Marco conceptual

#### 2.1.1 Nanopartículas.

Las nanopartículas son agregados de átomos con al menos una de sus dimensiones en el orden de  $10^{-9}$  m (nm). Estos materiales se pueden encontrar en aerosol en fase gaseosa, coloides en fase líquida y unidades discretas inmovilizadas en un soporte en fase sólida [15]. El estudio sobre las propiedades de las nanopartículas es actualmente un área de intensa investigación científica, debido a que presentan un cambio en sus propiedades, comparadas con los materiales originales a escala macro. Este cambio se debe al incremento del porcentaje de átomos en la superficie, que tiene una fuerte influencia en las propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas y magnéticas de los materiales [16]. Para su empleo en aplicaciones tecnológicas es necesario que se sintetizen de forma discreta, que se prevenga su aglomeración, que los métodos de síntesis permitan obtener formas homogéneas y distribución estrecha de tamaño, ya que sus propiedades dependen estas características [17].

#### 2.1.2 Bionanocompositos.

Los bionanocompositos son un grupo de materiales híbridos que combinan un sólido inorgánico u orgánico y un biopolímero; en estos materiales al menos uno de los componentes está en el rango nanométrico. Los bionanocompositos combinan las características de los polímeros naturales (biocompatibilidad, biodegradabilidad) y con las de los materiales inorgánicos u orgánicos, otorgándoles propiedades estructurales y funcionales de gran interés en diversas aplicaciones, como por ejemplo: uso en procesos de decoloración, degradación de contaminantes tóxicos en aguas y propiedades bactericidas, entre otros [18].

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en la combinación de biopolímeros, como la celulosa, con sólidos inorgánicos como los óxidos de metales de transición. El biopolímero actúa como soporte del sólido inorgánico,

por lo que es llamado *biotemplate*. Para la fabricación de bionanocompositos de este tipo se ha utilizado celulosa proveniente de diversas fuentes como madera, raíces de plantas, caña y fibras naturales. Entre las fibras naturales se encuentra la fibra de fique, constituida principalmente por celulosa en combinación con hemicelulosa y lignina [19]. Las fibras naturales tienen estructura porosa y están formadas por microfibras de un grosor de 10-30 nm, que forman una red tridimensional mediante interconexiones. Estas características las hacen *templates* ideales en la síntesis de nanopartículas y por consiguiente para la producción de bionanocompositos [19].

### **2.1.3 Uso de las fibras de fique como soporte para síntesis.**

El fique (*Furcraea* spp) es una planta tropical nativa de la región andina de Colombia y Venezuela. El fique (figura 1) es una planta grande, de tallo erguido, con altura entre 2 y 7 m, densamente poblada de hojas de color verde que crecen en forma radial, carnosas, puntiagudas, acanaladas y dentado espinosas, que en algunas variedades presentan líneas o estrías tenues. De esta planta se pueden extraer diversos productos tales como: jugo, estopa, bagazo y la fibra, la cual constituye el 4% del peso total de la hoja de Fique [20].



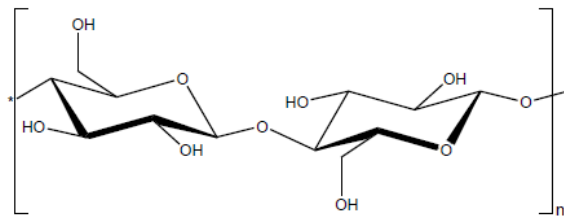
**Figura 1.** Planta de fique. Fuente: Giftex.

Las fibras de fique están compuestas principalmente por celulosa, aunque también presenta otros componentes como se muestra en la tabla 1 [21].

**Tabla 1.** Composición de la fibra de fique [21].

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

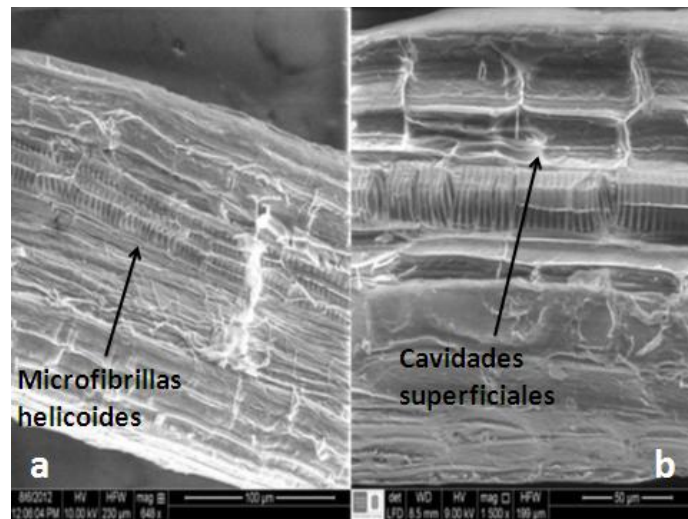
La celulosa se forma por la unión de moléculas de  $\beta$ -glucopiranososa mediante enlaces  $\beta$ -1-4-O-glucosídico. La estructura de la celulosa (figura 2) puede ser lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y dan origen a fibras compactas, como la fibra de fique [22].



**Figura 2.** Unidad estructural de la celulosa [22].

En la figura 3 se observan las micrografías de una fibra de fique donde se aprecia su topografía superficial altamente heterogénea, y además las microfibras lineales y helicoidales que se agregan paralelamente y componen la fibra macro. La fibra

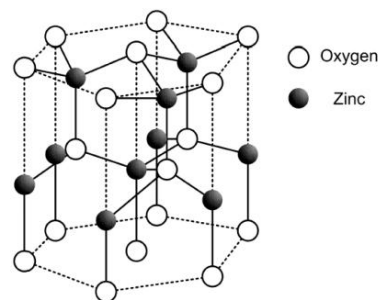
larga típicamente puede tener grosores de 0.15 a 0.25 mm y largos de 10 a 100 cms.



**Figura 3.** Imágenes microscópicas de las fibras de figue .a. microfibrillas helicoides. b. cavidades superficiales.

#### 2.1.4 Óxido De Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor del grupo II-IV. Su estructura más estable es la wurzita hexagonal (figura 3). La unidad cristalina del óxido de zinc se puede describir como planos alternados de iones  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  coordinado tetraédricamente que son dirigidos al eje c. Esta estructura cristalina pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C^4_{6v})$  y los valores de parámetros de red son  $a=3.253 \text{ \AA}$  y  $c=5.213 \text{ \AA}$  [23].



**Figura 4.** Estructura wurzita del óxido de zinc (ZnO) [23].

El óxido de zinc posee un ancho de banda prohibida (gap) de 3.4 eV a temperatura ambiente, y es empleado en múltiples aplicaciones, entre las que se encuentra la fabricación de transistores transparentes [24]. Por su constante piezoeléctrica es promisorio para creación de transductores ultrasónicos [25] y su energía de enlace de exciton libre (60 meV) lo convierte en un candidato para la fabricación de láser UV a temperatura ambiente [26]. Además de tener actividad catalítica [27]; también es atractivo por su capacidad para formar diversas nanoestructuras, como nanovarillas, nanohilos, nanoesferas, y nanoflores entre otros [28]. Es un material económico, no tóxico y amigable con el medio ambiente.

#### **2.1.5 Síntesis de nanopartículas de ZnO asistida por ultrasonido.**

Se denomina síntesis *in situ*, a la síntesis de nanopartículas sobre una fase sólida como por ejemplo un polímero. Muchos métodos químicos tradicionales como el sol-gel [29], la deposición por vapor [30], la precipitación [31], la descomposición térmica [32], la síntesis hidrotérmica [33] y la pirólisis [34] se han utilizado para la síntesis de ZnO nanoestructurado. Entre las técnicas no tradicionales se encuentra la irradiación sonoquímica (20 kHz - 1 MHz) que se ha empleado satisfactoriamente para sintetizar materiales nanoestructurados en fase homogénea [35], y heterogénea sobre soportes cerámicos, tejidos, vidrio y polímeros [36-38]. En esta técnica se aprovecha el fenómeno de cavitación acústica, que puede producir especies altamente reactivas (oxidantes o reductoras) y condiciones extremas de presión y temperatura, en soluciones acuosas para inducir reacciones químicas. La cavitación acústica es la formación, crecimiento y colapso impulsivo de burbujas en un líquido. El colapso cavitacional produce un calentamiento local intenso, de hasta ~5000 K, altas presiones que pueden llegar a 1000 atm, altas tasas de calentamiento y enfriamiento, mayores a 109 K/s. Bajo estas condiciones extremas se pueden producir reacciones químicas primarias en el solvente que generan especies reactivas que en su turno

pueden usarse para realizar reacciones secundarias de reducción, oxidación, deshidratación y descomposición, entre otras [39].

## **2.2 Métodos instrumentales para la caracterización del bionanocomposito**

### **2.2.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) [40].**

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie, de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

La reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance, ATR*) se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. El fenómeno consiste en medir los cambios que ocurren en un haz infrarrojo, cuando interactúa con el material de interés. La incidencia del haz de luz infrarroja en el cristal a un ángulo dado, crea una onda evanescente que se proyecta ortogonalmente al interior de la muestra en contacto con el cristal. Si la muestra absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Esta técnica será implementada para permite determinar si existen cambios en la composición química de la celulosa de las fibras de fique y corroborar la presencia del óxido de zinc.

### 2.2.3 Difracción De Rayos X (DRX)

Los rayos X son una técnica analítica ampliamente utilizada durante décadas para estudiar la estructura de los materiales cristalinos. Actualmente, se han implementado fuentes de radiación con intensos haces colimados que potencializan la herramienta de rayos X, haciendo más versátil esta técnica para el estudio de superficies, monocapas y películas delgadas. La técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) se usa fundamentalmente para caracterizar materiales depositados o crecidos sobre sustratos tanto amorfos como monocristalinos, permitiendo realizar identificación de fases, cambios de fase, cálculo de tamaño de grano, deformaciones de red, estudios en perfil, estado de oxidación y porque elimina la contribución de información relacionada al soporte o sustrato [41]. Esta técnica se caracteriza por ser no destructiva y con sensibilidad superficial, además tiene la posibilidad de usar un difractómetro convencional de polvo, con solo adaptarle una rejilla Soller y un monocromador plano.

El dispositivo de incidencia rasante transforma la geometría convencional de Bragg-Brentano, en una geometría asimétrica de Bragg. Con esta geometría, se fija el ángulo de incidencia  $\theta_i$  de los rayos X, que pasan a través de un sistema de colimación de incidencia e inciden sobre la muestra. El brazo del detector se mueve según  $2\theta$ , mientras permanece  $\theta_i$  constante y el haz difractado es transformado en haz paralelo mediante las rendijas múltiples del colimador Soller y posteriormente llega el haz al monocromador y finalmente al detector. En la técnica de difracción de rayos X a incidencia rasante hay que tener en cuenta ciertas consideraciones para la interpretación de los resultados como por ejemplo:

El desdoblamiento de picos: al utilizar elevados ángulos de incidencia rasante, para conseguir un mayor contacto sobre la muestra, se produce desdoblamiento de picos debido a que las placas del Soller bloquea parte de los haces difractados. El mayor ángulo para utilizar es  $\theta_i < 5^\circ$  y alcanzar evitar dicho efecto.

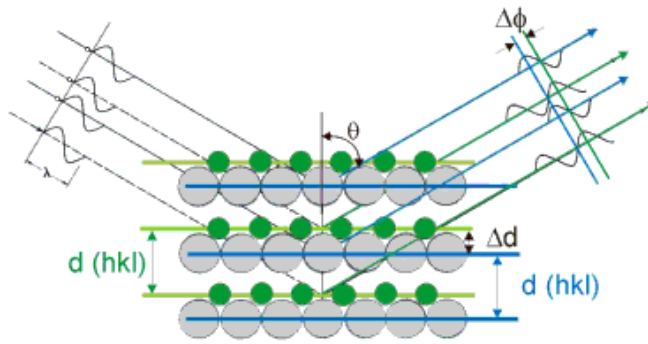
Desplazamiento angular: si se emplean ángulos de incidencia demasiado bajos, puede haber un pequeño corrimiento de las posiciones en  $2\theta$  de los picos obtenidos debido a la refracción, por la que habría que hacer correcciones de las posiciones de los ángulos.

Aparición de picos extras: en ocasiones, pueden aparecer en los difractogramas picos extraños muy estrechos que se desplazan en  $2\theta$  igual al doble de la variación del ángulo de incidencia rasante que se fije. Estos picos que aparecen y que modifican su posición en  $2\theta$  se interpretan como debidos a la naturaleza cristalina del sustrato empleado, que dan lugar a reflexiones Laue. [42]. Esta técnica analítica permite identificar la estructura cristalina del material nanocompuesto sobre las fibras de fique y así corroborar que hubo síntesis.

#### **2.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX) [40]**

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico  $d$ ) que la difracta en un ángulo ( $\theta$ ) dependiente de su longitud de onda ( $\lambda$ ) por la ley de Bragg (véase figura 5).

Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.



**Figura 5.** Ley De Bragg [40].

El análisis de fluorescencia de rayos X da información sobre la composición elemental del material bionanocompuesto sintetizado. Es una herramienta que permite cuantificar la deposición de óxido de zinc en la fibra de fique y en base a sus resultados se puede determinar qué condiciones de síntesis proporcionan el bionanocomposito con mejores características de forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas en la fibra de fique.

### **2.2.5 Microscopia De Barrido De Electrones (SEM) [43]**

SEM es una técnica de análisis microscópico en la cual se utilizan electrones para iluminar el objeto a observar. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, proporcionando información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Entre los detectores que posee el microscopio electrónico de barrido se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI

(Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS ( Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

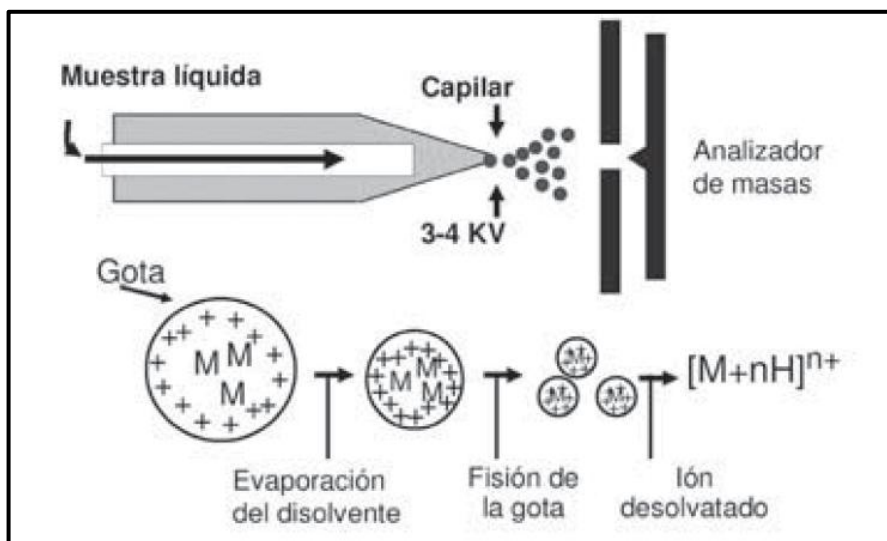
## **2.3 Métodos utilizados en el monitoreo de degradación de fenoles sustituidos**

### **2.3.1 Espectrometría de masas utilizando una fuente de ionización por electrospray (ESI-MS) [44]**

El principio básico de la espectrometría de masas (MS) es la generación de iones a partir de compuestos inorgánicos u orgánicos mediante cualquier método adecuado para separar estos iones por proporción de masa/carga (m/z) subsecuentemente registrados. Sirve para identificar compuestos, comprobar la identidad de compuestos esperados, (profundizando en el estudio de las propiedades químicas y estructurales) y cuantificar los ya conocidos.

ESI es una ionización a presión atmosférica donde la muestra se disuelve en un disolvente adecuado pasa a través de un capilar metálico, en cuya punta se aplica un potencial de 3 a 4 KV y una presión de 1 atmósfera. Se produce una fina niebla de gotas de elevada carga y la evaporación del solvente hace que aumente la densidad de carga, produciéndose la desorción en fase gaseosa (figura 6).

El análisis por ESI, se puede hacer provocando una ionización positiva o negativa. Se selecciona la polaridad de los iones que se desea analizar mediante el voltaje del capilar. Permite la obtención del ión molecular, y si se desea obtener una fragmentación, se puede inducir aumentando el voltaje en la punta del cono del capilar. Este proceso se utiliza con frecuencia en espectrometría de masas en tándem. La ESI de especies poliméricas, proporciona espectros que contienen una serie de múltiples iones cargados del siguiente tipo:  $[M+nH]^{n+}$  y  $[M-nH]^{n-}$ .



**Figura 6.** Esquema de un sistema de ionización ESI: electrospray [44].

## 2.4 Antecedentes

Recientemente, el óxido de zinc nanoestructurado ha llamado la atención gracias a las diversas aplicaciones que se le pueden dar, como por ejemplo su uso en transductores piezoeléctricos [25], emisores de luz en diodos [45], en sensores de gas [46], como ventana óptica en células solares [47], y catálisis [27] y remediación ambiental [48], entre otros. Hayat *et al* [49] reportan la síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel y el estudio de su capacidad de degradación de fenol en agua. En este estudio se correlacionó la capacidad de degradar el fenol con respecto al tamaño de las nanopartículas. Los autores concluyen que altas eficiencias de degradación se relacionan con tamaños pequeños, baja dispersión y alta homogeneidad del ZnO. Otros factores que afectan la catálisis son el pH de la solución, a pH neutros y básicos se da una degradación más eficiente que a pH ácido; la concentración inicial de fenol; y el tiempo de irradiación con luz ultravioleta (UV). Con respecto a este último se encontró que a mayor tiempo de exposición mayor es la tasa de degradación de fenol.

Por otra parte se han reportado diferentes metodologías sintéticas para la producción de nanopartículas de ZnO, entre las que se destacan método sol-gel [29], deposición por vapor [30], precipitación [31], descomposición térmica [32], síntesis hidrotermal [33] y pirólisis [34]. Uno de los procedimientos más sencillos, eficientes y económicos es el método de precipitación utilizando soluciones de sulfato de zinc heptahidratado e hidróxido de zinc, reportado por Kawano é Imai en 2006 [50]. Otros reportes bibliográficos indican que el uso de radiación ultrasónica, como alternativa de la fuerza motriz de reacción porque disminuye los tiempos de reacción y permite la obtención de estructuras homogéneas en forma y tamaño [51].

Una dificultad que presentan las síntesis de nanopartículas en solución es su aglomeración, fenómeno que reduce la eficiencia del material y dificulta su recuperación en aplicaciones ambientales. Por esta razón, se ha recurrido a estrategias para proteger y estabilizar las nanopartículas. Estos procedimientos consisten en proteger las partículas mediante monocapas que se ensamblan en su superficie, en el caso de síntesis en fase homogénea, y la fijación de las nanopartículas a diversos tipos de superficies sólidas, como soportes cerámicos [52], vidrio [52] y polímeros naturales [15], en el caso de síntesis en fase heterogénea. Las fibras naturales son sustratos apropiados para síntesis heterogénea porque se componen principalmente de celulosa, con estructura molecular altamente oxigenada que se caracteriza por la abundancia de electrones libres que pueden estabilizar las nanopartículas [53].

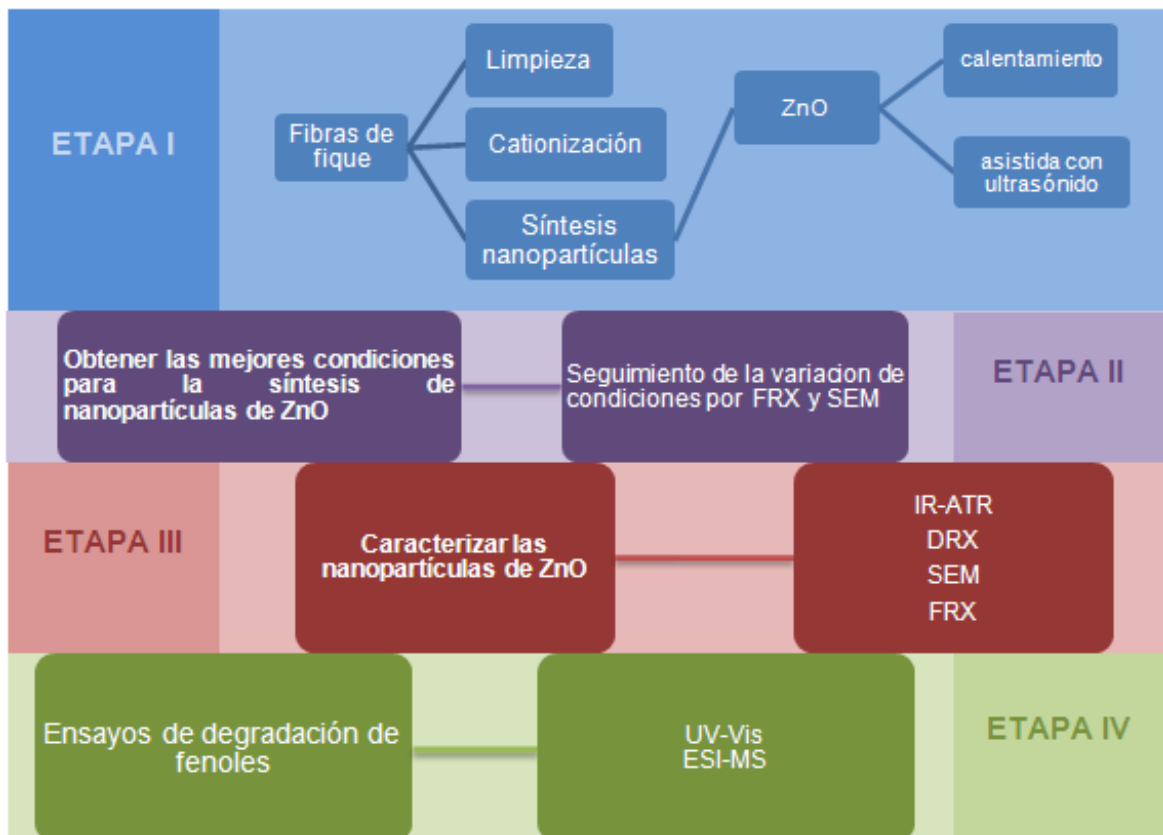
En la literatura existen varios reportes sobre la producción de materiales nanoestructurados con base en celulosa y óxido de zinc. Por ejemplo, Katepetch *et al* [54], sintetizaron nanocristales de ZnO en celulosa de origen bacteriano, utilizando síntesis *in situ* asistida con radiación ultrasónica. Por otra parte, Vigneshwaran *et al* [55] sintetizaron nanocompositos de almidón soluble y ZnO, que impregnaron en algodón. Estos nanocompositos le confirieron a los tejidos de algodón capacidad antibacterial y protección ultravioleta. De manera similar,

Perelshtein *et al* [56], emplearon un método sonoquímico para depositar de manera uniforme en la superficie de algodón nanopartículas de ZnO, con tamaño de partícula de 30 nm y actividad antibacteriana.

En su mayoría, los estudios sobre modificaciones de fibras naturales con nanopartículas reportados en literatura siempre hacen referencia a fibras textiles suaves como el algodón, la seda, la lana y el lino. Sin embargo el interés del Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental, GIFTEX, y el Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales, CEIAM, de la Universidad Industrial de Santander, se orienta al desarrollo de materiales compuestos con base en fibras duras, como el Fique. A lo largo de los últimos años se han desarrollado materiales compuestos que usan fibras duras como soporte y nanopartículas de cobre [57], plata [57], oro [58], óxidos de manganeso [59] y óxidos de hierro [60]; con diversidad de aplicaciones como propiedades antibacterianas, degradación de compuestos tóxicos, adsorción selectiva de compuestos azufrados y decoloración de soluciones de colorantes modelo y efluentes reales de la industria textil. El uso de fibras duras de origen natural se extiende a utilizar yute, sisal y henequén, dado que comparten propiedades con el fique como: bajo costo, ligereza, biodegradabilidad y resistencia mecánica [61]. Este proyecto de investigación se enmarca dentro del macroproyecto titulado *“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”*. Código 8807, contrato N° 0373 de 2012, financiado por COLCIENCIAS y El Banco Mundial

### 3. METODOLOGÍA

El trabajo reportado en este informe consta de cuatro etapas metodológicas: la primera etapa consistió en la preparación previa de las fibras de fique para su implementación como *biotemplates* en la síntesis de bionanocompositos. En la segunda etapa se establecieron las mejores condiciones para la síntesis, donde se evaluaron los parámetros de uniformidad en el tamaño y dispersión de las nanopartículas en las fibras. La tercera consistió en la caracterización del bionanocomposito de fique/ZnO. Finalmente, en la última etapa, se realizaron ensayos de degradación de fenoles sustituidos con el bionanocomposito. La figura 6 muestra un esquema general que representa las etapas metodológicas del procedimiento experimental.



**Figura 6.** Esquema general de la estrategia metodológica.

### **3.1 Materiales y reactivos.**

Las fibras de fique crudas, fueron adquiridas de la Asociación de Productores de Fique (ASODEFIQUE), en Mogotes, Santander, Colombia. El sulfato de zinc heptahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl), ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ) y 2,4,6-triclorofenol ( $C_6H_3Cl_3O$ ) fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Germany). Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional. En las pruebas de degradación de fenoles la solución fue preparada usando agua desionizada con una resistencia de  $>18.2 \text{ M}\Omega$ .

### **3.2 Preparación de las fibras de fique**

#### **3.2.1 Limpieza de las fibras de fique.**

Las fibras de fique crudas fueron cepilladas y tratadas en un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonics, 40 kHz, 130 W) con el fin de suavizar, limpiar y reducir el contenido de carbonatos, lignina, clorofila, saponinas y residuos de material vegetal. El proceso se realizó en agua destilada durante una hora a temperatura ambiente. Después del tratamiento con ultrasonido, las fibras se secaron a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [19].

#### **3.2.2 Cationización de las fibras de fique.**

Se sumergieron fibras de fique limpias en una solución acuosa de HCl 6% en peso durante 3 horas; posteriormente, las fibras se lavaron con agua destilada y transfirieron a una solución acuosa de NaOH 6% en peso durante 3 horas y finalmente se secaron a  $60^\circ\text{C}$  [58].

### **3.3 Síntesis del bionanocomposito en base a fibras de fique y nanopartículas de óxido de zinc.**

La síntesis se realizó adaptando el procedimiento reportado por Kawano e Imai en 2006 [50]. La síntesis comprende dos etapas: la primera donde se adicionan los precursores y la segunda donde se varía la fuerza motriz de reacción (térmica o mecánica). En un vaso de precipitado de 250 mL se colocaron 1.5 g de fibras cationizadas, 50 mL de agua desionizada y 25 mL de solución de hidróxido de

sodio. A esta mezcla se le adicionaron 25 mL de solución de ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, de concentración variable, a razón de 1 mL/min. La tabla 3 compila las relaciones molares [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] empleadas en las síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de fique.

**Tabla 2.** Relación molar entre los iones hidroxilo e iones zinc.

Iones OH <sup>-</sup> en 25 mL de solución [mmol]	Iones Zn <sup>2+</sup> en 25 mL de solución [mmol]	Relación molar [OH <sup>-</sup> ]/[Zn <sup>2+</sup> ]
100	5	20:1
50	5	10:1
20	5	4:1

Se evaluó la interacción de dos factores en cada tipo de síntesis: la relación molar entre los iones hidroxilo e iones zinc y el tiempo al que el sistema se suministró energía (térmica o mecánica). Las condiciones de síntesis para los ensayos con fuerza motriz térmica se observan en la tabla 4.

**Tabla 3.** Factores que influyen en la síntesis con calentamiento.

Síntesis térmica		Relación Molar		
		20:1	10:1	4:1
Tiempo [minutos]	60	C1	C3	C5
	120	C2	C4	C6

En el caso de la síntesis asistida con ultrasonido, se utilizó un procesador *SONIC vibra cell* VC 750 Watt, Frecuencia 20 kHz y amplitud del 40%. *Sonic & Materials*, USA.

**Tabla 4.** Factores que influyen en la síntesis asistida con ultrasonido.

Síntesis asistida con ultrasonido		Relación Molar		
		20:1	10:1	4:1
Tiempo [minutos]	20	U1	U3	U5
	40	U2	U4	U6

La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante y se tomaron muestras de la solución a lo largo de la reacción para realizar monitoreo por medio de espectroscopia UV-Vis, para lo cual se usó un espectrómetro marca Thermo Scientific Genesys 10S. Los parámetros utilizados en la toma de los espectros fueron: velocidad de escaneo media y slit 1.0 nm. Se tomaron los espectros utilizando como muestra referencia agua desionizada.

### **3.4 Caracterización del bionanocomposito**

#### **3.4.1 Espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).**

La toma de los espectros infrarrojos de las fibras crudas y el material bionanocompuesto, se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada FTIR-ATR marca Bruker A225/Q Platinum con cristal de diamante de índice de refracción 2. Los parámetros usados en la toma de los espectros fueron: ganancia 1, velocidad 2.2, resolución 8,128 scans.

#### **3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).**

Para el análisis de DRX de las fibras, se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci de haz paralelo, radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  y un detector de área VANTEC-500. Cada una de las muestras fue depositada en un portamuestra de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, usando fibras trituradas. La identificación de las fases cristalinas se realizó usando la base de datos del software Crystallographic Search-Match.

### **3.4.3 Fluorescencia de rayos X (FRX).**

Para determinar el contenido de zinc en el material bionanocompuesto, se realizó un análisis cuantitativo empleando curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de FRX, marca BRUKER modelo S8 TIGER, de longitud de onda dispersiva de 4kW, usando un detector de centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos) con un tubo de radio como fuente rayos X y un goniómetro de alta precisión para mediciones de  $\theta$  y  $2\theta$ .

### **3.4.4 Microscopia De Barrido Electrónico (SEM).**

Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) se tomaron usando un equipo QUANTA FEG 650 (FEI) con detector LFD (Large Field Detector), a 15 kV equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). El análisis elemental por EDX se realizó a 20 kV.

### **3.5 Medición de las propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas fueron medidas siguiendo el método ASTM C1557-03 (2008) [59]. Se seleccionaron 20 muestras al azar de cada tipo de fibras: limpias, cationizadas y modificadas (Fibra 1, Fibra 5 y Fibra 9). Se midió el diámetro en 15 diferentes puntos de cada fibra, usando un microscopio óptico *Projectina A.G (Heerbrugg, Switzerland)*. Las medidas de fuerza fueron tomadas con una máquina de ensayos universales (*Testing Machines INC, Amityville, NY*).

### **3.6 Ensayo de degradación de una solución de 2,4,6-triclorofenol**

#### **3.6.1 Identificación de los productos de degradación.**

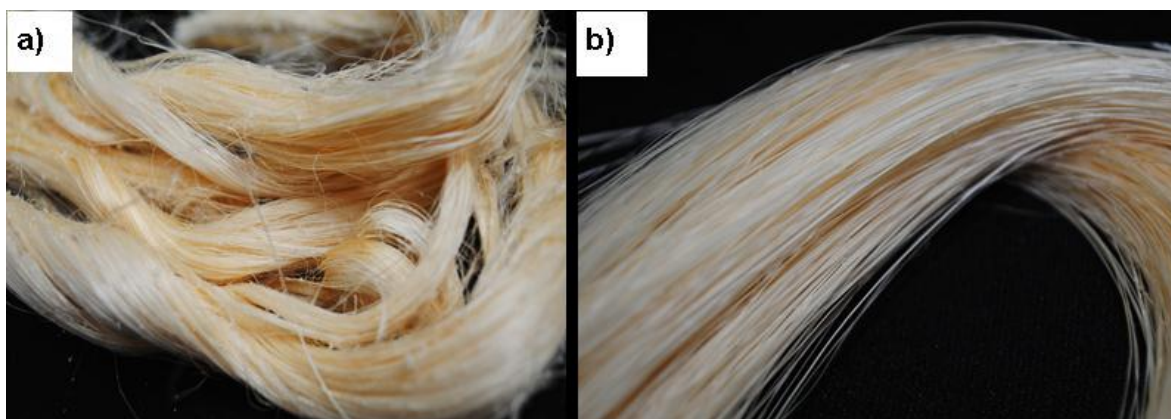
La solución resultante del ensayo de degradación de 2,4,6-triclorofenol fue filtrado empleando un filtro de politetrafluoretileno (PTFE) con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , marca VWR International. La muestra filtrada se inyectó directamente en el espectrómetro de masas marca Bruker Daltonics, modelo Amazon X, equipada con fuente de ionización por electrospray y con analizador de trampa iónica. Los espectros full scan fueron adquiridos por inyección directa de la muestra haciendo

un barrido de 80 a 500 m/z. La espectrometría de masas tándem (MSn) CID se utilizó para identificar los productos de degradación.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis *in situ* de las nanopartículas de óxido de zinc en las fibras de fique.

Las fibras de fique requieren de un pretratamiento en el cual son cuidadosamente cepilladas y sumergidas en un baño de ultrasonido con el fin de suavizar, limpiar y reducir el contenido de carbonatos, clorofila, saponinas y residuos de material vegetal. En la figura 7a, se muestran las fibras crudas tal como son suministradas por ASEDEFIQUE. La apariencia de las fibras cambia con este sencillo procedimiento de limpieza, como lo muestra la figura 7b.



**Figura 8. a.** Fibras de fique antes del procedimiento de limpieza **b.** Fibras de fique después del procedimiento. Fuente: Giftex

Con el objetivo de sintetizar las nanopartículas de óxido de zinc con una distribución de tamaño homogéneo, morfología definida y buena dispersión sin generar aglomeraciones en la superficie de la fibra de fique, se realizó un proceso de cationización [19]. En esta etapa las fibras de fique se ponen en contacto con una solución acuosa de HCl 6% en peso; posteriormente, dichas fibras se dispusieron en una solución acuosa de NaOH 6% en peso. Las hebras de celulosa en las fibras naturales se encuentran unidas mediante una goma natural compuesta de dos fracciones poliméricas, la hemicelulosa y la lignina. La

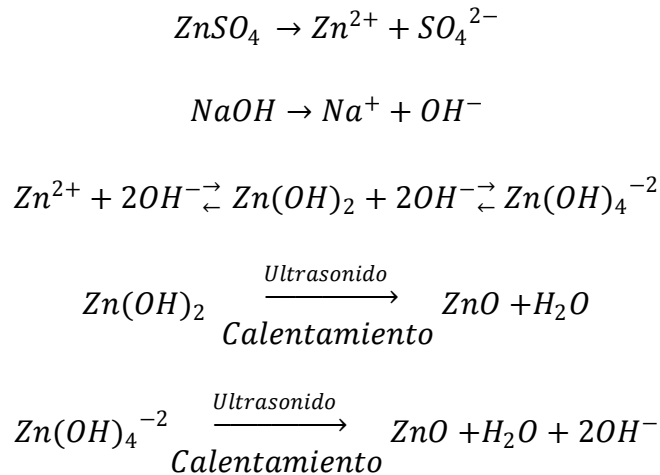
hemicelulosa es un heteropolímero compuesto principalmente por los azúcares xilosa y arabinosa; mientras la lignina es una macromolécula polifenólica compuesta por diferentes unidades de compuestos fenólicos y aromáticos [61]. El tratamiento de cationización no solo implica la modificación del ambiente electrostático de la superficie de la fibra de fique, es decir la formación de grupos  $-CH_2O^-Na^+$  (figura 8) [62]; sino también la eliminación de residuos de cera, aceites, lignina e interrumpe los enlaces de hidrógeno de la hemicelulosa en las fibras de fique, provocando la despolimerización de la celulosa y aumentando el área superficial de la fibra para la fijación *in situ* de nanopartículas de óxido de zinc.



**Figura 9.** Tratamiento alcalino en celulosa [62].

El procedimiento de modificación del medio ambiente electrostático de la superficie de las fibras de fique permite producir un material con capacidad de intercambio catiónico conocido como celulosa alcalina [63]. En la celulosa alcalina el sodio puede ser fácilmente intercambiado por cationes más ácidos o con menores radios, como el caso de cationes divalentes de metales de transición. En nuestro caso este intercambio se da por la diferencia entre los radios iónicos. El radio del  $Na^+$  es de 1.95 Å mientras el del  $Zn^{2+}$  es de 0.74 Å. A menor radio iónico el catión es retenido con mayor fuerza [60]. Posteriormente, cuando las fibras de fique absorben el  $Zn^{2+}$ , este ion interactúa con los iones  $OH^-$  presentes en la solución básica generando diferentes hidróxidos como el  $Zn(OH)_2$  y  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

Estos compuestos se hidrolizan por métodos térmicos o mecánicos para formar ZnO de acuerdo con las reacciones que se compilan en la figura 9.



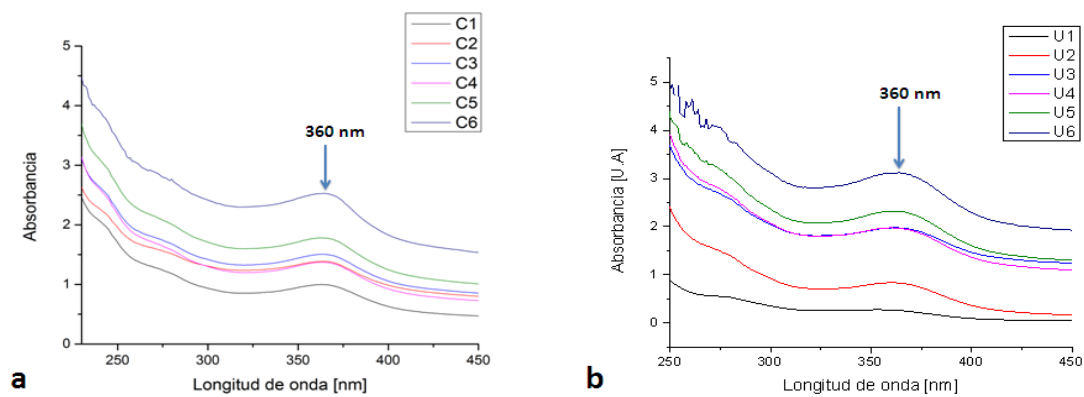
**Figura 10.** Reacciones de formación de óxido de zinc (ZnO) [54].

De acuerdo con la literatura, la utilización de ondas de ultrasonido en la síntesis de nanomateriales permite mejorar sus características de tamaño, dispersión y homogeneidad. El ultrasonido genera un fenómeno de cavitación acústica, que causa la formación, crecimiento y colapso de burbujas en un líquido. Estas burbujas poseen temperatura, presión y tasas de enfriamiento extremadamente altas y propician la ruptura de agregados [54]. En nuestro caso, la síntesis de los nanomateriales se llevó a cabo utilizando temperatura y ondas de ultrasonido.

Con respecto a la metodología de síntesis tomamos como base los reportes de Kawano é Imai [50] que emplean dos órdenes de adición de los precursores, para la síntesis de ZnO en fase homogénea, en lo que los autores llaman ruta ácida y ruta básica. En nuestros experimentos siguiendo la ruta ácida las fibras de fique cationizadas se sumergen en la solución de sulfato de zinc y posteriormente se agrega el hidróxido de sodio. Por su parte en la ruta básica las fibras de fique se sumergen en la solución de hidróxido de sodio y se le adiciona la solución de sulfato de zinc. Estos ensayos preliminares se realizaron con el objetivo de evaluar cuál de las dos rutas de adición producía las nanopartículas de ZnO con

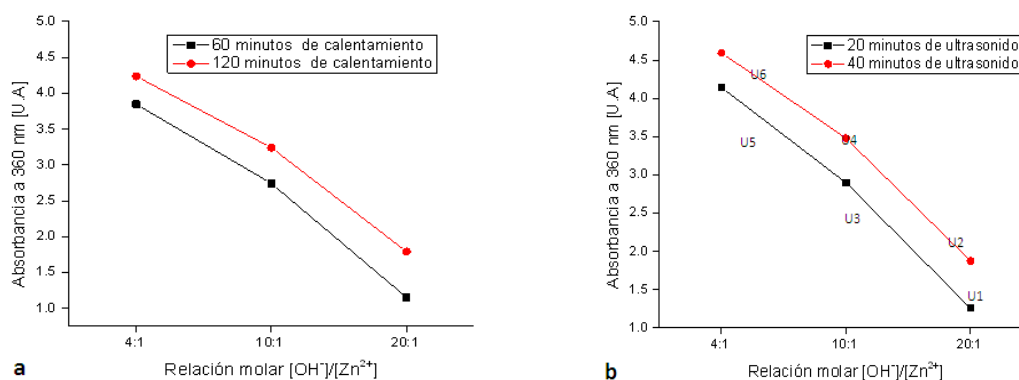
las mejores características: partículas discretas, distribuidas de manera uniforme en la superficie de la fibra y con el menor tamaño de partícula. Según los resultados de microscopía de barrido electrónico SEM, la ruta ácida promueve la formación de gran cantidad de material nanoestructurado lo que causa formación de aglomerados en la superficie de la fibra y aumenta el tamaño de partícula. Por esta razón para todo el proceso de síntesis se empleó la ruta básica.

La formación de ZnO, mediante la ruta básica, es fácilmente observable a simple vista. Una vez se agrega la sal precursora de  $Zn^{2+}$  a la mezcla de reacción (fibras cationizadas y NaOH) se observa inmediatamente el enturbiamiento de la solución y la aparición de un precipitado blanco característico de la presencia de ZnO. Con el ánimo de seguir la evolución de la reacción, empleando calentamiento y ultrasonido, se hizo el análisis de la fase acuosa mediante espectroscopía UV-vis. En la figura 11a se observan los espectros UV-Vis correspondientes a los ensayos C1 a C6 (tabla 4) y en la figura 11b los correspondientes a los ensayos U1 a U6 (tabla 5). También se observa en todos los espectros un pico de máxima absorción en 360 nm, que corresponde al efecto cuántico de recombinación de excitones libres, característico de las nanopartículas de ZnO [64].



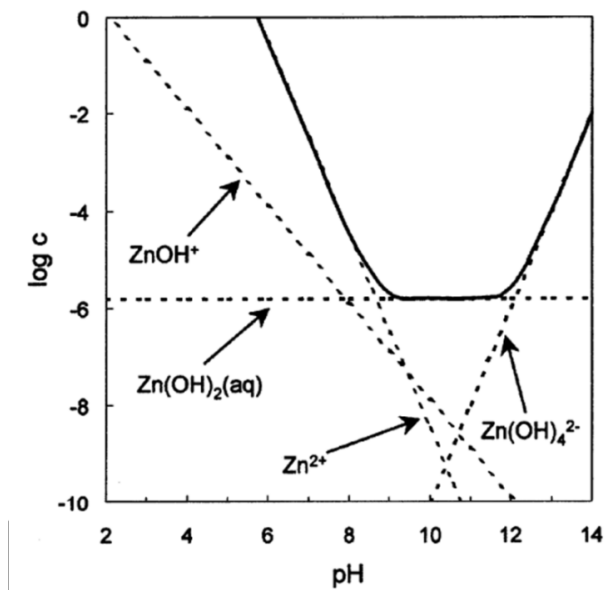
**Figura 11. a.** Seguimiento UV-Vis ensayos C1 a C6. **b.** Seguimiento UV-Vis ensayos U1 a U6.

La figura 12 permite observar el efecto del calentamiento y el ultrasonido en la reacción de formación de ZnO. En la figura se observa, que a menor relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  y medida que pasa el tiempo de reacción la cantidad de ZnO (medida como absorbancia) aumenta en la solución.



**Figura 12.** Relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  vs absorbancia a 360 nm. **a.** ensayos C1 a C6. **b.** ensayos U1 a U6.

Debido a la solubilidad de ZnO en función del pH (figura 12), el crecimiento hidrotérmico de ZnO se produce normalmente en el rango limitado de pH de 9 - 13. Con relaciones molares  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  altas, lo que implica concentraciones de hidróxido de sodio altas, la solubilidad de ZnO se vuelve demasiado alta, por lo que la cristalización más difícil de lograr.



**Figura 13.** Diagrama de estabilidad de fase para el ZnO-H<sub>2</sub>O en función del pH a 25°C [65]

Una vez establecida la influencia de las condiciones de reacción sobre la formación de ZnO en solución, se procedió a investigar el efecto de la deposición del ZnO sobre la estructura de la celulosa, como se discute a continuación.

## 4.2 Caracterización del bionanocomposito

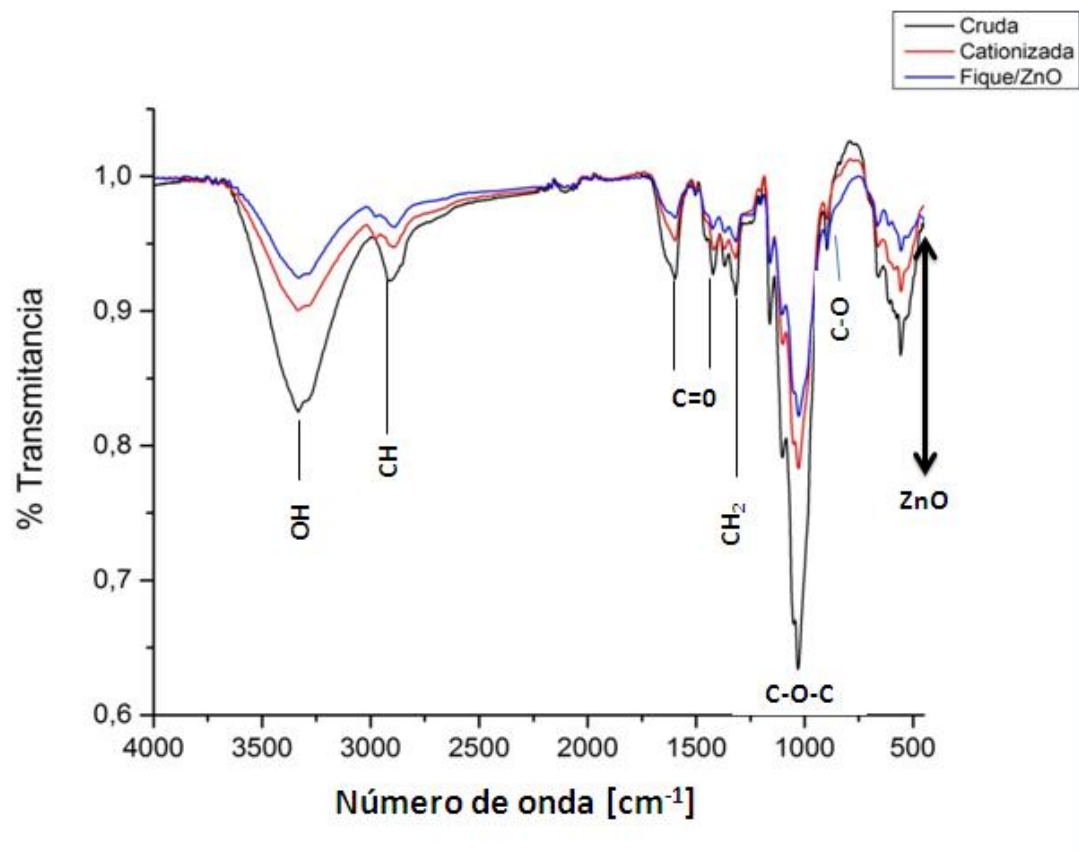
### 4.2.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

La premisa al realizar el análisis de las fibras modificadas por medio de espectroscopia infrarroja es: la superficie de las fibras de fique, formada por poros y canales de dimensiones micrométricas, cumplen la función de ser reactores en procesos de síntesis de nanopartículas; por lo tanto, la celulosa que hace parte de estos canales y poros, cumple una función de soporte y no se involucra ni sufre alteraciones químicas durante las reacciones de síntesis. Para confirmar esta premisa es necesario comprobar que la celulosa de las fibras de fique no se altera químicamente durante las reacciones de síntesis; esta información se puede

extraer mediante el análisis IR de los materiales crudos y modificados y su comparación.

En la Figura 13 se observan superpuestos los espectros infrarrojos de las fibras limpias, las fibras cationizadas y las fibras modificadas con ZnO. Como se observa en la figura todos los materiales exhiben bandas de absorción, comunes que son características de la celulosa, hemicelulosa y lignina, como se observa en la tabla 6. Por otra parte la figura 12 también muestra que, cuando se comparan con las fibras crudas, las fibras cationizadas y el bionanocomposito presentan una disminución en la intensidad en dos bandas importantes: la primera en  $1268\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del enlace C-O del anillo en el grupo guayacilo de la lignina; y la segunda, en  $1730\text{ cm}^{-1}$ , debido a la reducción de los grupos carbonilo (C=O) presentes en la hemicelulosa y lignina [61]. La eliminación de hemicelulosa y lignina se evidencia por la disminución de las bandas antes mencionadas, y está directamente relacionada con el tratamiento alcalino al que se sometieron las fibras de fique para producir celulosa alcalina. La variación en la intensidad de estas dos bandas, relacionadas exclusivamente con la lignina, permite concluir que la estructura de la celulosa no sufre alteraciones químicas durante el proceso de síntesis.

Aunque los espectros ATR son útiles para hacer seguimiento de las transformaciones del soporte celulósico, infortunadamente no dan información sobre la presencia del ZnO sobre las fibras de fique. Esto se debe a que la señal característica del ZnO, localizada en  $453\text{ cm}^{-1}$  y correspondiente a la vibración del enlace Zn-O, se solapa con señales características de la celulosa en esa región del espectro IR.



**Figura 14.** Espectro FTIR-ATR de fibras de figue limpias, fibras de figue cationizadas y bionanocomposito figue/ZnO.

**Tabla 6.** Correlación entre espectro FTIR-ATR, la estructura de la celulosa y el bionanocomposito.

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Modo vibracional
3600- 3330	OH (Tensión) – puentes de hidrogeno intermoleculares de la celulosa
2898	C-H (Tensión)
<b>1730</b>	<b>C=O (Tensión) hemicelulosa, lignina.</b>
1624	OH (agua absorbida, Tensión)
1425	HCH, OCH(Flexión en el plano
1318	CH <sub>2</sub> en el C1 (Balanceo)
<b>1268</b>	<b>Enlaces C-O de la lignina</b>
1182	C-O-C enlace glucosídico $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) ( tensión asimétrica )
1029	C-C, C-OH, C-H (Vibraciones de grupo)
435	Vibración enlace Zn-O

Una vez establecido el hecho de que no hubo cambio en el soporte celulósico, procedimos a establecer la identidad de la capa de óxido depositado sobre la superficie de la fibra mediante difracción de rayos X.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

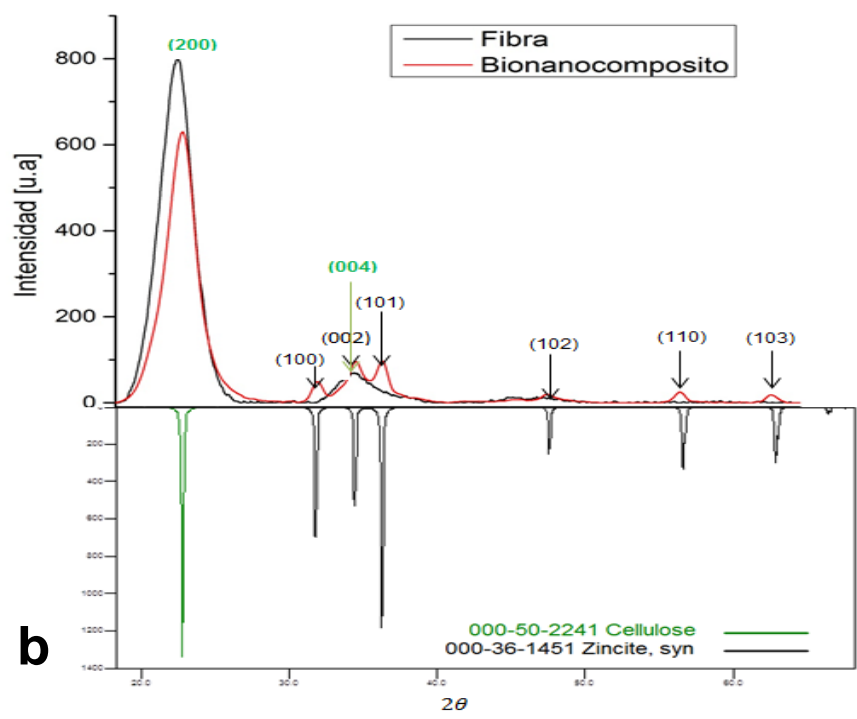
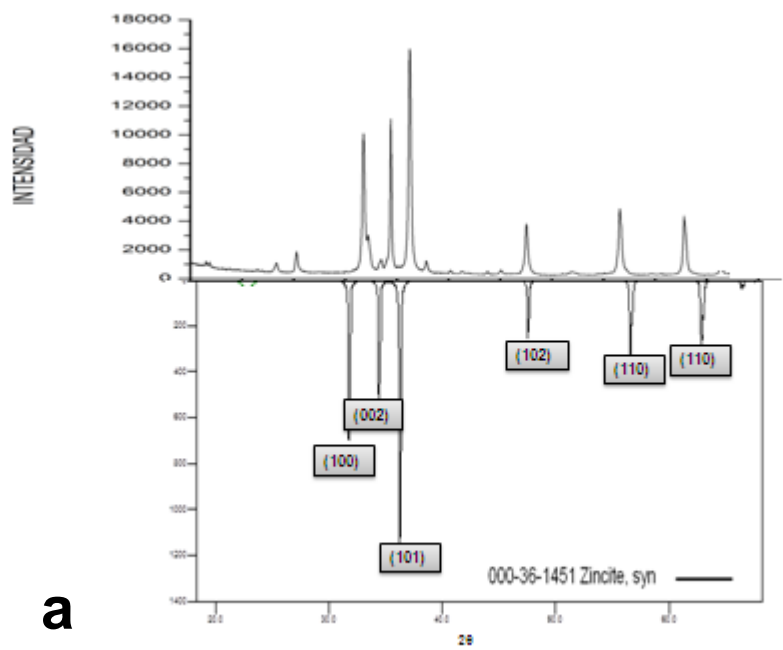
La figura 15 corresponde al patrón de rayos X del sólido que precipitó de la mezcla de reacción, las fibras de fique y la muestra de bionanocomposito Fique/ZnO. La figura 15a muestra el patrón de difracción del sólido remanente de la mezcla de reacción, el cual presenta cinco picos principales con valores  $2\theta=31.80^\circ$ ,  $34.26^\circ$ ,  $36.27^\circ$ ,  $47.58^\circ$  y  $56.63^\circ$  que corresponden a los planos (100), (002), (101), (102) y

(110) respectivamente de la fase hexagonal de ZnO tipo wurzita (JCPDS: 36-1451) con grupo espacial P63mc (C46v).

Las fibras de fique limpias y el material bionanocompuesto presentan señales en  $2\theta=22.4^\circ$ ,  $35.00^\circ$ , correspondientes a los planos (200) y (004) de la celulosa cristalina tipo I (JCOPDS: 50-2241). La celulosa tipo I, también denominada celulosa nativa, corresponde a la estructura polimorfa de la celulosa más abundante en la naturaleza [66]. La presencia de estas señales comprueba que la estructura de la celulosa no se altera durante la síntesis *in situ* de óxido de zinc sobre las fibras de fique. En el material bionanocompuesto se observan señales tanto de celulosa como del óxido de zinc. Los valores de los ángulos  $2\theta$  y los planos del bionanocomposito son compilados en la tabla 7.

**Tabla 7.** Correlación entre ángulos  $2\theta$  y planos del patrón de difracción de rayos X del bionanocomposito.

<b>2-Theta [°]</b>	<b>Índice de Miller</b>
20.30	(200)
31.80	(100)
34.26	(002)
36.27	(101)
47.58	(102)
56.63	(110)
62.87	(103)



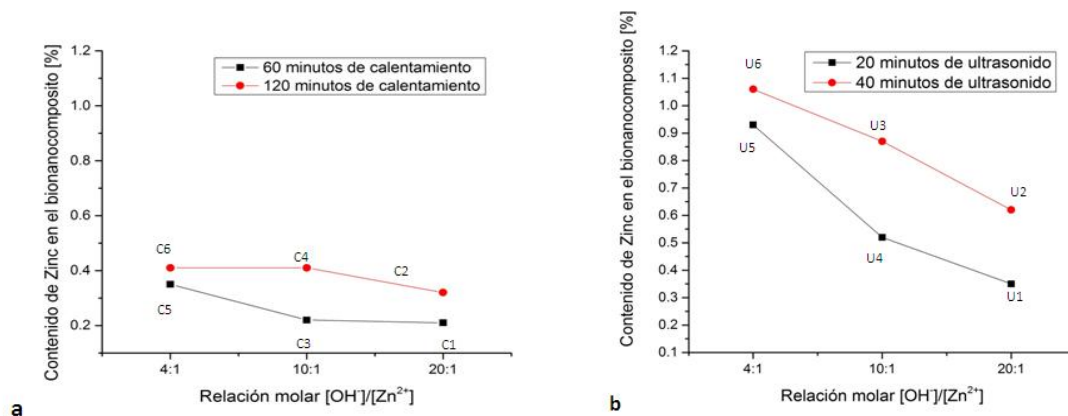
**Figura 15.** Patrón de difracción de rayos X de las fibras de fique, bionanocomposito y el óxido de zinc (ZnO).

### 4.2.3 Fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis de FRX permite cuantificar la cantidad de zinc presente en el bionanocomposito de fique/ZnO. En la figura 16 se puede estudiar los efectos en el contenido de zinc presente en el material bionanocompuesto, cuando se varían las condiciones de síntesis, tiempo de calentamiento e irradiación ultrasónica, y relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . En primer lugar se evidencia que, a mayor tiempo de reacción, aumenta el contenido de zinc.

El segundo efecto es la variación en la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Se observa que en condiciones de relaciones molares  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  altas, que implican concentraciones altas de base, las nanopartículas de ZnO probablemente se forman y disuelven debido a las condiciones básicas de la mezcla de reacción lo que en su turno disminuye la cantidad de ZnO depositado en la superficie de la fibra de fique (véase figura 12). Previamente se escogió la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  20:1 basándose en los reportes de Kawano e Imai [50], con el fin de reproducir los resultados obtenidos bajo estas condiciones de síntesis, dado que la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  20:1 obtuvo nanopartículas con las mejores características en forma, tamaño y distribución de tamaños. Bajo estas condiciones se obtuvo morfologías definidas (esferas y nanovarillas) con dimensiones en un rango de 32 nm a 123 nm.

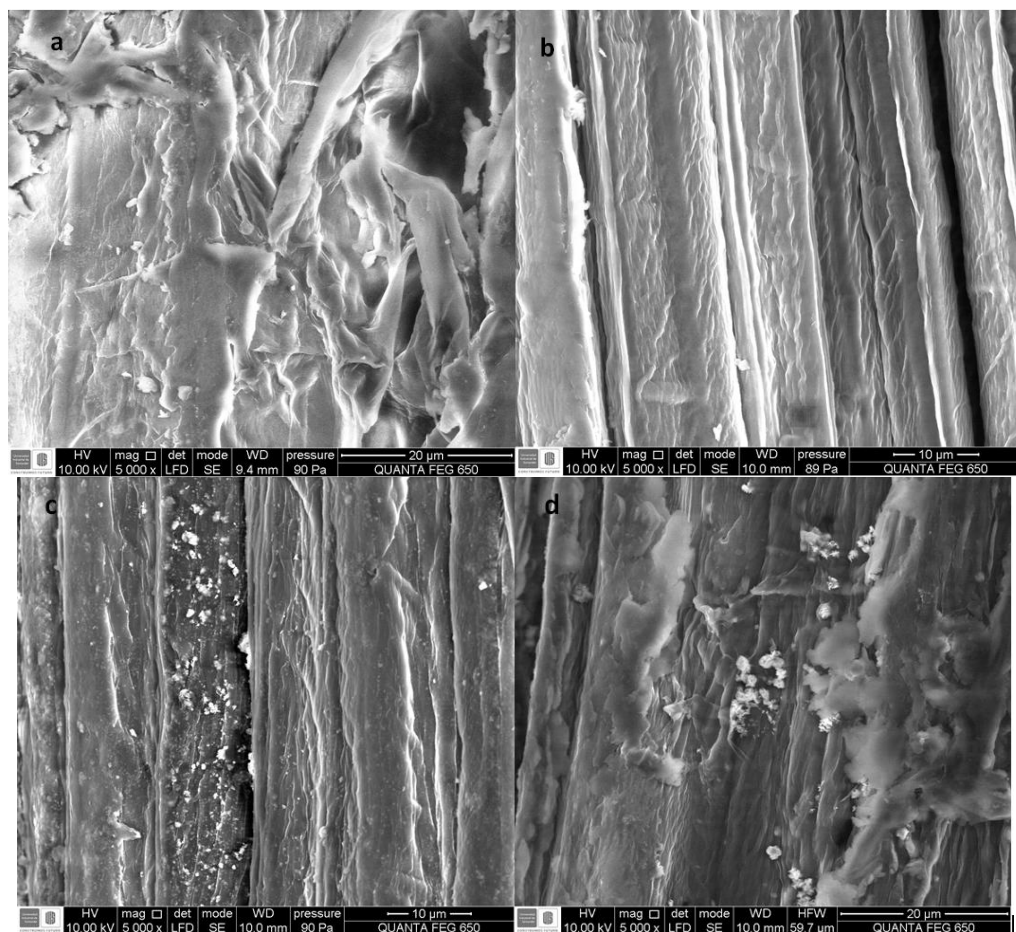
Por otra parte, el uso de irradiación de ultrasonido propicia la formación de ZnO (medida como contenido de zinc en la fibra) en periodos de tiempo más cortos que en las reacciones en las que se usa calentamiento. Es decir, de acuerdo con nuestras observaciones, 40 minutos de radiación de ultrasonido para las condiciones de síntesis:  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  4:1 se obtiene casi tres veces de cantidad de ZnO que a 120 minutos de calentamiento (figura 16), lo que implica que el proceso de síntesis asistida con ultrasonido requiere de tiempos de reacción menores comparados con proceso de síntesis con calentamiento.



**Figura 16.** Contenido de zinc en el material bionanocompuesto fique/ZnO. a. Ensayos C1 a C6. b. Ensayos U1 a U6.

#### 4.2.4 Microscopia de barrido electrónico (SEM).

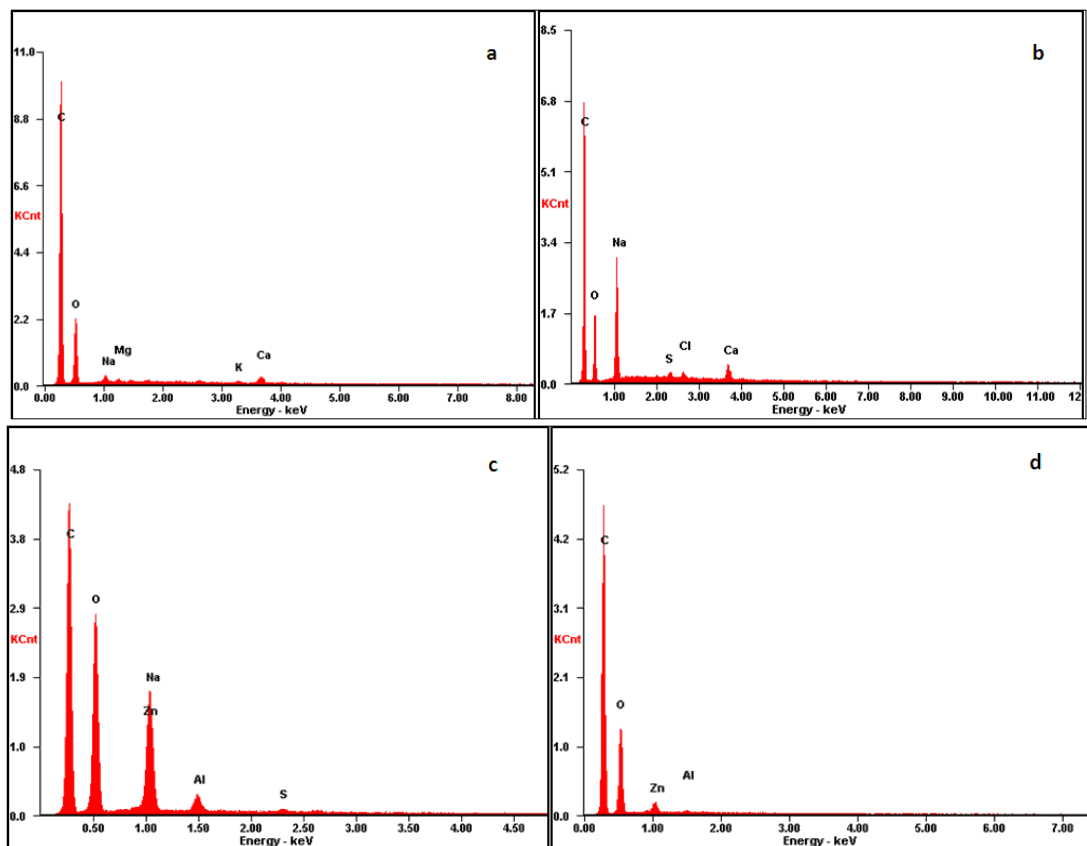
El análisis microscópico de las fibras de fique, permitió confirmar que la superficie de las fibras es altamente heterogénea, compuesta por microfibras helicoidales, canales de diámetros microscópicos, cavidades y microporos que proveen los sitios en donde ocurren las reacciones de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc (Figura 17a). Como se observa en las micrografías de las fibras de fique cationizadas (Figura 17b), su superficie está más expuesta, debido a la disminución de compuestos como lignina, pectinas y ceras, que envuelven las microfibrillas de celulosa. El procedimiento de cationización permite que la celulosa de las fibras sea más accesible para la fijación *in situ* del óxido de zinc. En el caso del material bionanocompuesto en base a fibras de fique y óxido de zinc, los resultados de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopias SEM del bionanocomposito, corroboran la deposición del de óxido de zinc en la superficie de las fibras de fique (Figura17c y 17d).



**Figura 17.** Micrografías SEM de magnificación 5000X. **a.** Fibras limpias. **b.** Fibras cationizadas. **c.** Bionanocomposito U1. **d.** Bionanocomposito C1.

Los análisis realizados por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) a las muestras de fibras de fique, limpias y cationizadas (Figura 18 a), confirman la presencia de los elementos constituyentes de las mismas: oxígeno y carbono, como los elementos mayoritarios, también se determinó la presencia de elementos como calcio, magnesio, potasio y sodio, constituyentes característicos de fibras naturales. En el caso de las fibras cationizadas (Figura 18b), el sodio tiene una señal significativa, debido a la formación de enlaces del tipo  $-CH_2O^-Na^+$  producto del tratamiento alcalino al que se someten las fibras de fique. El análisis EDS del material bionanocompuesto (Figura 18c y d), contiene tanto los elementos de las

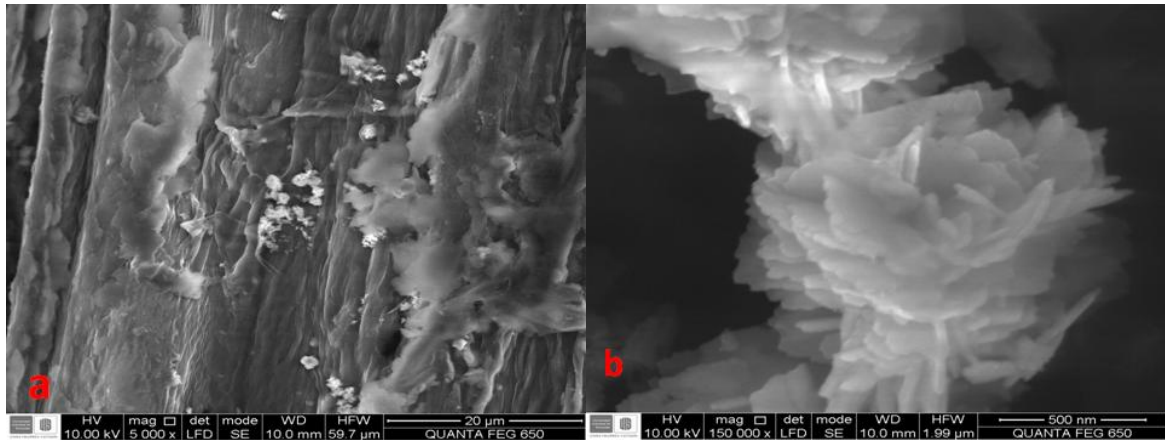
fibras de cationizadas (oxígeno, carbono y sodio), como señal significativa de zinc, corroborando la deposición de zinc en la fibra. También se observan señales de aluminio y azufre. La señal de azufre se debe al uso sulfato de zinc heptahidratado como precursor de zinc en el proceso de síntesis. Por otra parte, la señal de aluminio se puede atribuir al uso de papel aluminio como contenedor de las fibras de fique en el proceso de secado posterior a la síntesis.



**Figura 18.** Análisis elemental por EDS. **a.** Fibras limpias. **b.** Fibras cationizadas. **c.** Bionanocomposito U1. **d.** bionanocomposito C1.

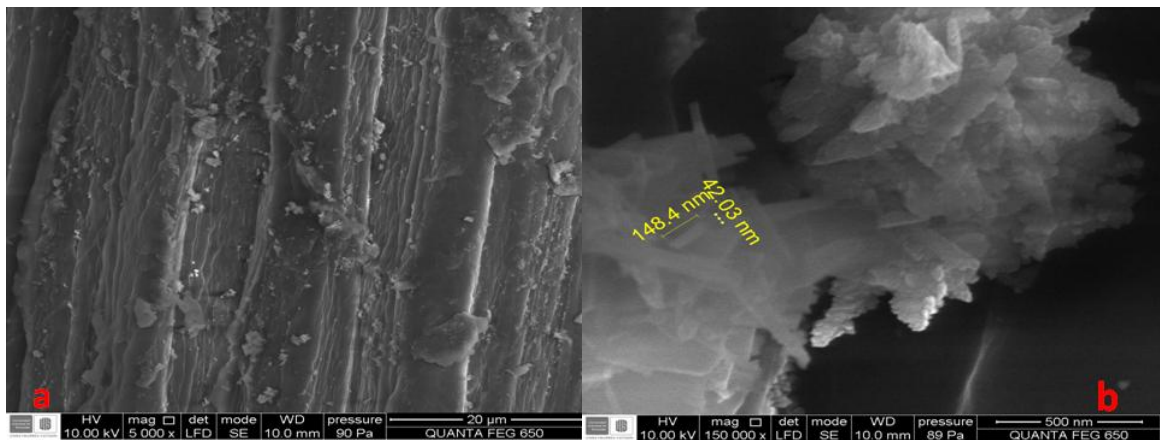
Se tomaron micrográficas SEM de los bionanocompositos sintetizados que registraron los valores extremos de contenido de zinc en las fibras de fique, en

base a los resultados por fluorescencia de rayos X (FRX), con el objetivo de evaluar la influencia que ejerce la variación de condiciones de síntesis en la deposición sobre la fibra de fique, morfología y tamaño de partícula.



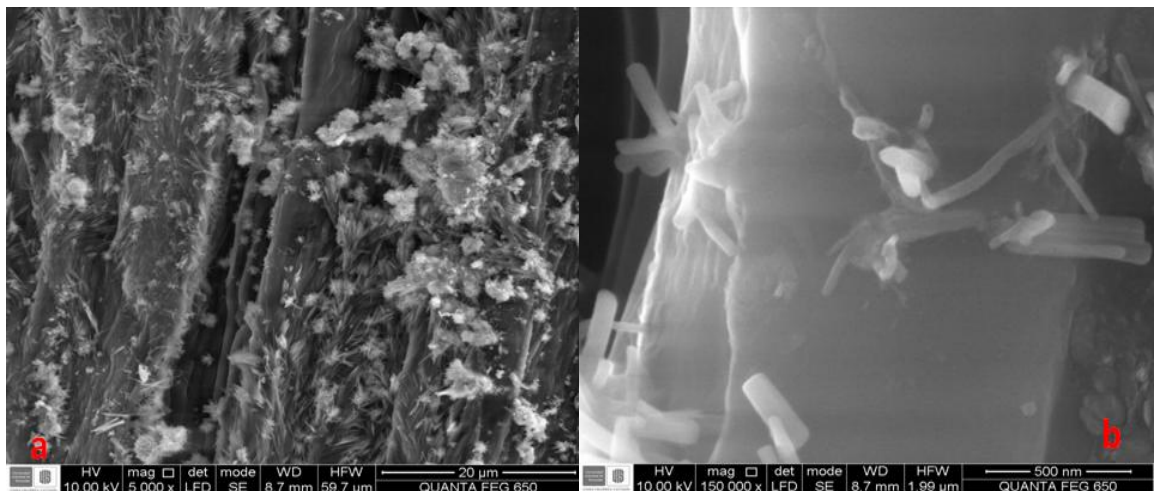
**Figura 19.** Micrografía SEM del bionanocomposito Figue/ZnO, ensayo C1. Magnificación: **a.** 5000 X. **b.** 150000 X.

Las figuras 19 a y b corresponden al bionanocomposito fique/ZnO obtenido por calentamiento, ensayo C1 (relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  20:1 y 60 minutos de calentamiento). Se puede observar en la figura 19b la morfología de las nanopartículas de óxido de zinc, corresponde a laminas que se superponen dando la apariencia de una flor. Wahab *et al.* [67], reportó la síntesis de nanopartículas de ZnO en solución, a partir de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e hidracina hidratada ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Realizó el proceso de síntesis utilizando la metodología de reflujo durante diferentes tiempos (6, 12, 18 y 24 h). La morfología de flores a partir de láminas de nanopartículas de ZnO la obtuvo en tiempo de reflujo superior a 18 h.



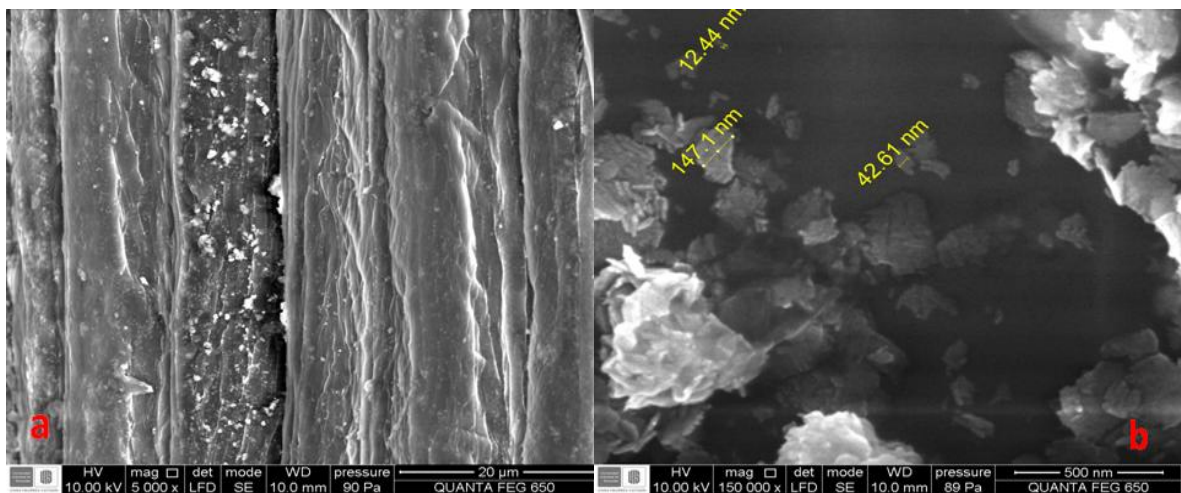
**Figura 20.** Micrografía SEM del bionanocomposito Figue/ZnO, ensayo C6. Magnificación:  
**a.** 5000 X. **b.** 150000 X.

La figura 20 a y b corresponden a las micrografías del ensayo C6 (relación molar  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$  4:1 y 120 minutos de calentamiento). Se observan mayor cantidad de material depositado en la superficie de las fibras de fique (figura 20 a) y un cambio en la morfología de las nanopartículas sintetizadas dado que a mayor cantidad se da formación de aglomerados y no se puede definir formas geométricas, estas nanopartículas presentan dimensiones de 42.03 nm a 148.4 nm.(figura 20b)



**Figura 21.** Micrografía SEM del bionanocomposito Figue/ZnO, ensayo U1. Magnificación:  
**a.** 5000 X. **b.** 150000 X.

Katepetch *et al*, [54] reportan la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc en celulosa bacteriana a través de sonoquímica con dimensiones de 53 a 60 nm, sin forma definida. De igual manera, Perelshtein *et al* (2009) [56], reportó la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxido de zinc en algodón con sonificación se da una distribución homogénea en la fibra de algodón y tamaños de partículas aproximadas de 30 nm, sin forma definida. En ambos trabajos se comprobó que se puede depositar óxido de zinc nanoparticulado en celulosa bacteriana y de origen vegetal como el algodón, pero sin forma definida. Las figuras 21 a y b corresponden a las micrografías SEM del ensayo U1 (relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  20:1 y 20 minutos de radiación ultrasónica). Se observan la deposición de ZnO sobre las fibras de fique con formas definidas, en este caso la formación de nanobarras de ZnO y aglomerados de barras para formar flores.



**Figura 22.** Micrografía SEM del bionanocomposito Figue/ZnO, ensayo U6. Magnificación: **a.** 5000 X. **b.** 150000 X.

Las figuras 22 a y b corresponden a las micrografías SEM del ensayo U2 (relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  4:1 y 40 minutos de radiación ultrasónica). En la figura 22 b se observa que bajo estas condiciones de síntesis se generan nanopartículas en

forma de plaquetas bien definidas con dimensiones promedio entre 12.44 nm y 147.1 nm.

Los ensayos C6 y U6 registraron el mayor contenido de zinc en la fibra de fique y en las micrografías SEM de estos ensayos se observó que la deposición del material generó aglomeraciones de cristales con diferentes morfologías. El ensayo U1, presenta una buena combinación en las condiciones de síntesis de nanopartículas óxido de zinc sobre fibras de fique, donde las nanopartículas exhiben una mayor área superficial, debido a su menor tamaño, cualidad fundamental en la degradación catalítica de contaminantes en aguas.

#### **4.3 Medición de las propiedades mecánicas.**

En esta sección se reportan los resultados de la medición de las propiedades mecánicas de las fibras empleadas: limpias, cationizadas y modificadas. Se midió la resistencia de tensión ( $\sigma$ ), y el porcentaje (%) de elongación a la fractura, utilizando las fibras limpias como muestra de referencia. Las propiedades mecánicas establecen cualidades tensiles de la fibra de fique, por ejemplo, la resistencia de tensión se define como la relación entre la máxima carga soportada y el área transversal original. El porcentaje de elongación a la fractura, indica la ductilidad con la que cuenta el material, esto significa la capacidad que tiene el material para deformarse antes de llegar al punto de ruptura del mismo [59]. Por tanto, las pruebas se realizaron con el objetivo de evaluar el efecto del proceso de cationización de las fibras y la influencia de las dos rutas sintéticas. Se realizó una selección aleatoria de 20 fibras diferentes, cada valor de diámetro corresponde a un promedio de 300 valores de cada una de estas fibras. Las pruebas se realizaron utilizando una máquina de ensayos universales, de acuerdo con la norma ASTM C1557-03 (2008) [59]. La tabla 10 muestra los valores promedio obtenidos de las pruebas mecánicas.

**Tabla 10.** Propiedades mecánicas de las fibras de Fique limpias, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas.

Muestras	Diámetro Promedio [mm]	Error estándar	Resistencia a la tensión [MPa]	Error estándar	Elongación a la fractura [%]	Error estándar
Fibras limpias	0.23	$2.7 \times 10^{-3}$	206	7.54	7.2	0.38
Fibras cationizadas	0.17 (↓26.1%)	$3.7 \times 10^{-3}$	212 (↑3%)	15.4	8.7	1.45
C1	0.18 (↓21.7%)	$1.9 \times 10^{-3}$	235 (↑14%)	4.89	9.5	0.19
U6	0.19 (↓17.4%)	$2.0 \times 10^{-3}$	272 (↑32%)	5.43	11.3	0.24

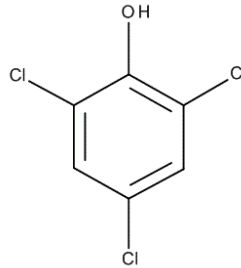
Las fibras de fique limpias, con un diámetro promedio de 0.23 mm, presentan una resistencia mecánica de 206 MPa, coherente con los datos reportados en literatura (204 MPa para fibras de fique con un diámetro de 0.22 mm) [59]. El tratamiento alcalino de fibras naturales de celulosa produce un fenómeno conocido como fibrilación, en el cual las fibras de gran tamaño se dividen en microfibras. Esto produce un aumento del área superficial efectiva de las fibras de celulosa, debido a la disminución del diámetro de las fibras induciendo un incremento en la resistencia a la tensión. La disminución del diámetro de las fibras cationizadas, con respecto al diámetro de las fibras crudas fue de la siguiente manera: en las fibras cationizadas disminuyó en un 26.1%, en las fibras empleadas en la síntesis *in situ* de nanopartículas de ZnO la disminución fue del 21.7 y 17.4%. Este comportamiento es coherente con los datos reportados en literatura, donde la disminución del diámetro puede llegar a valores de 23% [59].

La segunda propiedad medida fue la elongación a la fractura. Esta propiedad en las fibras de fique crudas tiene un valor promedio de 7.2%. Este valor promedio es mayor a los valores reportados para otro tipo de fibras como el sisal, yute y henequén donde esta propiedad tiene un valor en el rango entre 1 a 3% [58]. En la tabla 10 se puede observar que la propiedad de la elongación a la fractura aumenta en las fibras cationizadas y en el material bionanocompuesto. Esto se asocia a la eliminación de las fracciones poliméricas, hemicelulosa y lignina, por medio del tratamiento al que son sometidas.

El material bionanocompuesto en base a Fique/ZnO presenta un aumento de la resistencia de tensión, de 14% para el ensayo C1 y 32% el ensayo U6. Este aumento se asocia a la síntesis de nanoestructuras en la superficie expuesta por las microfibras, permitiendo una interconexión de las mismas [68], además a la cantidad de ZnO depositado en las fibras (Véase sección 4.3.4) como se evidencia en los resultados de fluorescencia de rayos X de estos bionanocompositos.

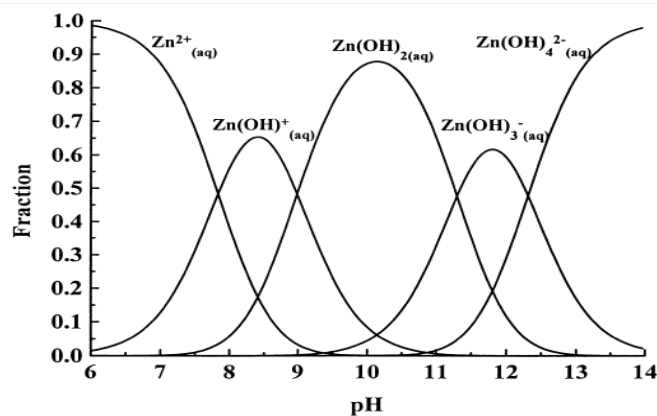
#### **4.4 Ensayos de degradación de 2,4,6-triclorofenol.**

Entre los compuestos con más alta toxicidad presentes en las corrientes de aguas residuales se encuentra el fenol, el cual al reaccionar con el cloro que se utiliza en la mayoría de países para el tratamiento de agua potable, forma compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y resistentes a la biodegradación que el mismo fenol [69]. El 2,4,6-triclorofenol (figura 19) despierta gran inquietud medioambiental, debido a su mutagenicidad y carcinogenicidad [69]. Este compuesto constituye uno de los intermediarios de la síntesis de plaguicidas, fungicidas y pesticidas más empleados en la agricultura. Por ende, su introducción en el medio ambiente, el control y degradación en aguas superficiales, es de total interés y una problemática ambiental que necesita soluciones viables, fáciles, aplicables y no tóxicas.



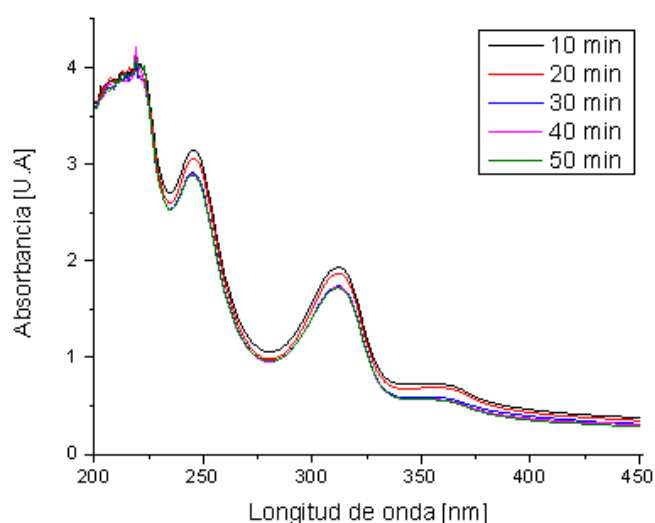
**Figura 22.** Estructura molecular del 2,4,6-triclorofenol.[70].

Se evaluó la capacidad de degradación de 2,4,6-triclorofenol, usando el material bionanocompuesto sintetizado (fique/ZnO) como catalizador. Se empleó el bionanocomposito bajo las condiciones del ensayo U1. Durante todo el procedimiento de degradación, la solución de 2,4,6-triclorofenol de concentración de 200 ppm tuvo un pH de 7. En este valor de pH, el potencial zeta de la superficie del zinc es positivo (figura 20), permitiendo la interacción con el fenóxido, especie aniónica del 2,4,6-triclorofenol [71].



**Figura 23.** Especies iónicas del zinc en un rango de pH de 6 a 14. [71].

Se realizó un seguimiento por espectroscopia UV-Vis de la muestra de 2,4,6-triclorofenol durante el periodo de reacción que fue de 60 minutos (figura 21). Luego de terminada la reacción, se observó la disminución gradual de la absorbancia de la muestra de 2,4,6-triclorofenol, lo que sugiere que la presencia del material bionanocompuesto de fibras de fique y nanopartículas de óxido de zinc interactúa con la muestra de 2,4,6-triclorofenol, disminuyendo su concentración de manera paulatina.



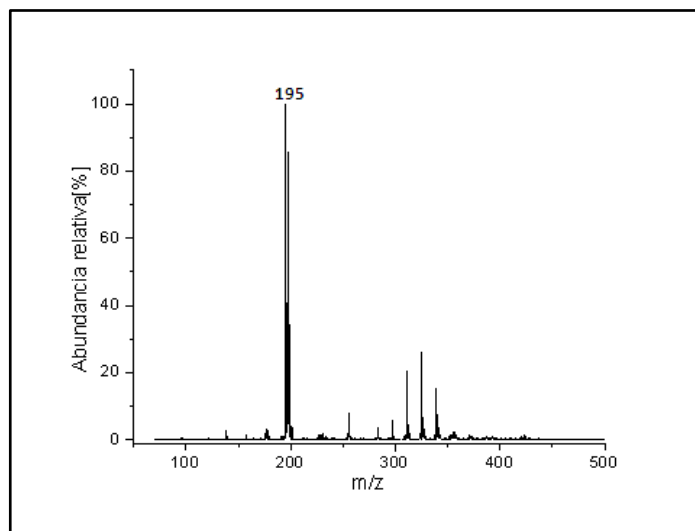
**Figura 24.** Espectro UV-Vis del ensayo de degradación del 2,4,6-triclorofenol usando el bionanocomposito Fique/ZnO a pH 7.

#### **4.4.1. Identificación de los productos de degradación de la solución de 2,4,6-triclorofenol tratada con el bionanocomposito de Fique/ZnO.**

La caracterización de los productos de reacción formados fue realizada haciendo uso de espectrometría de masas y estos corresponden a la degradación del 2,4,6-triclorofenol promovida por la generación de radicales hidroxilo a través de la interacción de  $H_2O$  con el bionanocomposito Fique/ZnO. El método de ionización escogido de acuerdo a la naturaleza química del analito fue electrospray en el

modo del ion negativo ESI (-)-MS. La notable ventaja que posee esta técnica de análisis es que permite transferir especies desde la fase condensada a la fase gaseosa evitando las reacciones secundarias no deseadas, lo que permite que los iones generados por ESI estén estrechamente relacionados con los presentes en la solución [44].

Se muestra el espectro ESI (-)-MS de la alícuota colectada después de 60 minutos de reacción (figura 22). Se observa la señal de mayor abundancia en  $m/z$  195 que corresponde a 2,4,6-triclorofenol en su forma aniónica. Esta especie aniónica es predominante en solución acuosa a pH neutro. En base a este espectro ESI (-)-MS, la detección de productos de degradación es nula.



**Figura 25.** Espectro ESI (-)-MS de la solución 2,4,6-triclorofenol.

Debe tomarse en cuenta los ensayos de degradación de 2,4,6-triclorofenol se realizaron a temperatura ambiente, con agitación constante y en presencia de luz solar. Sin embargo, debe considerarse que el óxido de zinc funciona como fotocatalizador, por lo que en el grupo de investigación GIFTEX se realizarán ensayos de fotodegradación de clorofenoles, utilizando como catalizador el

bionanocomposito de fique/ZnO en presencia de luz visible proporcionada por una lámpara de halógeno de 100 W marca OSRAM de longitud de onda 500 nm, en un fotoreactor de cuarzo tipo “immersion well” , fabricado por Ace Glass-7880. La identificación de los productos de degradación se realizará por medio del estudio ESI-MS y a partir de los resultados observados se propondrá una ruta de degradación.

## 5. CONCLUSIONES

Las fibras de fique son un soporte eficiente para la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxido de zinc. Las fibras de fique tienen una superficie heterogénea, compuesta por fibrillas helicoides, cavidades y canales de dimensiones micrométricas, que actúan como nanoreactores. Asimismo, la alta densidad electrónica, en la superficie de las fibras, colabora en la síntesis y estabilización de las nanopartículas de óxido de zinc.

La preparación de las fibras de fique, con irradiación ultrasónica y el tratamiento con soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, promovió la reducción de los componentes no celulósicos permitiendo que la celulosa de la fibra de fique interactuara de manera eficaz con los precursores de las nanopartículas de óxido de zinc.

Al aumentar la relación molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  disminuye la cantidad de material depositado sobre las fibras de fique, generando nanopartículas de ZnO con formas de nanobarras y nanoflores, con una distribución de tamaños homogénea.

El uso de radiación ultrasónica en la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de fique disminuye el tiempo de reacción de formación y mejora la transferencia de nanopartículas de óxido de zinc a las fibras de fique.

El uso de técnicas de espectroscopia y microscopia electrónica (UV-Vis, DRX, FRX, SEM) permitió la identificación óxido de zinc sintetizado y la caracterización estructural y morfológica del material bionanocompuesto de fique/ZnO.

Las fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de zinc, en general aumentaron sus propiedades mecánicas como resistencia a la tensión y porcentaje de elongación a la fractura en comparación de las fibras normales.

El bionanocomposito fique/ZnO se usó para la degradación oxidativa de una solución acuosa de 2,4,6-triclorofenol, no se registró productos de degradación aunque si una disminución en la concentración del fenol sustituido.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bravo, J.J., Giraldo, S.A., Centeno, A. y Páez Mozo, E. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. 2004.
- [2]Ahmed, S. Mohammad, R. Brown, G. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. (2010), 261, 3–18.
- [3]Decreto 1594. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. *Diario Oficial No. 36.700 Junio 26 de 1984*.
- [4]Gupta SS, Stadler M, Noser CA, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz CP, Schramm KW, Collins J. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science* (2002); Vol. 296,326–32.
- [5]Sobczykński, A. Dobosz, A. Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors. *Pol. J. Environ. Stud.* (2001), Vol. 10, No. 4, 195-205.
- [6]Wan, Q., Wang, T.H., Zhao, J.C., Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods. *Appl. Phys. Lett.* (2005), Vol. 87, 083105-1–083105-3.
- [7]Kim, J.H. Choi, W.C. Kim, H.Y. Kang, Y. Park, Y. Preparation of monodispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator, *Powder Technol.* (2005), Vol. 153, 166–175.
- [8]Kahn, M.L. Monge, M. Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: a new organometallic synthetic method, *Adv. Funct. Mater.* (2005), Vol. 3, 458-468.
- [9]Zhao, X.Y. Zheng, B.C. Li, C.Z. Gu, H.C. Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis, *Powder Technol.* (1998), Vol. 100, 20–23.
- [10]Khodja, A.A. Sehili, T. Pilichowski, J.F. Boule, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A.* (2001), Vol. 141, no. 2-3, pp. 231–239.

- [11] Lizama, C. Freer, J. Baeza, J. Mansilla, H.D. Optimized photodegradation of reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *Catal. Today*. (2002), Vol. 76, 235–246.
- [12] Kansal, S.K. Singh. Sud, D. M. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J.Hazard. Mater.* (2007), Vol. 141, 581–590.
- [13] Sobana, N. Swaminathan, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO, *Sep. Purif. Technol.* (2007), Vol. 56, 101–107.
- [14] Gaya, U.I. Comparative analysis of ZnO-catalyzed photo-oxidation of p-chlorophenols. *European Journal of Chemistry* 2. (2011), Vol. 2, 163-167.
- [15] Navrotsky, A. Environmental Nanoparticles: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. University of California, Davis. Edited by James A. Schwarz and Cristian I. Contescu. (2004), p. 5-125.
- [16] Thareja, R. K. Mohanta, A. ZnO Nanoparticles. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots* . (2010), Vol. 6, 1-20.
- [17] Coyle, S.; Wu, Y.; Lau, K. T.; De Rossi, D.; Wallace, G.; Diamond, D., Smart nanotextiles: a review of materials and applications. *MRS Bull.* (2007), Vol. 32, 434-442.
- [18] Darder, Margarita; Aranda, Pilar and RUIZ-HITZKY, Eduardo. Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. *Adv. Mater.* (2007), Vol. 19, 1309–1319.
- [19] Chacón-Patiño, Martha Liliana. *et al.* Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* (2013), Vol. 15, 2920.
- [20] Rodríguez Cano, Carlos, Introducción a la Historia del Fique, servicio de información agropecuaria ministerio de agricultura y ganadería del Ecuador. Facultad de Ciencias Agropecuarias.( 2007), Vol 5 No.1
- [21] Gañán P.; Mondragón I., Surface Modification of Fique Fibers: Effects on Their Physico-Mechanical Properties, *Polymer Composites*. (2002), Vol. 23, No.3
- [22] Gassan J.; Bledzki A. K., The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites, *Composites*. (1997), 1001-1005.
- [23] Win Maw Hlaing Ooinfrared. Spectroscopy Of Zinc Oxide And Magnesium Nanostructures. Washington State University.(2007).

- [24]Look , D. C. Hemsley, J. W. Sizelove J. R. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* (1999), Vol. 82, 2552.
- [25]Philipose, U. Nair, S. V. Trudel, S. de Souza C. F. Aouba, S. Hill R. H. and Ruda. H. E. High-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires *Appl. Phys. Lett.*(2006), Vol. 88, 263101.
- [26]Thomas. D. G.I Interstitial zinc in zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, (1957). Vol. 3, 229-235.
- [27]Elseviers, W.F. Verelst, H. Transition metal oxides for hot gas desulphurization. *Fuel* (1999), Vol. 78, 601–612.
- [28]Chen, W. Wang J. and Wang, M. Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol-gel method. *Vacuum*. (2007), Vol. 81, 894-898.
- [29]Lee, J. H. Ko, K. H. Park BO Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. *J Cryst Growth*. (2003), Vol. 247,119–125.
- [30]Wu, J. J. Liu, S. C. Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods. *J Phys Chem B*. (2002), Vol. 106, 9546–9551.
- [31]Wang, L. N, Muhammed, M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J Mater Chem*. (1999), Vol. 9:2871–2878.
- [32]Casavola M, Buonsanti R, Caputo G, Cozzoli PD Colloidal strategies for preparing oxide-based hybrid nanocrystals. *Eur J Inorg Chem*. (2008), Vol. 6, 837–854.
- [33]Sue K, Kimura K, Arai K Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor. *Mater Lett*. (2004), Vol. 58, 3229– 3231.
- [34]Tani, T, Madler, L, Pratsinis, S. E.Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis. *J Nanopart Res* 4. (2002), Vol. 4, 337–343.
- [35]Gedanken, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem*. (2004), Vol.11 (2), 47–55.
- [36]Kotlyar, A.; Perkas, N.; Amiryan, G.; Meyer, M.; Zimmermann,W.; Gedanken,Coating Silver nanoparticles on poly (metyl methacrylate) chips and irradiation. *A. J. Appl. Polym. Sci*. (2007), Vol. 104, 2868–2876.

- [37]Pol, V. G.; Srivastava, D. N.; Palchik, O.; Palchik, V.; Slifkin, M. A.; Weiss, A. M.; Gedanken. Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres. *A. Langmuir* (2002), Vol. 18, 3352-3357.
- [38]Pol, V.G.& Wildermuth, G.& Felsche, J.& Gedanken, A.& Calderon-Moreno, J.J., "Sonochemical deposition of Au nanoparticles on titania and the significant decrease in the melting point of gold", *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2005), Vol. 5,975-979.
- [39]Dadras, Siamak; Torkamany, Mohammad Javad And Sabbaghzadeh, Jamshid. Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanomaterials. In: ACKMEZ Mudhoo. *Handbook of Applications of Ultrasound.* (2012) 105–127.
- [40]SKOOG, Douglas A; HOLLER, James F. y NIEMAN, Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid (2001). 322-329.
- [41]Ramírez, P. Caracterización de Películas Pasivas Formadas Sobres Acero Inoxidable en Soluciones Modelos del Poro de Concreto. 2002. 22.
- [42]Neuhauser, J. Treffer, G. Planitz, H. Wagner, W. Grazing incidence X-ray diffraction analysis of surface modified SiC layers. *Fresenius J Anal Chem.*(1997), Vol. 358,334-334.
- [43]Bozzola, J. Russell, L. D. Electron microscopy: principles and techniques for biologists. Jones and Bartlett Publishers, Inc.,Second Edition, United States of America, 1999.
- [44]Martín Gómez, M. C.Ballesteros González, M. Espectrometría de masas y análisis de biomarcadores. Sección Departamental de Química Analítica, Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. Madrid. 2010.
- [45]Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, Ohashi N, Sakaguchi I, Koumoto K Low-temperature fabrication of lightemitting zinc oxide micropatterns using self-assembled monolayers. *J Adv. Mater.* (2002), Vol.14, 418–421.
- [46]Xu J, Pan Q, Shun Y, Tian Z Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sens Actuators B.* (2000), Vol.66, 277–279.
- [47]Westermarck K, Rensmo H, Lees TC, Vos JG, Siegbahn HT Electron spectroscopic studies of bis-(2,20-bipyridine)-( 4,40-dicarboxy-2,20-bipyridine)-ruthenium(II) and bis-(2,20-bipyridine)-(4,40-dicarboxy-2,20-bipyridine) osmium(II) adsorbed on nanostructured TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. *J Phys Chem B.* (2002), Vol. 106, 10108–10113.
- [48]Morales-Flores,N. Pal, U. Sánchez Mora.E. Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation Photocatalytic .*Applied Catalysis A: General.* (2011), Vol. 394, 269–275.

[49]Hayat K. Gondal MA, Khaled MM, Ahmed S, Shemsi AM. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Applied Catalysis A: General* (2011), Vol 393, 122–129.

[50]Kawano, Tetsuo; Imai, Hiroaki. *et al.* Fabrication of ZnO Nanoparticles with Various Aspect Ratios through Acidic and Basic Routes. *Crystal Growth & Design*. (2006), Vol. 6, No.4, 1054-1056.

[51]Azizian-Kalandaragh Y. Khodayari, A. and Behboudnia, M. Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2009), Vol. 12, 142–145.

[52]Pol, VG. Wildermuth G, Felsche J, Gedanken A, Calderon- Moreno J Sonochemical deposition of Au nanoparticles on titania and the significant decrease in the melting point of gold. *J Nanosci Nanotechnol*. (2005), Vol. 5, 975-979.

[53]Applerot G, Lipovsky A, Dror R, Perkas N, Nitzan Y, Lubart R, Gedanken R. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Adv Funct Mater*. (2009), Vol. 19, 842-852.

[54]Katepetch, C. Rujiravanit, R. Tamura, H. Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis. *Cellulose*. (2013), Vol. 20, 1275–1292.

[55]Vigneshwaran, N. Dhanashree, T. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites *Nanotechnology*. (2006), Vol. 17, 5087–5095.

[56]Perelshtein, I. Applerot, G. Perkas, N. Wehrschez-Sigl, E. Hasmann, A. Guebitz, G. M. and Gedanken, A. Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics. *ACC Applied Materials & Interfaces*. (2009), Vol. 1, No. 2, 361–366.

[57]Ovalle-Serrano, Sergio A. Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata y Óxido de Cobre Sobre Fibras de Fique. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2012).

[58]Benavides, Oscar F. Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Anisotrópicas de plata Sobre Fibras de Fique. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2013).

- [59]Castellanos, L.J. Blanco-Tirado, C. Hinestroza, J. P. Combariza, M. Y. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose*. (2012), Vol. 19, 1933–1943.
- [60]Ravelo-Nieto, Eduardo Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis y Caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química (2013).
- [61]Xue, Li. Lope, Tabil. Satyanarayan, Panigrahi. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. (2007), Vol. 15, 25-33.
- [62]Susheel, K. Dufresne, A. Cherian, B. M. Kaith, B. S. Avérous, L. Njuguna, J. and Nassiopoulos, E. Natural Fibres , Bio- and Nanocomposites: A Review *Int. J. Polym. Sci.* (2011). Vol. 201. 1-35.
- [63]Coffey, D.G. Bell, D. A. and Henderson A. Cellulose and Cellulose Derivatives. Food Polysaccharides and Their Applications. (2006), Second Edition, 148-179.
- [64]Prasad, V. D'Souza, C. Yadav, D. Shaikh, A.J. Nadanathangam, V. Spectroscopic characterization of zinc oxide Nanorods synthesized by solid-state reaction. *Spectrochimica Acta Part A* . (2006), Vol. 65, 173–178
- [65] Yamabi, S.; Imai, H., Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions. *Journal of Materials Chemistry* (2002), 12, 3773-3778.
- [66]YUE, Yiyi. A Comparative Study Of Cellulose I And II Fibers And Nanocrystals. Thesis Master of Science. Louisiana. Louisiana State University. (2011) 1-64.
- [67]Wahab, R. Ansari, S.G. Kim, Y. S. Song, M. Shin, H. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures *Surface Science*. (2009), Vol. 255, 4891–4896
- [68] Bakar, N. H. H. Ismail, J. Bakar, M. A. Formation Of Silver Nanoparticles In Natural Rubber Matrix. Working Paper. Universiti Sains Malaysia.
- [69] Saharsbudhe S.R. y Modi V.V. Degradation of chlorinated aromatic compounds. *Microbiological Sciences*. (1987), Vol. 4, 300-303.
- [70] Hale D.D., Reineke W. y Wiegel J. Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals G. Rasul Chaudry Ed. Chapman & Hall. (1994), Vol. 4, 1-30.

[71] Reichle, R. A., McCurdy, K. G. and Hepler, L. G., Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12. 5-75 °C. *Can. J. Chem* (1975), Vol. 53, 3841,3845.

## BIBLIOGRAFIA

Ahmed, S. Mohammad, R. Brown, G. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. (2010), 261, 3–18.

Applerot G, Lipovsky A, Dror R, Perkas N, Nitzan Y, Lubart R, Gedanken R. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Adv Funct Mater*. (2009), Vol. 19, 842-852.

Azizian-Kalandaragh Y. Khodayari, A. and Behboudnia, M. Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures *Materials Science in Semiconductor Processing*. (2009), Vol. 12, 142–145.

Bakarl, N. H. H. Ismail, J. Bakarl, M. A. Formation Of Silver Nanoparticles In Natural Rubber Matrix. Working Paper. Universiti Sains Malaysia.

Benavides, Oscar F. Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Anisotrópicas de plata Sobre Fibras de Fique. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2013).

Bozzola, J. Russell, L. D. *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones and Bartlett Publishers, Inc., Second Edition, United States of America, 1999.

Bravo, J.J., Giraldo, S.A., Centeno, A. y Páez Mozo, E. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. 2004.

Casavola M, Buonsanti R, Caputo G, Cozzoli PD Colloidal strategies for preparing oxide-based hybrid nanocrystals. *Eur J Inorg Chem*. (2008), Vol. 6, 837–854.

Castellanos, L.J. Blanco-Tirado, C. Hinestroza, J. P. Combariza, M. Y. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose*. (2012), Vol. 19, 1933–1943.

Chacón-Patiño, Martha Liliana. *et al.* Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem*. (2013), Vol. 15, 2920.

Chen, W. Wang J. and Wang, M. Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol-gel method. *Vacuum*. (2007), Vol. 81, 894-898.

Coffey, D.G. Bell, D. A. and Henderson A. Cellulose and Cellulose Derivatives. Food Polysaccharides and Their Applications.(2006), Second Edition,148-179.

Coyle, S.; Wu, Y.; Lau, K. T.; De Rossi, D.; Wallace, G.; Diamond, D., Smart nanotextiles: a review of materials and applications. *MRS Bull.* (2007), Vol. 32, 434-442.

Dadras, Siamak; Torkamany, Mohammad Javad And Sabbaghzadeh, Jamshid. Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanomaterials. In: ACKMEZ Mudhoo. *Handbook of Applications of Ultrasound*. (2012) 105–127.

Darder, Margarita; Aranda, Pilar and RUIZ-HITZKY, Eduardo. Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. *Adv. Mater.* (2007), Vol. 19, 1309–1319.

Decreto 1594. Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Diario Oficial No. 36.700 Junio 26 de 1984.

Elseviers, W.F. Verelst, H. Transition metal oxides for hot gas desulphurization. *Fuel* (1999), Vol. 78, 601–612.

Gañán P.; Mondragón I., Surface Modification of Fique Fibers: Effects on Their Physico-Mechanical Properties, *Polymer Composites*. (2002), Vol. 23, No.3

Gaya, U.I. Comparative analysis of ZnO-catalyzed photo-oxidation of p-chlorophenols. *European Journal of Chemistry* 2. (2011), Vol. 2, 163-167.

Gassan J.; Bledzki A. K., The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites, *Composites*. (1997), 1001-1005.

Gedanken, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* (2004), Vol.11 (2), 47–55.

Gupta SS, Stadler M, Noser CA, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz CP, Schramm KW, Collins J. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science* (2002); Vol. 296,326–32.

Hayat K. Gondal MA, Khaled MM, Ahmed S, Shemsi AM. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic

removal of phenol from water. *Applied Catalysis A: General* (2011), Vol 393, 122–129.

Hale D.D., Reineke W. y Wiegel J. Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals G. Rasul Chaudry Ed. Chapman & Hall. (1994), Vol.4, 1-30.

Kahn, M.L. Monge, M. Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: a new organometallic synthetic method, *Adv. Funct. Mater.* (2005), Vol. 3, 458-468.

Kansal, S.K. Singh. Sud, D. M. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J.Hazard. Mater.* (2007), Vol. 141, 581–590.

Katepetch, C. Rujiravanit, R. Tamura, H. Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis. *Cellulose.* (2013), Vol. 20, 1275–1292.

Kawano, Tetsuo; Imai, Hiroaki. *et al.* Fabrication of ZnO Nanoparticles with Various Aspect Ratios through Acidic and Basic Routes. *Crystal Growth & Design.* (2006), Vol. 6, No.4, 1054-1056.

Khodja, A.A. Sehili, T. Pilichowski, J.F. Boule, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A.* (2001), Vol. 141, no. 2-3, pp. 231–239.

Kim, J.H. Choi, W.C. Kim, H.Y. Kang, Y. Park, Y. Preparation of monodispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator, *Powder Technol.* (2005), Vol. 153, 166–175.

Kotlyar, A.; Perkas, N.; Amiryan, G.; Meyer, M.; Zimmermann, W.; Gedanken, Coating Silver nanoparticles on poly (methyl methacrylate) chips and irradiation. *A. J. Appl. Polym. Sci.* (2007), Vol. 104, 2868–2876.

Lee, J. H. Ko, K. H. Park BO Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method. *J Cryst Growth.* (2003), Vol. 247, 119–125.

Lizama, C. Freer, J. Baeza, J. Mansilla, H.D. Optimized photodegradation of reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *Catal. Today.* (2002), Vol. 76, 235–246.

Look , D. C. Hemsley, J. W. Sizelove J. R. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* (1999), Vol. 82, 2552.

Martín Gómez, M. C. Ballesteros González, M. Espectrometría de masas y análisis de biomarcadores. Sección Departamental de Química Analítica, Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. Madrid. 2010.

Morales-Flores, N. Pal, U. Sánchez Mora. E. Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation Photocatalytic .Applied Catalysis A: General. (2011), Vol. 394, 269–275.

Navrotsky, A. Environmental Nanoparticles: *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. University of California, Davis. Edited by James A. Schwarz and Cristian I. Contescu. (2004), p. 5-125.

Neuhauser, J. Treffer, G. Planitz, H. Wagner, W. Grazing incidence X-ray diffraction analysis of surface modified SiC layers. Fresenius J Anal Chem. (1997), Vol. 358, 334-334.

Ovalle-Serrano, Sergio A. Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata y Óxido de Cobre Sobre Fibras de Figue. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2012).

Ovalle-Serrano, Sergio A. Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis Verde de Nanopartículas de Plata y Óxido de Cobre Sobre Fibras de Figue. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2012).

Perelshtein, I. Applerot, G. Perkas, N. Wehrschetz-Sigl, E. Hasmann, A. Guebitz, G. M. and Gedanken, A. Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics. ACC Applied Materials & Interfaces. (2009), Vol. 1, No. 2, 361–366.

Philipose, U. Nair, S. V. Trudel, S. de Souza C. F. Aouba, S. Hill R. H. and Ruda. H. E. High-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires Appl. Phys. Lett. (2006), Vol. 88, 263101.

Pol, V. G.; Srivastava, D. N.; Palchik, O.; Palchik, V.; Slifkin, M. A.; Weiss, A. M.; Gedanken. Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres. A. *Langmuir* (2002), Vol. 18, 3352-3357.

Pol, V.G. & Wildermuth, G. & Felsche, J. & Gedanken, A. & Calderon-Moreno, J.J., "Sonochemical deposition of Au nanoparticles on titania and the significant decrease in the melting point of gold", J. Nanosci. Nanotechnol. (2005), Vol. 5, 975-979.

Pol, V.G. Wildermuth G, Felsche J, Gedanken A, Calderon- Moreno J Sonochemical deposition of Au nanoparticles on titania and the significant

decrease in the melting point of gold. *J Nanosci Nanotechnol.* (2005), Vol. 5, 975-979.

Prasad, V. D'Souza, C. Yadav, D. Shaikh, A.J. Nandanatham, V. Spectroscopic characterization of zinc oxide Nanorods synthesized by solid-state reaction. *Spectrochimica Acta Part A* . (2006), Vol. 65,173–178

Ramírez, P. Caracterización de Películas Pasivas Formadas Sobre Acero Inoxidable en Soluciones Modelos del Poro de Concreto. 2002. 22.

Ravelo-Nieto, Eduardo Y Combariza, Marianny Yajaira. Síntesis y Caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química (2013).

Reichle, R. A., McCurdy, K. G. and Hepler, L. G., Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12. 5-75 °C. *Can. J. Chem* (1975), Vol. 53, 3841,3845.

Rodríguez Cano, Carlos, Introducción a la Historia del Fique, servicio de información agropecuaria ministerio de agricultura y ganadería del Ecuador. Facultad de Ciencias Agropecuarias.( 2007), Vol 5 No.1

Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, Ohashi N, Sakaguchi I, Koumoto K Low-temperature fabrication of lightemitting zinc oxide micropatterns using self-assembled monolayers. *J Adv. Mater.* (2002), Vol.14, 418–421.

Saharsbudhe S.R. y Modi V.V. Degradation of chlorinated aromatic compounds. *Microbiological Sciences.* (1987), Vol. 4, 300-303.

Skoog, Douglas A; Holler, James F. y NIEMAN, Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid (2001). 322-329.

Sobana, N. Swaminathan, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO, *Sep. Purif. Technol.* (2007), Vol. 56,101–107.

Sobczyński, A. Dobosz, A. Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors. *Pol. J. Environ. Stud.* (2001), Vol. 10, No. 4, 195-205.

Sue K, Kimura K, Arai K Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor. *Mater Lett.* (2004), Vol. 58, 3229– 3231.

Susheel, K. Dufresne, A. Cherian, B. M. Kaith, B. S. Avérous, L. Njuguna, J. and Nassiopoulos, E. Natural Fibres , Bio- and Nanocomposites: A Review *Int. J. Polym. Sci.* (2011). Vol. 201. 1-35.

- Tani, T, Madler, L, Pratsinis, S. E. Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis. *J Nanopart Res* 4. (2002), Vol. 4, 337–343.
- Thareja, R. K. Mohanta, A. ZnO Nanoparticles. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots* . (2010), Vol. 6, 1-20.
- Thomas. D. G. Interstitial zinc in zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, (1957). Vol. 3, 229-235
- Vigneshwaran, N. Dhanashree, T. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide–soluble starch nanocomposites *Nanotechnology*. (2006), Vol. 17, 5087–5095.
- Wahab, R. Ansari, S.G. Kim, Y. S. Song, M. Shin, H. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures *Surface Science*. (2009), Vol. 255, 4891–4896
- Wang, L. N, Muhammed, M. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J Mater Chem*. (1999), Vol. 9:2871–2878.
- Wan, Q., Wang, T.H., Zhao, J.C., Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods. *Appl. Phys. Lett.* (2005), Vol. 87, 083105-1–083105-3.
- Westermarck K, Rensmo H, Lees TC, Vos JG, Siegbahn HT Electron spectroscopic studies of bis-(2,20-bipyridine)-(4,40-dicarboxy-2,20-bipyridine)-ruthenium(II) and bis-(2,20-bipyridine)-(4,40-dicarboxy-2,20-bipyridine) osmium(II) adsorbed on nanostructured TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. *J Phys Chem B*. (2002), Vol. 106, 10108–10113.
- Win Maw Hlaing Ooinfrared. *Spectroscopy Of Zinc Oxide And Magnesium Nanostructures*. Washington State University. (2007).
- Wu, J. J. Liu, S. C. Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods. *J Phys Chem B*. (2002), Vol. 106, 9546–9551.
- Xu J, Pan Q, Shun Y, Tian Z Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor. *Sens Actuators B*. (2000), Vol. 66, 277–279.
- Xue, Li. Lope, Tabil. Satyanarayan, Panigrahi. *Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review*. (2007), Vol. 15, 25-33.
- Yamabi, S.; Imai, H., Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions. *Journal of Materials Chemistry* (2002), 12, 3773-3778.

Yue, Yiyong. A Comparative Study Of Cellulose I And II Fibers And Nanocrystals. Thesis Master of Science. Louisiana. Louisiana State University. (2011) 1-64.

Zhao, X.Y. Zheng, B.C. Li, C.Z. Gu, H.C. Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis, Powder Technol. (1998), Vol. 100, 20–23.