

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS CON BASE EN
FIBRAS DE FIQUE Y ÓXIDO DE HIERRO (Fe_3O_4), Y EVALUACIÓN DE SU
ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

EDUARDO RAVELO NIETO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS CON BASE EN
FIBRAS DE FIQUE Y ÓXIDO DE HIERRO (Fe_3O_4), Y EVALUACIÓN DE SU
ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

EDUARDO RAVELO NIETO

Tesis de grado para optar por el título de
Químico

Dirigida por:

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA, PhD

Co-director:

SERGIO ANDRÉS OVALLE, Químico.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE ESTUDIOS E INVESTIGACIONES AMBIENTALES, CEIAM
BUCARAMANGA

2013

DEDICATORIA

A Dios,
mi familia y Mi Bonita, pilares que sustentan mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, *Cornell University*, COLCIENCIAS y el Banco Mundial por la financiación de este trabajo de investigación.

Al Parque Tecnológico Guatiguará por el apoyo técnico.

Muy especialmente a la profesora Marianny Yajaira Combariza, a Sergio Andrés Ovalle, al profesor Cristian Blanco Tirado y Martha Liliana Chacón por la dirección de este trabajo y por todo el apoyo científico y personal.

Al profesor Enrique Mejía Ospino por el tiempo dedicado a la evaluación de esta tesis.

A nuestro grupo de investigación GIFTEX/CEIAM.

A mis padres Agustín Ravelo y Ofelia Nieto por apoyo durante toda una vida, a toda mis hermanitas y hermanos.

A la señora Nelly, la tía Luzma, George y a toda la familia Flórez, quienes me han hecho parte de su familia.

A todos mis amigos: Natuchita, Vero, Dianita, Laurita Z, Laurita C, Rocío, Karen, Alexinho, Carlos, Sergio, David, Alvarin.

Finalmente, a Mi Bonita (Eliana Benincore) por ser mi amor, amiga, compañera... durante todo este recorrido.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 MARCO CONCEPTUAL	19
2.1.1 Nanopartículas.	19
2.1.2 Propiedades de las nanopartículas	19
2.1.3 Bionanocompositos.	20
2.1.4 Uso de fibras de fique como soporte para síntesis.	20
2.1.5 Magnetita.	21
2.1.6 Síntesis de NPs de magnetita asistida por ultrasonido.	22
2.1.7 Métodos instrumentales para la caracterización del bionanocomposito	23
2.1.7.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-RD).	23
2.1.7.2 Espectroscopia infrarroja (IR-FT) y reflectancia total atenuada (ATR).	23
2.1.7.3 Difracción de rayos X (DRX).	24
2.1.7.4 Microscopia electrónica.	25
2.1.7.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).	25
2.1.8 Métodos instrumentales usados en el monitoreo de la degradación de colorantes	26
2.1.8.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).	26

2.1.8.2 Espectrometría de masas utilizando una fuente de ionización por electrospray (ESI-MS).	26
2.2 ANTECEDENTES	27
3. METODOLOGÍA	30
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	31
3.2 PRETRATAMIENTO 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 OBTENCIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO	32
3.3.1 Síntesis de las NPs de magnetita en las fibras de fique.	32
3.3.2 Implementación de condiciones adecuadas para la síntesis del bionanocomposito.	32
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO	33
3.4.1 Espectroscopia de ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis RD).	33
3.4.2 Espectroscopia infrarroja (IR-FT).	34
3.4.3 Difracción de rayos X (DRX).	34
3.4.4 Microscopía electrónica.	35
3.4.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).	35
3.4.6 Medición de las propiedades mecánicas.	35
3.5 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES MODELO	36
3.5.1 Ensayos de degradación de soluciones acuosas de índigo carmín.	36
3.5.2 Identificación de los productos de degradación.	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38

4.1 SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DE LAS NPs DE MAGNETITA EN LAS FIBRAS DE FIQUE	38
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO	40
4.2.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RD).	40
4.2.2 Espectroscopia Infrarroja convencional (IR-FT	43
4.2.3 Espectroscopia infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (ATR).	44
4.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).	45
4.2.5 Caracterización microscópica.	50
4.2.7 Medición de las propiedades mecánicas.	51
4.3 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES	52
4.3.1 Decoloración de soluciones acuosas del colorante modelo de índigo carmín.	53
4.3.1.1 Identificación de los productos de degradación de la solución de índigo carmín tratada con el bionanocomposito fique/Fe ₃ O ₄ .	54
4.3.2 Degradación de agua residual de una una industria textil colombiana.	60
5. CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	73

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Izq. Plantas de fique (<i>Furcraea spp.</i>) Der. Clasificación taxonómica.	20
Figura 2. Estructura de las fibras de fique.	21
Figura 3. Unidad estructural de la celulosa.	21
Figura 4. Diagrama esquemático para una celda unidad de la magnetita. ● Fe ³⁺ (coordinación tetraédrica), ■ Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (coordinación octaédrica), ● oxígeno.	22
Figura 5. Difracción de rayos X producidas por un cristal, Ley de Bragg.	24
Figura 6. Esquema general de la estrategia metodológica.	30
Figura 7. Muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis-RD. (Izq. BaSO ₄ . Der. Bionanocomposito fique/Fe ₃ O ₄).	34
Figura 8. a. Obtención de fique a partir de <i>Furcraea spp.</i> b. Fibras de fique limpias. c. Imagen SEM de una fibra de <i>Furcraea spp.</i> en donde se ilustra la superficie altamente heterogénea.	38
Figura 9. Reacción de cationización de la celulosa.	39
Figura 10. Síntesis de las NPs de magnetita por co-precipitación de Fe ³⁺ /Fe ²⁺ en medio básico, asistida por ultrasonido.	40
Figura 11. a. De derecha a izquierda: fibras crudas, fibras cationizadas, bionanocomposito, magnetita. b. Espectros UV-Vis RD del bionanocomposito, fibras crudas, fibras cationizadas y magnetita.	41
Figura 12. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos con base en fibras de fique y Fe ₃ O ₄ .	42
Figura 13. Espectros FT-IR del sólido que se precipita en la mezcla de reacción y aspecto físico del sólido.	43
Figura 14. Espectros FT-IR (ATR) de bionanocompositos con base en fibras de fique y Fe ₃ O ₄ .	44

Figura 15. Patrón DRX de las fibras de fique limpias, el bionanocomposito y la magnetita (Fe_3O_4).	46
Figura 16. Micrografías SEM y análisis elemental EDS. a. SEM fibras crudas. b. EDS fibras crudas. c. SEM fibras cationizadas. d. EDS fibras cationizadas. e. SEM bionanocomposito-E5. f. EDS bionanocomposito.	48
Figura 17. Micrografía SEM de las fibras de fique con NPs de Fe_3O_4 , muestra E4.	49
Figura 18. Micrografía SEM de las fibras de fique con NPs de Fe_3O_4 , muestra E8.	49
Figura 19. Estructura molecular del colorante índigo carmín.	53
Figura 20. Izq. Espectro UV-Vis degradación índigo carmín usando el bionanocomposito Fique/ Fe_3O_4 a pH 3.5 y 0.2 mL de H_2O_2 al 30%. Der. Seguimiento visual de la reducción del color durante la degradación.	54
Figura 21. Espectro ESI(-)-MS de la solución inicial de azul índigo carmín.	55
Figura 22. Estructura de la forma aniónica del índigo carmín.	55
Figura 23. Estructura del índigo carmín protonado	56
Figura 24. Espectro ESI(-)-MS de la solución de degradación con el bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 (tiempo de reacción: 15 minutos).	56
Figura 25. Ruta de degradación propuesta para la degradación de índigo carmín, usando el bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 en presencia de H_2O_2 .	58
Figura 26. Espectro ESI(-)-MS ² del ion precursor m/z 226 (producto 4).	59
Figura 27. Espectro ESI(-)-MS ² del ion precursor m/z 244 (producto 5).	59
Figura 28. Seguimiento de la reacción, visual y mediante UV-Vis, de la degradación de una muestra de agua residual textil.	61
Figura 29. Mecanismo de activación de H_2O_2 en degradación catalítica de contaminantes orgánicos.	62

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Combinaciones posibles de niveles de factores.	33
Tabla 2. Niveles en los que se evalúa cada factor.	33
Tabla 3. Condiciones empleadas en el análisis de DRX del sólido que precipita en la mezcla de reacción.	34
Tabla 4. Correlación entre espectro FT-IR (ATR), la estructura de la celulosa y el material nanocompuesto.	45
Tabla 5. Análisis elemental del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 por FRX.	50
Tabla 6. Propiedades mecánicas de las fibras de Fique limpias, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas.	51
Tabla 7. Iones fragmento de los principales productos de degradación de índigo carmín.	60
Tabla 8. Reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación	73
Tabla 9. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación	73

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS CON BASE EN FIBRAS DE FIQUE Y ÓXIDO DE HIERRO (Fe₃O₄), Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES.

Autores: Eduardo Ravelo- Nieto, Sergio A. Ovalle, y Marianny Y. Combariza.

Palabras clave: Fibras de fique, magnetita, bionanocompositos, degradación oxidativa.

Los materiales nanoestructurados pueden ofrecer una eficiente e innovadora solución a los problemas ambientales. Las nanopartículas (NPs) de magnetita son una muy importante clase de nanomateriales debida a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica y química, y a su capacidad de catálisis en la activación de H₂O₂, generando especies reactivas de oxígeno (ROS) fuertemente oxidantes.

Debido a que el número de átomos en la superficie de las NPs gobierna su reactividad catalítica, tener control del tamaño de las NPs es de alta importancia. De aquí, que es interesante el uso de matrices de fibras de fique como *biotemplates* o soporte en la síntesis de NPs, debido a que están compuestas principalmente de celulosa un polímero natural que ayuda a la síntesis y estabilización de estas nanoestructuras.

El material bionanocompuesto fue obtenido mediante el método de coprecipitación usando soluciones de Fe³⁺/Fe²⁺ en medio básico, asistido por ultrasonido, se usaron fibras de fique como soporte para la síntesis.

El bionanocomposito fue caracterizado en términos de tamaño, morfología y recubrimiento de la superficie usando IR, DRX, SEM y FRX. Finalmente la actividad catalítica del nuevo material fue probado en la degradación de soluciones de colorantes textiles. Los resultados mostraron que el empaquetamiento de este polímero natural, la celulosa, produce una microestructura heterogénea con diferentes canales y cavidades que actúan como nanoreactores, facilitando el control del tamaño, dispersión, estabilización del material evitando el uso de agentes encapsulantes. Se observaron NPs esféricas, con un tamaño alrededor de 30 nm en la superficie de las fibras. El bionanocomposito fibras de fique/magnetita fue usado para remover eficientemente el color en soluciones de índigo carmín y muestras de agua residual de una industria textil colombiana.

* Trabajo de grado.

**Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander 680002, Colombia. e-mail: pride.uis@gmail.com.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIONANOCOMPOSITES BASED ON FIQUE FIBERS AND IRON OXIDE (Fe_3O_4), AND EVALUATION OF ITS ACTIVITY IN THE DEGRADATION OF DYE*

Authors: Eduardo Ravelo- Nieto, Sergio A. Ovalle, and Marianny Y. Combariza.

Key words: fique fibers, magnetite, bionanocomposites, oxidative degradation.

Nanostructured materials may offer efficient and innovating solutions to environmental problems. Magnetite nanoparticles (NPs) are a very important class of nanomaterial due to their low toxicity, high chemical/thermal stability, and catalytic abilities for the activation H_2O_2 generate reactive oxygen species strongly oxidizing.

Since the number of the surface atoms present in NPs govern their catalytic reactivity, having control of the size of NPs is of high importance. Therefore, it's interesting the use of matrices like fique fibers as biotemplates for supporting the synthesis of NPs, because they are composed primarily of cellulose a natural polymer that helps the synthesis and stabilization of these nanostructures.

The bionanocomposite material was obtained by an ultrasonic-assisted co-precipitation method using $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ solutions in a basic medium; fique fibers were used as matrix for the synthesis. Bionanocomposite was characterized in terms of size, morphology and surface coverage using IR, XRD, SEM and XRF. Finally the catalytic activity of the new material was tested towards the degradation of textile dyes. The results showed that the packaging of this natural polymer produces a heterogeneous microstructure whose different channels and cavities act as nanoreactors, facilitating size control, dispersion, stabilization of the nanomaterial and preventing the use of protective agents. We observed well-distributed spherical nanoparticles; with an average size of 30 nm on the fiber surface. The magnetite-fique fiber bionanocomposite was used to remove color with high efficiency in Indigo Carmine's solutions and wastewater sample from a Colombian textile industry.

*College thesis

**Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander 680002, Colombia. e-mail: pride.uis@gmail.com.

INTRODUCCIÓN

El agua residual de la industria textil generalmente se caracteriza por un alto flujo y la presencia de contaminantes residuales y color. Los colorantes presentes en el agua residual son estables y pueden permanecer en el medio ambiente por largo tiempo. Algunos de ellos son tóxicos, reducen la captación de luz e impactan la flora y fauna del ecosistema acuático por la disminución del contenido de oxígeno de las fuentes de agua (Slokar & Majcen Le Marechal, 1998).

Los colorantes presentes en el agua residual pueden ser tratados por varios métodos, *e.g.*, adsorción (Faria *et al.* 2004), coagulación-floculación (Joonghwan *et al.* 2007), filtración con membranas (Bhattacharya *et al.* 2010), pero estos tratamientos generalmente producen cantidades significativas de lodos contaminantes. Por otra parte a pesar de que los métodos biológicos de degradación no son costosos, normalmente no son efectivos debido a que las estructuras complejas de los colorantes no se pueden degradar fácilmente por procesos biológicos convencionales. Los métodos fisicoquímicos *e.g.*, reacción de Fenton (Lucas *et al.* 2006), ozonación (Soares *et al.* 2006), degradación fotocatalítica (X. Wang *et al.* 2011) son relativamente costosos y su aplicación debe ser cuidadosa ya que la alteración de las estructuras químicas de los colorantes puede generar compuestos xenobióticos, incluso más tóxicos.

Los materiales nanoestructurados ofrecen una eficiente e innovadora solución a los problemas ambientales. Las nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) son una clase muy importante de nanomateriales debido a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica y su capacidad de catálisis en la activación de H_2O_2 , generando especies reactivas de oxígeno (ROS) fuertemente oxidantes. Debido a su tamaño nanométrico las NPs presentan propiedades diferentes a los materiales *bulk* (macro).

Una de las características principales de las NPs es el alto número de átomos en la superficie, el cual incrementa con la disminución del tamaño de partícula. Estos átomos superficiales son los sitios activos para la catálisis (Philippe *et al.* 2013). Debido a que el número de átomos en la superficie de las NPs gobierna su reactividad catalítica, tener control del tamaño de las NPs es de alta importancia.

Existen numerosos métodos sintéticos en fase homogénea que permiten el control del tamaño de las NPs, sin embargo para estabilizarlas y evitar su agregación es necesario encapsularlas mediante la formación de monocapas en su superficie.

El uso de matrices sólidas para la deposición de NPs permite su estabilización y evita su agregación sin la necesidad de agentes encapsulantes. Las fibras naturales celulósicas, como las de fique, han sido utilizadas ampliamente por nuestro grupo de investigación como *biotemplates* o soportes para la síntesis de NPs. El empaquetamiento de este polímero natural en las fibras resulta en una estructura heterogénea con diferentes canales y cavidades que actúan como nanoreactores, facilitando el control del tamaño, dispersión, y estabilización del nanomaterial depositado (Kamyshny *et al.* 2010). El bionanocomposito resultante combina eficientemente las propiedades de las fibras con las de las NPs de magnetita para producir un material funcional, útil en diferentes aplicaciones incluyendo la degradación catalítica de colorantes.

Las fibras de fique son extraídas de las hojas de *Furcraea spp.*, una planta nativa de la región andina de Colombia. Tradicionalmente, a causa de su resistencia, biodegradabilidad y estabilidad en condiciones de humedad, estas fibras han sido usadas para la fabricación de cuerdas, artesanías y materiales de empaque para aplicaciones en la agricultura, como son los sacos de café (Castellanos *et al.* 2012).

Este trabajo busca contribuir con el desarrollo de alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, y hace parte de la investigación denominada: *“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.

El material bionanocompuesto se obtuvo por el método de co-precipitación (Gupta & Gupta, 2005) asistida por ultrasonido, usando como precursores soluciones de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en medio amoniacal y fibras de fique como matriz de soporte para la síntesis. La estructura cristalina del óxido de hierro, la concentración, el tamaño y la morfología de las NPs sintetizadas en las fibras se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia infrarroja (IR-FT) y reflectancia total atenuada (ATR), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Además, se determinó la influencia del pretratamiento y del proceso de síntesis, en las propiedades mecánicas de las fibras. Finalmente, se evaluó la capacidad del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 , como agente activo, en la degradación de soluciones modelo de colorantes y de muestras de agua residual de una empresa textil colombiana. De acuerdo con los resultados obtenidos, el bionanocomposito desarrollado es un material promisorio para los procesos de remediación de aguas contaminadas con colorantes.

“A medida que el ser humano tiene control de la disposición de moléculas, se pueden crear nuevos materiales con propiedades inimaginables” (There’s Plenty Room at the Bottom)

Richard Feynman, premio Nobel de física (1965)

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un material bionanocompuesto con base en fibras de fique y NPs de Fe_3O_4 , caracterizarlo y evaluar su aplicación como agente activo en la degradación de colorantes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar la síntesis *in situ*, asistida por ultrasonido, de NPs de magnetita sobre fibras de fique.

Establecer las mejores condiciones para la síntesis del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 , en términos de tamaño, uniformidad y dispersión.

Realizar la caracterización estructural y morfológica del bionanocomposito sintetizado.

Realizar pruebas de degradación a soluciones de colorantes modelo, utilizando las fibras modificadas con las NPs de magnetita.

Realizar pruebas de degradación a muestras de agua residual de una industria textil colombiana, utilizando el material bionanocompuesto desarrollado.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 MARCO CONCEPTUAL

2.1.1 Nanopartículas. Las NPs son agregados de átomos o moléculas con dimensiones en el intervalo de 1-100 nm. Las propiedades de las NPs son muy distintas a las que se observan en un sólido de tamaño macroscópico con la misma composición química debido al incremento de la relación entre el área superficial y el volumen, que se da a nivel nanométrico, ya que del número de átomos que constituyen las NPs, la mayoría se encuentran situados en la superficie, *e.g.*, para partículas esféricas de Fe con diámetros de 3 nm, aproximadamente la mitad de los átomos se encuentran en la superficie (Kamyshny *et al.* 2010).

2.1.2 Propiedades de las nanopartículas. Las NPs presentan diferentes propiedades en relación con el material macro o *bulk*, entre las cuales se destacan (1) las propiedades estructurales: en los óxidos metálicos existe la evidencia del aumento del espaciamiento interatómico con la disminución del tamaño. (2) Las propiedades térmicas: el punto de fusión de algunas NPs, *e.g.*, NPs de oro, disminuye rápidamente para tamaños menores de 10 nm. (3) Las propiedades mecánicas, que por lo general extienden el límite resistencia-ductilidad fuera de los límites de los materiales convencionales. (4) Las propiedades magnéticas: los materiales ferromagnéticos usualmente forman dominios magnéticos múltiples, en cambio, las NPs magnéticas frecuentemente consisten en un solo dominio, que conduce a que presenten supermagnetismo. (5) Las propiedades ópticas: principalmente se presentan variaciones en el color en función de la forma y el tamaño de las NPs y (6) las propiedades químicas: las NPs tienen una muy alta relación entre el área superficial y el volumen, así como diferentes estructuras cristalográficas, lo que influye en la reactividad química, presentando un incremento en la actividad catalítica (Buendía, 2009).

2.1.3 Bionanocompositos. Los bionanocompositos son materiales híbridos nanoestructurados, formados por la combinación de polímeros naturales y sólidos inorgánicos, los cuales adquieren características propias, funcionales y estructurales, de los dos materiales (Darder, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2007). En el caso de un material bionanocompuesto con base en fibras de fique y magnetita, se espera la biocompatibilidad, biodegradabilidad y resistencia mecánica de la celulosa del fique junto con la actividad catalítica de las NPs de magnetita.

2.1.4 Uso de fibras de fique como soporte para síntesis. El fique es la fibra natural colombiana por excelencia, tiene su origen en la América tropical, en la región andina de Colombia, Ecuador y Perú, de donde se extendió a Venezuela y Brasil.

El fique es una planta de tallo erguido, su altura varía entre 2 y 7 m, está densamente poblada de hojas de color verde en forma radial, largas (1-3 m) y angostas (10-20 cm), carnosas, puntiagudas, acanaladas y de forma dentado-espinosa en algunas variedades (Véase **Figura 1**) (Peinado, 2006).



Clase *Angiospermae*
Orden *Liliflorae*
Familia *Agavaceae*
Género *Furcraea*
Especie *furcraea spp.*

Figura 1. Izq. Plantas de fique (*Furcraea spp.*) Fotografía tomada por Jessica Correa. Der. Clasificación taxonómica.

Las fibras de fique están formadas principalmente por celulosa en combinación con hemicelulosa y lignina (Véase **Figura 2**) con porcentajes en peso de 63.0, 17.5 y 14.5 % respectivamente (Chacón-Patiño *et al.* 2013). La celulosa es un

homopolisacárido compuesto exclusivamente por unidades de β -glucopiranososa anhidra unidas por enlaces β (1-4)-glicosídico (Véase **Figura 3**). En esta estructura se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales.

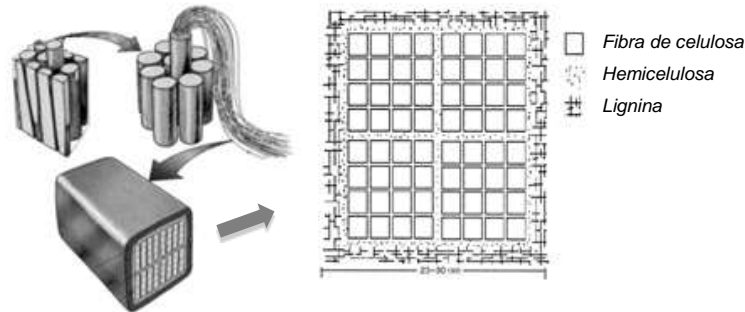


Figura 2. Estructura de las fibras de fique. Tomado de (Berglund, 2005).

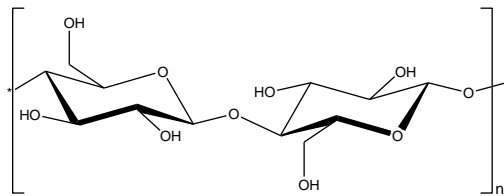


Figura 3. Unidad estructural de la celulosa.

2.1.5 Magnetita. La magnetita es un material ferromagnético de valencia mixta de la familia de las espinelas. Tiene estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras de grupo espacial $Fm\bar{3}d$, con parámetro de red $a=0.8395$ nm. En la estructura, dos diferentes sitios cristalinos, que resultan tener geometría de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno, forman la base para dos subredes cúbicas interpenetradas de fórmula estructural $Fe^{3+}_{tet} [Fe^{3+} Fe^{2+}]_{oct}O_4$ (Véase **Figura 4**) (Byong-Yong *et al.* 2010). La magnetita es uno de los óxidos de hierro más interesantes para el estudio de aplicaciones tecnológicas, debido a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica y química, disponibilidad y actividad catalítica (Mazo-Zuluaga, 2011).

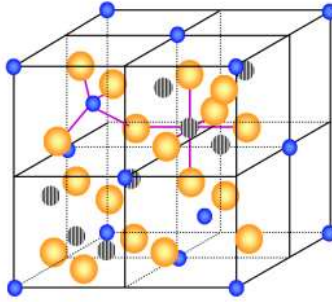


Figura 4. Diagrama esquemático para una celda unidad de la magnetita. ● Fe^{3+} (coordinación tetraédrica), ■ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (coordinación octaédrica), ● oxígeno. Tomado de (Byong-Yong *et al.* 2010).

2.1.6 Síntesis de NPs de magnetita asistida por ultrasonido. La síntesis de NPs en fase sólida, inmovilizadas en polímeros, se denomina síntesis *in situ*. Existen muchas aproximaciones para la síntesis *in situ* de nanomateriales sobre la superficie de soportes sólidos, sin embargo, las tendencias actuales hacia la síntesis verde de nanocompuestos apuntan a la aplicación de métodos no tradicionales. Por ejemplo, el uso de energía mecánica en forma de ondas de ultrasonido es en la actualidad una opción limpia para la síntesis de nuevos materiales. Los principales procesos asociados con ultrasonido en la síntesis de nanomateriales, son la cavitación y nebulización. Las ondas de ultrasonido generan de manera alternada altas y bajas presiones en la solución; durante la etapa de baja presión, se forman millones de burbujas (cavitación/formación de cavidades). Durante la etapa de alta presión las burbujas colapsan y el vapor regresa al estado líquido de manera súbita liberando enormes cantidades de energía, rompiendo y evitando la formación de aglomerados. Durante el colapso de las burbujas se generan temperaturas instantáneas extremadamente altas de hasta ~ 5000 K, presiones de hasta ~ 1000 bar y tasas de enfriamiento que exceden los $\sim 10^{10} \text{Ks}^{-1}$; estas condiciones extremas proporcionan una interacción eficiente entre la materia y la energía (Dadras & Torkamany, 2012).

2.1.7 Métodos instrumentales para la caracterización del bionanocomposito

2.1.7.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-RD). Es una variante de la espectroscopia UV-Vis convencional, para el estudio de materiales sólidos. La luz reflejada se puede clasificar en dos categorías: la luz que vuelve de una superficie lisa, denominada reflexión especular y la luz dispersada en todas las direcciones debido a interfaces rugosas, denominada reflexión difusa. La cantidad de luz reflejada se cuantifica como reflectancia, que es la relación entre el flujo de luz total reflejado y el flujo incidente total. La técnica de UV-Vis-RD se basa en que, al hacer incidir un haz de luz de la región UV-Vis del espectro, la radiación penetra en las partículas hasta cierto punto, una parte es absorbida y la otra emerge de la muestra con ciertas características espectrales; la luz incidente es atenuada como resultado de las transiciones electrónicas causadas por la absorción de luz de determinadas longitudes de onda, que depende de la naturaleza del material y las características de la superficie (Brittain, 2006).

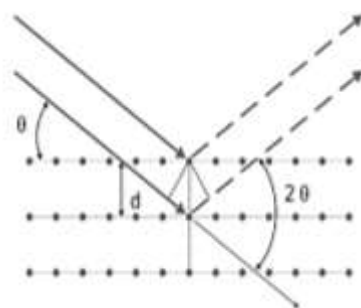
En la literatura se pueden encontrar los valores de longitud de onda de absorción, propios de los metales de transición, incluyendo diferentes óxidos de hierro (Cornell & Schwertmann, 2003). Razón por la cual esta técnica puede dar información preliminar de la identidad y las características del material inorgánico depositado en las fibras de Fique.

2.1.7.2 Espectroscopia infrarroja convencional (IR-FT) y reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros de vibración en el infrarrojo de especies moleculares, están asociados a los distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracional y rotacional a otros. Aunque el espectro IR es característico de cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar a bandas de absorción en un determinado intervalo de frecuencias, independientemente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos

funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia IR en la determinación estructural.

El accesorio de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance, ATR*) se basa en la medida de los cambios que ocurren en un haz infrarrojo cuando interactúa con el material de interés. Al incidir un haz IR al interior de un cristal de alto índice de refracción, a un ángulo dado, la reflectancia interna 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. Los espectros ATR proporcionan información estructural similar a los espectros IR convencionales (Skoog *et al.* 2001).

2.1.7.3 Difracción de rayos X (DRX). La red ordenada de un cristal permite obtener información estructural mediante la observación de los patrones de difracción, causados por la interferencia constructiva y destructiva de los rayos X dispersados por los planos reticulares de un cristal. La interferencia constructiva de los rayos X difractados conduce a la observación de los picos de difracción. De acuerdo con la ley de Bragg, los haces difractados muestran interferencia constructiva si la diferencia de camino es un número entero múltiplo de la longitud de onda aplicada (Véase **Figura 5**). Los patrones de difracción permiten la identificación de las fases cristalinas por comparación con bases de datos.



$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

n = orden de interferencia
 λ = longitud de onda de los rayos X
 d = distancia entre planos
 θ = ángulo de incidencia

Figura 5. Difracción de rayos X producidas por un cristal, Ley de Bragg. Tomado de (Scherb, 2009).

2.1.7.4 Microscopia electrónica. En el análisis por microscopia electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*), se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, el cual es dirigido por medio de una serie de lentes electromagnéticas. Posteriormente, los electrones chocan con la muestra y dan lugar a un conjunto de sucesos entre los que se destacan la emisión de electrones (electrones secundarios) y fotones por parte de los átomos que componen la superficie de la muestra. La señal de los electrones secundarios proporciona información de la morfología superficial de la muestra. La imagen SEM es el resultado de la intensidad de los electrones secundarios emitidos para cada punto (x, y) de la superficie de la muestra.

Complementariamente, para el análisis elemental se emplea la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDX (*Energy Dispersive X ray Spectroscopy*), que se basa en la detección de los rayos X emitidos por la muestra luego de la interacción con el haz de electrones. En reposo, un átomo dentro de la muestra tiene electrones en el estado fundamental en niveles discretos de energía o capas de electrones ligados al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo; el hueco generado en un orbital interno es llenado por un electrón de mayor energía, la diferencia entre los niveles de energía resulta en la emisión de rayos X, con una longitud de onda característica de los elementos presentes en el material. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. Los sistemas de EDX están típicamente integrados dentro de equipos de SEM (Scherb, 2009).

2.1.7.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). En esta técnica la muestra es bombardeada con rayos X procedentes de una fuente radiativa, lo cual excita los elementos de la muestra como consecuencia de la absorción del haz primario “eyectando” electrones fuera de los átomos, principalmente de las capas internas K y L. Los huecos resultantes son ocupados por los electrones de las capas externas y el exceso de energía se emite a continuación en forma de radiación de

fluorescencia de rayos X, la cual es característica de cada elemento e independiente de los enlaces químicos del átomo. La intensidad de la radiación es proporcional a la concentración del elemento en la muestra (Skoog *et al.* 2001).

2.1.8 Métodos instrumentales usados en el monitoreo de la degradación de colorantes.

2.1.8.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Implica la medida de una fracción de luz de una longitud de onda dada, emitida por una fuente de radiación, que pasa a través de una muestra. La absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la luz incidente (Véase **Ecuación 1**) (Skoog *et al.* 2001).

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (\text{Ecuación 1})$$

$\epsilon =$ Absortividad molar, $b =$ Camino óptico, $c =$ Concentración

2.1.8.2 Espectrometría de masas utilizando una fuente de ionización por electrospray (ESI-MS). La espectrometría de masas (MS) da el nombre a un conjunto de técnicas utilizadas para la mediada de la masa de iones y su abundancia en la fase gaseosa. Implica: (1) la generación de las moléculas en la fase gaseosa, (2) su ionización, (3) su separación según su masa y (4) la detección del pico del ion; cada uno de estos pasos se realiza de diferentes maneras, lo que hace a esta técnica muy versátil con una gama de posibilidades tanto en la ionización como en el analizador de masas y el detector.

ESI es catalogado como un método de ionización suave que permite el análisis de moléculas térmicamente lábiles. Se realiza en condiciones atmosféricas de presión y temperatura; la disolución de la muestra se bombea a través de una aguja capilar de acero inoxidable a un flujo de algunos μL por minuto. La aguja se mantiene a un potencial de varios kV con respecto a un electrodo cilíndrico que

rodea la aguja. La niebla de finas gotitas resultantes, pasa a través de un capilar de desolvatación donde se produce la evaporación del disolvente y de las moléculas del analito, donde adquieren la carga (Skoog *et al.* 2001).

El analizador de trampa de iones permite realizar espectrometría de masas en tándem. Inicialmente se toma un espectro full scan de la muestra tratada, posteriormente se pueden realizar fragmentaciones sistemáticas de los diferentes iones derivados de la molécula.

2.2 ANTECEDENTES

Las NPs magnéticas son de gran interés en diversas aplicaciones, incluyendo medicina y biotecnología (Gupta & Gupta, 2005), administración controlada de fármacos (Marcu *et al.* 2013), fluidos magnéticos (Hong *et al.* 2008), almacenamiento de información (Katz & Willner, 2006), resonancia magnética de imagen (C. Sun, Lee, & Zhang, 2008), catálisis y remediación ambiental (Huang *et al.* 2012) entre otros.

Diferentes métodos han sido reportados para la síntesis de magnetita (Fe_3O_4), incluyendo co-precipitación química, descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotérmica, etc. (Lu, Salabas, & Schüth, 2007; Senthil, M. Ramesh, 2012). Se reportan además algunos procesos de síntesis asistidos por ultrasonido (Feng *et al.* 2011; Vijayakumar *et al.* 2000; N. Wang *et al.* 2010) y microondas (Miao, Hua, Hu, & Huang, 2011). El método de co-precipitación usando soluciones de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en medio básico, uno de los más simples, eficiente y económicos, fue desarrollado por Masart en 1981 (Massart, 1981).

Las NPs de Fe_3O_4 en solución acuosa, han sido ampliamente utilizadas en la degradación de colorantes orgánicos, debido su capacidad de producir especies reactivas de oxígeno (ROS) altamente oxidantes, en presencia de H_2O_2 . Por ejemplo, Wang *et al.* (N. Wang *et al.* 2010) sintetizaron NPs de Fe_3O_4 con la capacidad de eliminar hasta un 95 % del color a soluciones modelo de rodamina b, 0.02 M, en 15 minutos de reacción asistida por ultrasonido. Shahwang *et al.*

(Shahwan *et al.* 2011) prepararon NPs de óxido de hierro con alta actividad en la degradación de azul de metileno y anaranjado de metilo, en un amplio rango de concentración (10-200 ppm).

En la mayoría de las aplicaciones catalíticas, la actividad de las NPs incrementa con la disminución del tamaño. Sin embargo, el principal problema asociado a esta característica, es su inestabilidad; las NPs de Fe_3O_4 son químicamente muy activas y se oxidan fácilmente. Por otra parte, tienden a formar aglomerados para reducir la energía asociada con la alta relación entre el área superficial y el volumen de las partículas de tamaño nanométrico, lo que resulta en la pérdida de su individualidad y actividad (Philippe *et al.* 2013).

Se han desarrollado diferentes estrategias para la protección y estabilización de NPs de Fe_3O_4 , entre las cuales están el recubrimiento con especies orgánicas como tensoactivos o polímeros, el recubrimiento con especies inorgánicas como sílice o carbono y la dispersión en matrices y polímeros naturales. (Kamyshny *et al.* 2010; Lu *et al.* 2007) Los polímeros naturales son sustratos compuestos principalmente de celulosa rica en grupos oxigenados, estos sustratos evitan el uso de agentes protectores, debido a que los electrones libres de estos grupos funcionales estabilizan las NPs y disminuyendo su energía superficial (Castellanos *et al.* 2012).

Se han publicado varios reportes sobre la producción de materiales nanoestructurados con base en celulosa y óxidos de hierro usando diferentes procedimientos. Por ejemplo, Ming-Guo *et al.* (Ming-Guo *et al.* 2012) sintetizaron nanocompositos de celulosa/óxido de hierro, por el método hidrotérmico. Suber *et al.* (Suber *et al.* 2001) prepararon nanocompositos celulosa/magnetita *in situ*, usando atmosfera de nitrógeno. Sourty *et al.* (Sourty & Ryan, 1998) produjeron bionanocompositos de celulosa bacteriana/ Fe_3O_4 por el método de co-precipitación química. X. Luo *et al.* (Liu, Luo, & Zhou, 2013) sintetizaron microesferas de celulosa/ Fe_3O_4 usando métodos sol-gel. Zhou *et al.* (Zhou *et al.* 2008) sintetizaron películas de celulosa regenerada/ Fe_3O_4 usando mezclas de

soluciones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ como precursores. Algunos investigadores han empleado métodos asistidos por ultrasonido para evitar la aglomeración y formación *clústeres* de NPs de magnetita (Feng *et al.* 2011; N. Wang *et al.* 2010).

La mayoría de los reportes sobre la modificación de fibras naturales con NPs, son sobre fibras blandas como el algodón. Sin embargo, el Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental, GIFTEX, y el Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales, CEIAM, de la Universidad Industrial de Santander, han desarrollado diferentes bionanocompositos con base en fibras duras de Fique y NPs de oro (Castellanos *et al.* 2012), cinc (López *et al.* 2013), óxidos de manganeso (Chacón-Patiño *et al.* 2013), plata y óxido de cobre (Benavides *et al.* 2013; Ovalle-Serrano *et al.* 2012); con aplicaciones en la adsorción de compuestos azufrados, degradación de clorofenoles, degradación de soluciones de colorantes modelo y propiedades antibacteriales. Por otra parte, también han sido utilizados diversos tipos de fibras duras, de origen natural, como el sisal, el henequén, el yute, además de las fibras de fique, en aplicaciones tecnológicas y el desarrollo de materiales biocompuestos, ya que comparten con el fique propiedades como: el comportamiento mecánico, biodegradabilidad, bajo costo, ligereza, entre otros (Susheel *et al.* 2011).

3. METODOLOGÍA

El trabajo de investigación consta de cuatro etapas metodológicas principales: la primera etapa abarcó el pre-tratamiento de las fibras de fique y la síntesis de NPs de magnetita usando las fibras de fique como *biotemplates*. En la segunda etapa se establecieron las mejores condiciones para la síntesis, en términos de la obtención de NPs con uniformidad de tamaño y dispersión. La tercera etapa consistió en la caracterización del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 . Finalmente en la etapa cuatro, se realizaron los ensayos de degradación de colorantes. La **Figura 6** muestra un esquema general que representa las etapas metodológicas del procedimiento experimental.

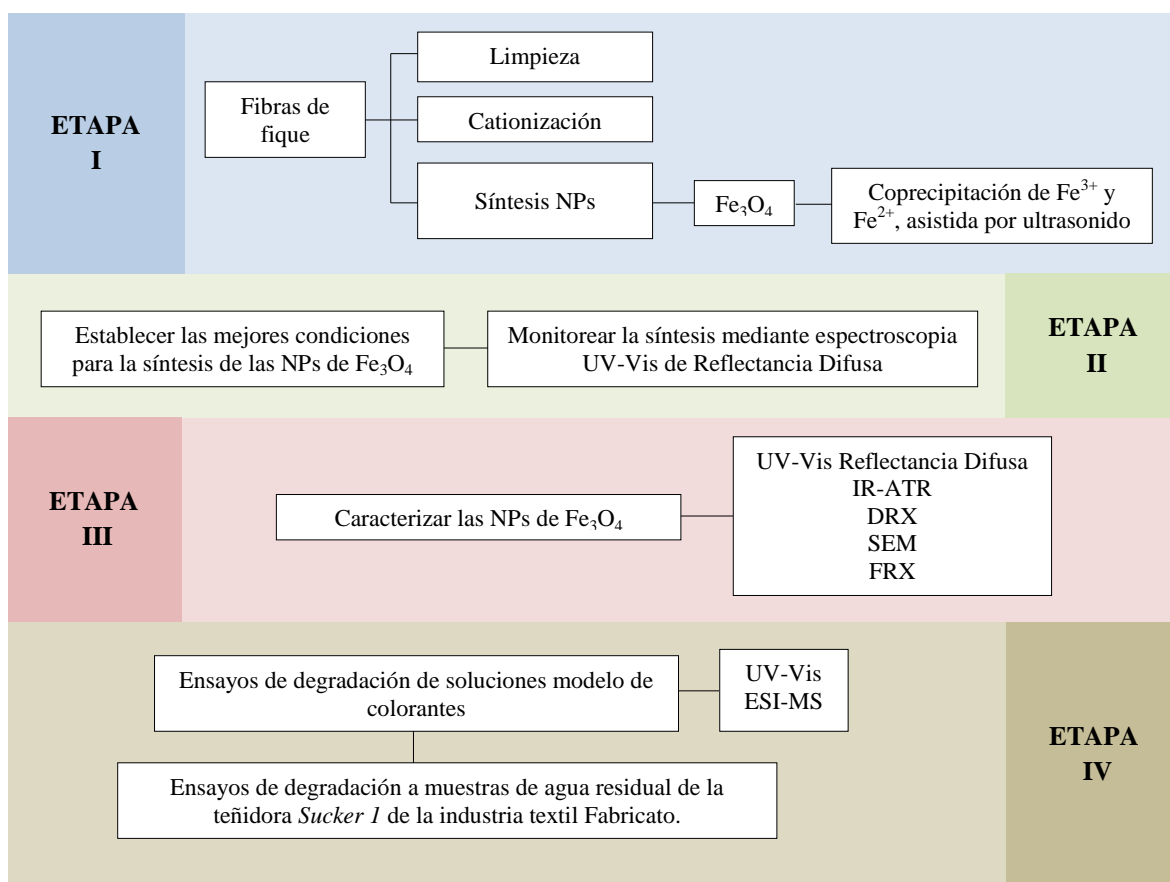


Figura 6. Esquema general de la estrategia metodológica.

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Las fibras de fique crudas, fueron adquiridas de la Asociación de Productores de Fique, en Mogotes, Santander, Colombia. Las muestras de agua residual textil, fueron suministradas por la compañía Fabricato, ubicada en Bello, Antioquía, a través de la Jefe de Gestión Ambiental de la compañía, Ing. María Teresa Salazar.

El hierro (III) cloruro hexahidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hierro (II) cloruro tetrahidrato ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amoníaco en solución 25 %, hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl), ácido acético glacial (CH_3COOH), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e índigo carmín, fueron adquiridos de Carlo Erba (Italy) y Merck (Darmstadt, Germany). Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. En todos los casos las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada con una resistencia $< 18.2 \text{ M}\Omega$.

3.2 PRETRATAMIENTO 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 °C (Chacón-Patiño *et al.* 2013).

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 °C (H. Wang *et al.* 2010).

3.3 OBTENCIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO

3.3.1 Síntesis de las NPs de magnetita en las fibras de fique. Las NPs de magnetita fueron sintetizadas por el método de co-precipitación, asistido por ultrasonido. En un procedimiento típico, se mezclaron soluciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} en proporción 1:1; posteriormente las fibras de fique cationizadas se pusieron en contacto con la solución y se precipitó la magnetita mediante la adición de amoníaco, gota a gota. Simultáneamente se irradió con ondas de ultrasonido por periodos de tiempo variables. Las fibras modificadas se separaron de la solución precursora, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60°C .

Los valores de concentración de las soluciones, tiempo y amplitud de irradiación ultrasónica se especifican en la siguiente sección. La irradiación con ultrasonido se realizó usando el procesador *SONICS vibra cell* VC 750 Watt, frecuencia 20 kHz, *Sonics & Materials*, USA.

3.3.2 Implementación de condiciones adecuadas para la síntesis del bionanocomposito. En esta etapa, se variaron sistemáticamente diferentes factores para establecer las condiciones de síntesis que permitan obtener partículas más pequeñas, con uniformidad de tamaño y buena dispersión sobre el soporte. El seguimiento de los efectos de la variación de las condiciones de reacción se efectuó mediante espectroscopia UV-Vis-RD, tomando como variable de respuesta, el porcentaje de reflectancia. Los factores considerados fueron: A=concentración de los precursores, B=tiempo de irradiación con ultrasonido, C=amplitud de la onda de ultrasonido irradiada. Estos factores se combinaron para estudiar tres efectos principales: A, B, C; tres interacciones dobles: AB, AC, BC; y una interacción triple ABC. La **Tabla 1** muestra las combinaciones de los factores. Un signo positivo (+), indica que el factor está en el nivel alto, uno negativo (-), que está en el nivel bajo y el cero, (0) indica que el factor se evaluó en el punto medio.

Tabla 1. Combinaciones posibles de niveles de factores.

Combinación	A	B	C	Ensayo
1	-	-	-	E1
A	+	-	-	E2
B	-	+	-	E3
C	-	-	+	E4
BC	-	+	+	E5
AC	+	-	+	E6
AB	+	+	-	E7
ABC	+	+	+	E8
Punto al centro	0	0	0	PC

En la **Tabla 2** se muestran los niveles en los cuales se evaluó cada factor, se establecieron con base en pruebas preliminares, fundamentadas en diferentes reportes bibliográficos.

Tabla 2. Niveles en los que se evalúa cada factor.

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
A	0,2 M	1,0 M
B	10 min	60 min
C	20%	50%

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO

3.4.1 Espectroscopia de ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis RD). Los análisis UV-Vis RD se realizaron en un espectrofotómetro *Shidmadzu 2401 PC*, equipado con lámparas de deuterio y tungsteno-halógeno. Los parámetros utilizados en la toma de los espectros fueron: velocidad de escaneo media y *slit* 5.0 nm, usando como referencia sulfato de bario. Las muestras de las fibras se soportaron en una cinta adherente que se recortó con la forma del porta-muestras del equipo (Véase **Figura 7**).



Figura 7. Muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis-RD. (Izq. BaSO₄. Der. Bionanocomposito fique/Fe₃O₄). Fotografía tomada por el autor.

3.4.2 Espectroscopia infrarroja (IR-FT). El análisis por espectroscopia IR-FT convencional del sólido remanente en la mezcla de reacción, se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, *Bruker- Tensor 27*, usando pastilla de *KBr*. Para la toma de los espectros infrarrojos, de las fibras crudas y el material nanocompuesto, de reflectancia total atenuada ATR, se usó el aditamento de ATR marca *Bruker A225/Q Platinum* con cristal de diamante de índice de refracción 2.4.

3.4.3 Difracción de rayos X (DRX). Para el análisis de DRX del sólido remanente en la mezcla de reacción, se utilizó un difractómetro marca *Bruker* modelo *D8 ADVANCE* con geometría *DaVinci* bajo las condiciones registradas en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Condiciones empleadas en el análisis de DRX del sólido que precipita en la mezcla de reacción.

Parámetro	Características
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija Soller Axial	2.5 °
Rendija de divergencia	0.6 mm
Muestreo	Pasos de 0.01526 ° 2 Theta, tiempo por paso 1 s.
Rango de medición	3.5-70 ° 2 Theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Níquel
Detector	lineal LYNXEYE

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*.

3.4.4 Microscopía electrónica. Las microscopías electrónicas de barrido (SEM) se tomaron usando un equipo *QUANTA FEG 650 (FEI)* con detector LFD (*Large Field Detector*), a 7 kV equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). En todos los casos, la superficie de las fibras se recubrió con una delgada capa de carbono. El análisis elemental por EDX se realizó a 20 kV.

3.4.5 Fluorescencia de rayos X (FRX). Para determinar el contenido de hierro 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 rodio como fuente rayos X y un goniómetro de alta precisión para mediciones de θ y 2θ .

3.4.6 Medición de las propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas fueron medidas siguiendo el método ASTM C1557-03(2008) (“C1557-03 Standard Test Method for Tensile Strength and Young ’ s Modulus of Fibers,” 2013). Se seleccionaron 20 muestras al azar de cada tipo de fibras: limpias, cationizadas y modificadas (Ensayo E4 y E8). 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*).

Se tomó una longitud de referencia de las fibras de 52 mm y se ensayaron a tensión con un desplazamiento de las mordazas a una velocidad constante de 1.6 mm/s, a temperatura ambiente. Debido a que las fibras de fique y el bionanocomposito presentan diámetros variables; los datos fueron analizados mediante una simulación Monte Carlo, asociando la resistencia de las fibras a una distribución de Weibull; como lo especifica el método ASTM. Los *scripts* fueron desarrollados por la estudiante de Maestría en Química, Laura Juliana Castellanos, del Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental, GIFTEX, de la Universidad Industrial de Santander.

3.5 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES MODELO

3.5.1 Ensayos de degradación de soluciones acuosas de índigo carmín. Se equipó un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador magnético y 1.0 g de bionanocomposito. Se adicionaron 100 mL de solución acuosa de colorante de concentración 20 ppm. El pH de la solución se llevó a 3.5 con ácido acético glacial. Posteriormente, se adicionaron 0.2 mL de H₂O₂ al 30%. 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 *Shidmadzu 2401 PC*.

3.5.2 Identificación de los productos de degradación. Las soluciones resultantes de los ensayos de decoloración se filtraron usando filtros de politetrafluoretileno (PTFE) con tamaño de poro de 0.45 µm, marca *VWR International*. Las muestras filtradas se inyectaron directamente en el espectrómetro de masas marca *Bruker Daltonics*, modelo *Amazon X*, equipado con fuente de ionización por *electrospray* y con analizador de trampa iónica. Para el análisis del colorante índigo carmín el equipo se operó en modo negativo, con un voltaje del capilar de 4.5 kV. 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 (MS^n) CID se utilizó para identificar los productos de degradación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS *IN SITU* DE LAS NPs DE MAGNETITA EN LAS FIBRAS DE FIQUE.

Las fibras de fique son extraídas de las hojas de *Fucraea spp.*, mediante un proceso de desfibrado mecánico, usando un descortador (Véase **Figura 8a**). Posteriormente se realiza un proceso de cepillado y limpieza con el propósito de facilitar el manejo de las fibras y eliminar impurezas que pueden interferir en la síntesis del material nanoestructurado. En la **Figura 8b** se muestra la apariencia de las fibras de fique limpias, las cuales, presentan un grosor entre 0.15-0.25 mm.



Figura 8. a. Obtención de fique a partir de *Fucraea spp.* Fotografía tomada por Hernando Rosales. b. Fibras de fique limpias. Fotografía tomada por el autor. c. Imagen SEM de una fibra de *Fucraea spp.* en donde se ilustra la superficie altamente heterogénea. Fuente: archivo GIFTEX-CEIAM

Con el fin de sintetizar eficientemente las NPs de Fe_3O_4 en las fibras celulósicas, las fibras de fique crudas fueron tratadas con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El efecto principal de este pre-tratamiento es la deslignificación, que consiste en romper los enlaces éster producto del entrecruzamiento celulosa-lignina y los enlaces de hidrógeno de la hemicelulosa, con el fin de aumentar el área superficial de la fibra disponible para la deposición de la magnetita (Véase **Figura 8c**) (Zhu *et al.* 2008), (Li *et al.* 2007).

La celulosa, principal componente de las fibras de fique, en medio acuoso posee una carga superficial negativa dentro de un amplio rango de pH (2-10), debido a su alta densidad de oxígeno y la presencia de restos ionizables. (Pinto *et al.* 2007)

El tratamiento con hidróxido de sodio promueve un grado de cationización de la celulosa que implica la formación del enlace $-\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ (Véase **Figura 9**) (Dong & Hinestroza, 2009; Li *et al.* 2007; Pinto *et al.* 2012). Al introducir las fibras en la solución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, los iones Na^+ son desplazados y los iones de hierro electropositivos se unen a los átomos de oxígeno de la celulosa posiblemente a través de uniones electrostáticas.

En principio, los iones con la misma carga deberían ser retenidos por igual sobre una superficie sólida cargada, en realidad es el radio hidratado el que determina la fuerza con la que son retenidos, de manera que se retienen con más fuerza los que presentan menor radio hidratado razón por la cual se ve favorecido el intercambio de los iones Na^+ (radio iónico: 102 pm) por los iones Fe^{2+} (radio iónico: 82 pm) y Fe^{3+} (radio iónico: 67 pm); los cationes con radios hidratados más pequeños alcanzan más fácilmente a los puntos de carga negativa.

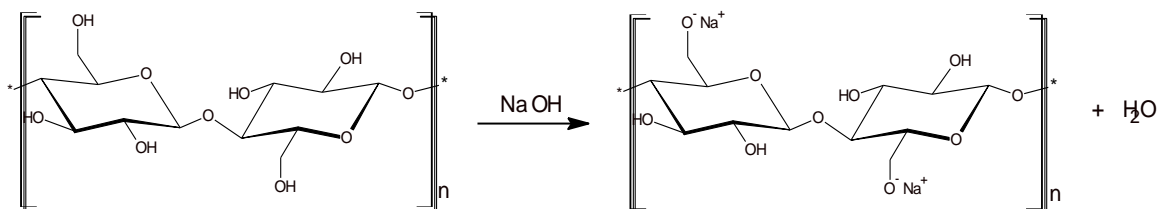


Figura 9. Reacción de cationización de la celulosa.

Finalmente, se da la formación de la magnetita en las fibras de fique mediante la adición de una solución básica, de acuerdo con la reacción mostrada en la **Figura 10**.

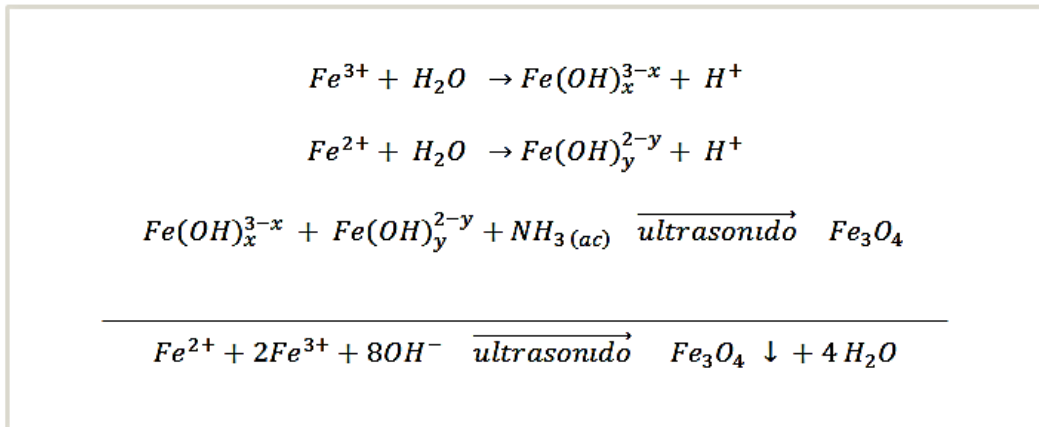


Figura 10. Síntesis de las NPs de magnetita por co-precipitación de Fe^{3+}/Fe^{2+} en medio básico, asistida por ultrasonido. (Gupta & Gupta, 2005)

Por otra parte para mejorar las características de las NPs de magnetita en relación con las obtenidas por la ruta de síntesis convencional reportada en la literatura, se empleó la radiación de ultrasonido. El uso de radiación ultrasónica es fundamental en la obtención del material bionanocompuesto porque contribuye con el proceso de nucleación y deposición de las NPs de magnetita en las fibras, además de evitar la formación de agregados. La formación y el crecimiento de las NPs en la ruta de síntesis asistida por ultrasonido, es posible gracias a la formación de centros adicionales de nucleación en las burbujas o micro-gotas en la cavitación y nebulización. La ruptura de agregados se da por las ondas de choque y micro-jets de moléculas, asociados al proceso de cavitación (Dadras & Torkamany, 2012).

Es importante resaltar que el uso de energía mecánica en forma de ondas de ultrasonido se considera en la actualidad una opción “limpia” o verde para la síntesis de nuevos materiales.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO.

4.2.1 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RD). Las fibras de fique crudas presentan una coloración crema. Una vez efectuada la síntesis de las

NPs de magnetita sobre las fibras, estas toman coloraciones características del óxido de hierro, que van desde rojo claro a café oscuro. Este cambio en la coloración sugiere la formación de las NPs de Fe_3O_4 en las fibras (Véase **Figura 11a**).

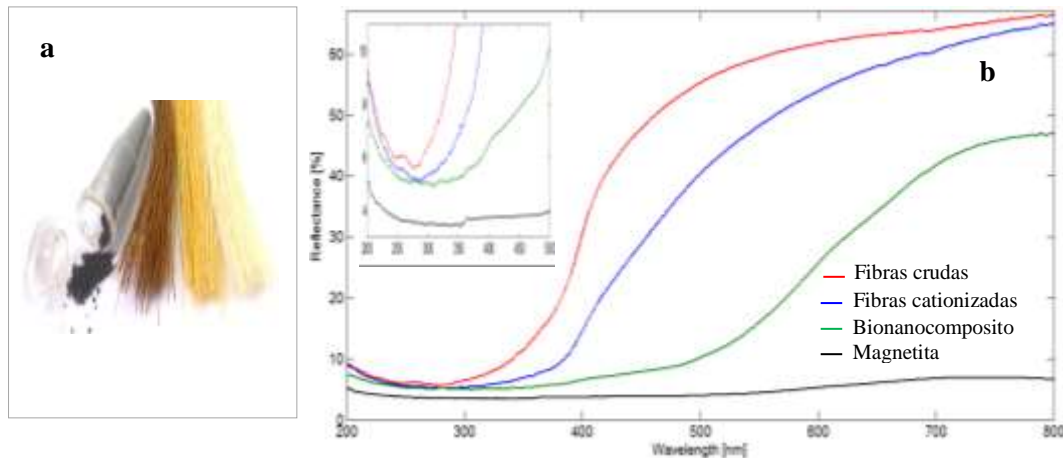


Figura 11. a. De derecha a izquierda: fibras crudas, fibras cationizadas, bionanocomposito, magnetita. **b.** Espectros UV-Vis RD del bionanocomposito, fibras crudas, fibras cationizadas y magnetita.

En la **Figura 11b** se muestran los espectros UV-Vis RD del bionanocomposito, las fibras crudas, las fibras cationizadas y la magnetita.

Hay varios aspectos que se deben considerar al analizar los espectros de reflectancia difusa de un material bionanocompuesto, por ejemplo, la dependencia del porcentaje de reflectancia de factores como la naturaleza y cantidad de material depositado, y las características de la superficie como el tamaño de las partículas (Brittain, 2006). Por ejemplo, las fibras de fique crudas presentan el mayor porcentaje de reflectancia debido al menor contenido de especies absorbentes. En las fibras cationizadas la deposición de sodio produce una disminución en el porcentaje de reflectancia en relación a las fibras crudas y estas toman coloración amarilla.

Las NPs de magnetita presentan una banda de absorción característica a una longitud de onda alrededor de 300 nm, debido a la transición en la banda de valencia del campo cristal de los cationes octaédricos y tetraédricos en la magnetita (Cornell & Schwertmann, 2003).

En la **Figura 12** se muestra el espectro UV-Vis-RD de los bionanocompositos de cada uno de los ensayos de síntesis bajo diferentes condiciones (Véase **sección 3.3.2**), y el aspecto de las fibras tratadas.

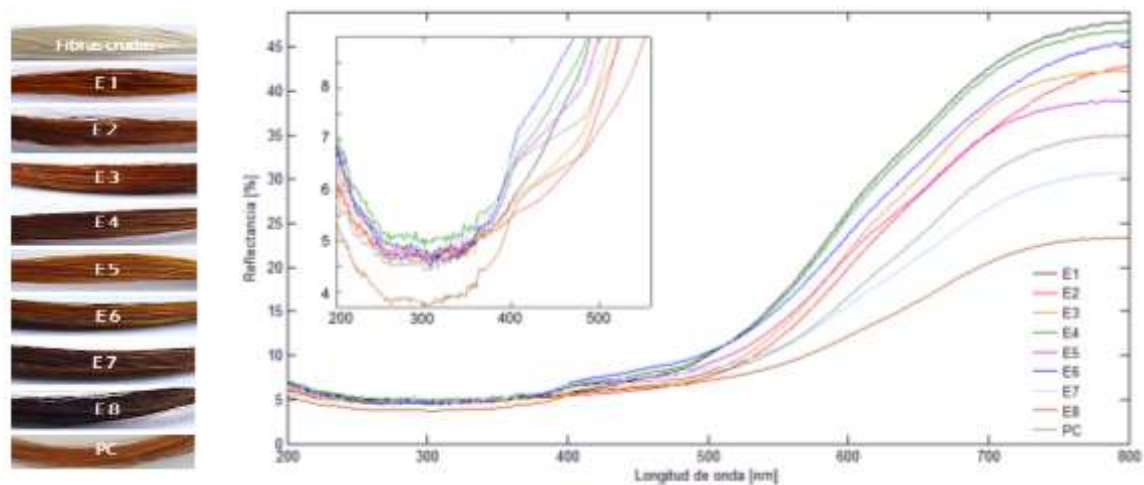


Figura 12. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos con base en fibras de fique y Fe_3O_4 .

Se observa que el ensayo E8 presenta el menor porcentaje de reflectancia (3.8 %), lo que indica que en estas condiciones de síntesis se obtiene la mayor deposición de Fe_3O_4 sobre las fibras de fique, lo cual se justifica en el hecho de que a mayor cantidad de material depositado en la superficie de las fibras, menor es la reflectancia de la radiación incidente (Skoog *et al.* 2001). Por otra parte, el tamaño y distribución de las partículas ejercen un marcado efecto sobre los espectros de reflectancia difusa. Las muestras que presentan partículas más pequeñas dispersan la radiación incidente de manera más eficiente que las partículas grandes en las que la absorción será más pronunciada (Brittain, 2006).

El ensayo E4 presenta probablemente las mejores características del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 para aplicaciones catalíticas. Posiblemente, la menor deposición de magnetita sobre las fibras de fique permite alcanzar el objetivo de obtener partículas más pequeñas y con una menor dispersión en tamaño, como lo indica el mayor porcentaje (5.0 %) de reflectancia del material con relación a los otros ensayos.

Una vez definida la combinación de factores evaluados que permiten las mejores condiciones para la síntesis de las NPs de hierro, el siguiente paso fue su caracterización morfológica y espectroscópica.

4.2.2 Espectroscopia Infrarroja convencional (IR-FT). El material que precipita en la mezcla de reacción corresponde a un sólido cristalino de color negro, que es fuertemente atraído por un campo magnético externo, característica propia de la magnetita. En la **Figura 13** se muestra el espectro IR del sólido, que presenta cuatro bandas de absorción en el infrarrojo de mayor intensidad, la primera a 3432 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de tensión del O-H. Las bandas a 1636 y 1396 cm^{-1} , se deben a vibraciones de flexión del H-O-H, resultantes de la humedad absorbida, la banda de absorción a 580 cm^{-1} , es característica del enlace Fe-O de la magnetita (Feng et al., 2011).

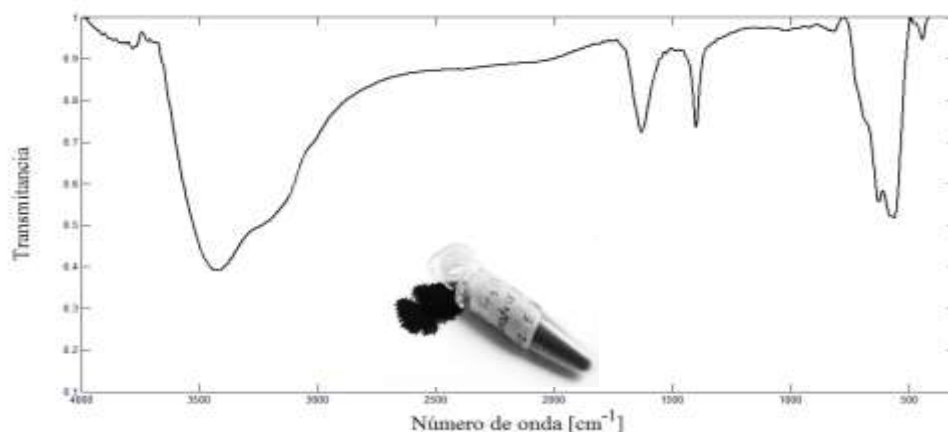


Figura 13. Espectros FT-IR del sólido que se precipita en la mezcla de reacción y aspecto físico del sólido.

4.2.3 Espectroscopia infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (ATR). ATR permite analizar la muestra sin tratamiento previo, por lo que se puede obtener información estructural tanto de las fibras de fique crudas y las fibras a las que se les modificó el ambiente electrostático, como de los bionanocompositos, sin alterar su estructura molecular

En la **Figura 14** se muestran los espectros de reflectancia total atenuada en el infrarrojo de las fibras crudas, las fibras cationizadas y los bionanocompositos.

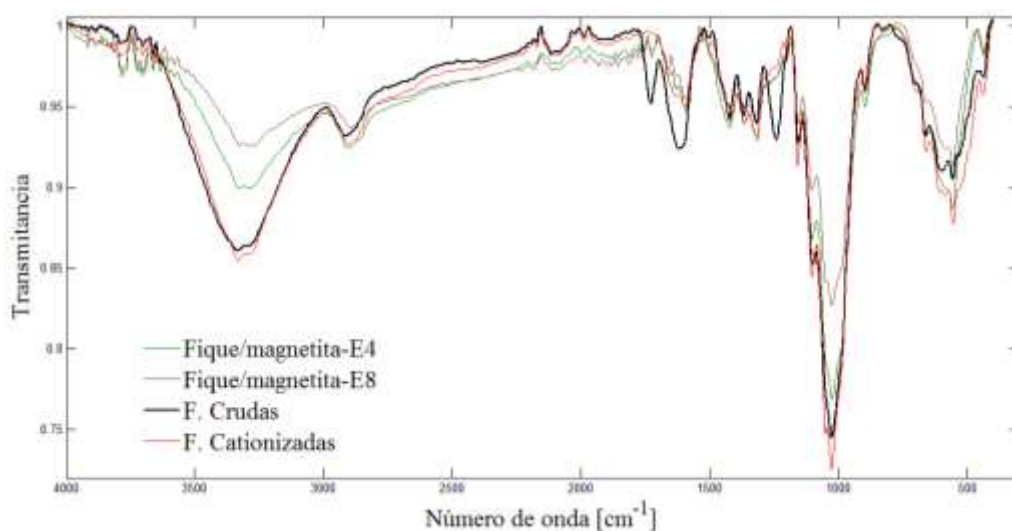


Figura 14. Espectros FT-IR (ATR) de bionanocompositos con base en fibras de fique y Fe_3O_4 .

En la **Tabla 4** se correlacionan las bandas de absorción con su respectiva frecuencia a la estructura molecular del material nanocompuesto (Fan *et al.* 2012).

Los tres espectros IR presentan bandas de absorción comunes entre sí, características de las estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

En las fibras cationizadas y los bionanocompositos se disminuye significativamente la intensidad de las bandas de absorción a 1730 y 1242 cm^{-1} , correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C=O de la hemicelulosa y enlaces C-O de anillos aromáticos del tipo guayacilo, de la lignina. Esto está

asociado al pre-tratamiento que conduce a la reducción del contenido de hemicelulosa y lignina en las fibras (Gañan & Mondragon, 2002).

La disminución en la intensidad de la señal, al comparar los ensayos E4 y E8, está relacionada con el grosor de la capa de magnetita depositada sobre la fibra de fique, a pesar de que la medición no fue cuantitativa. Se han realizado algunas investigaciones en las que utilizan espectroscopia IR-FT (ATR) para medir el espesor de capas de materiales depositados en otros sustratos. Por ejemplo Yang *et al.* (Yang *et al.* 2005) y Kivioja *et al.* (Kivioja *et al.* 2012) usaron espectroscopia IR-FT (ATR) para determinar el espesor de capas de poliestireno depositado en sustratos de polipropileno.

Tabla 4. Correlación entre espectro FT-IR (ATR), la estructura de la celulosa y el material nanocompuesto.

Número de onda [cm ⁻¹]	Modo vibracional
3600-3000	OH (Tensión)
1730	C=O (Tensión) hemicelulosa, lignina.
1624	OH (agua absorbida, Tensión)
1425	HCH, OCH (Flexión en el plano)
1360	CH (Flexión en el plano)
1313	CH ₂ en el C ₁ (Balanceo)
1242	C-C, C-O, C=O lignina
1157	C-O-C enlace glicosídico β-(1→4)(Tensión asimétrica)
1024	C-C, C-OH, C-H (Vibraciones de grupo)
897	Vibración de grupo del carbono anomérico, C ₁ -H
660	C-OH (Flexión fuera del plano)

4.2.4 Difracción de Rayos X (DRX). La **Figura 15** muestra el patrón de DRX del sólido remanente en la mezcla de reacción, las fibras de fique limpias y el bionanocomposito. El sólido que precipita en la mezcla de reacción presenta siete picos principales a valores $2\theta = 18.3^\circ, 30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.0^\circ, 56.9^\circ, 62.5^\circ$ y 53.4° , correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440)

respectivamente, indexados como fase cúbica pura de magnetita (JCPDS: 19-0629), grupo espacial Fd-3m (no. 227).

Las fibras de fique limpias y el material bionanocompuesto presentan un pico de mayor intensidad alrededor de $2\theta = 22.4^\circ$, asignado al plano (200) de la celulosa cristalina tipo I (JCPDS: 50-2241). La celulosa tipo I, también denominada celulosa nativa, corresponde a la estructura polimorfa de la celulosa más abundante en la naturaleza (Yue, 2011).

En el material bionanocompuesto se observan las señales tanto de la celulosa como de la magnetita.

El ensanchamiento de las bandas se asocia al carácter nanoparticulado del material, ya que por lo general, las partículas de tamaño nano tienen estructuras más complejas y menor cristalinidad que el material macro.

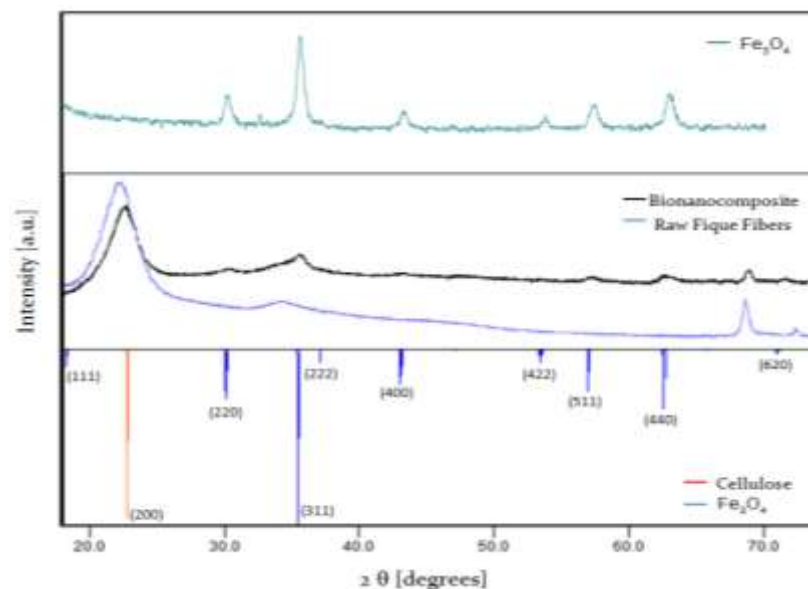


Figura 15. Patrón DRX de las fibras de fique limpias, el bionanocomposito y la magnetita (Fe_3O_4).

4.2.5 Caracterización microscópica. Las microscopias SEM permiten observar que las fibras de fique están formadas por microfibras helicoidales junto con fibras lisas que le confieren resistencia mecánica y elasticidad. Presentan una superficie

altamente heterogénea con diferentes canales y cavidades en donde se puede dar la nucleación, síntesis y estabilización de las NPs de magnetita (Véase **Figura 16a**). La heterogeneidad de las fibras crudas se ve acentuada por el procedimiento de limpieza y el pre-tratamiento de las fibras en donde se elimina cierta cantidad de lignina, ceras y aceites que cubren la superficie externa de las fibras (Véase **Figura 16c**). Así mismo, la morfología heterogénea de la superficie de las fibras puede influir en la obtención de nanoestructuras con diferentes tamaños y formas.

En el caso del material bionanocompuesto sintetizado el cambio en la coloración de la fibra, el carácter magnético adquirido, así como los resultados de DRX indicaban la síntesis de magnetita en las fibras, por medio de las micrografías SEM se puede corroborar la deposición del recubrimiento con magnetita en la superficie de las fibras de fique, como se muestra en la **Figura 16e** (ensayo E5).

El análisis elemental del material se realizó por EDX. Se observa que los principales elementos presentes en las fibras crudas son carbono, oxígeno y calcio, junto con otros elementos, como azufre y fósforo, típicamente presentes en las fibras naturales (Véase **Figura 16b**). En las fibras expuestas al proceso de cationización se observa, además, la señal representativa para el sodio (Véase **Figura 16d**). El bionanocompuesto contiene carbono, oxígeno y hierro (Véase **Figura 16f**).

Para determinar la influencia de las condiciones de síntesis en la morfología y el tamaño de las partículas, se tomaron micrografías de los ensayos E4 y E8, los cuales presentan los valores extremos de porcentaje de reflectancia. De esta forma, también se comprobaron los resultados obtenidos de espectroscopia UV-Vis RD.

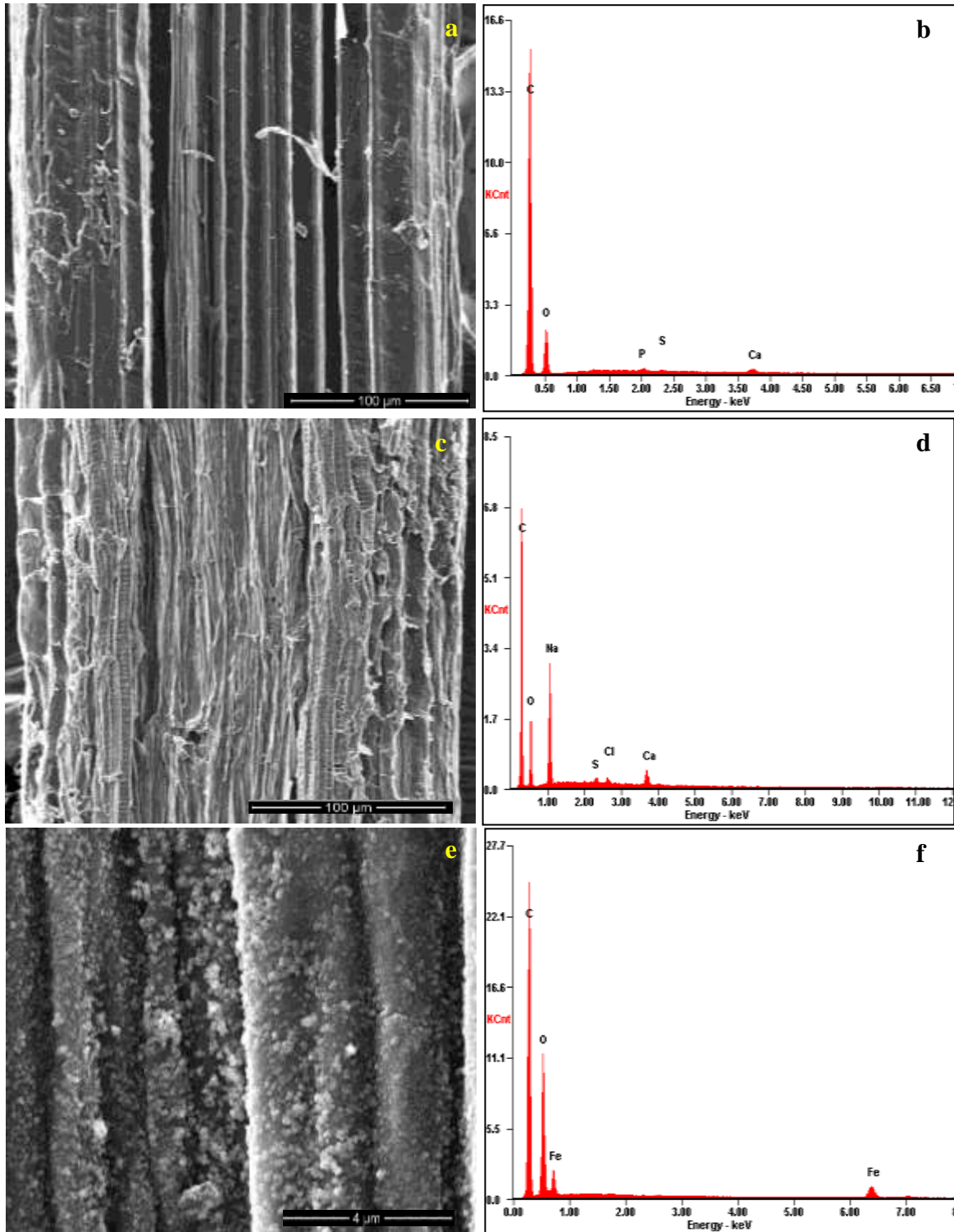


Figura 16. Micrografías SEM y análisis elemental EDS. **a.** SEM fibras crudas. **b.** EDS fibras crudas. **c.** SEM fibras cationizadas. **d.** EDS fibras cationizadas. **e.** SEM bionanocomposito-E5. **f.** EDS bionanocomposito.

Para el ensayo E4, las micrografías SEM permiten comprobar que la deposición de magnetita en las fibras de fique forma un recubrimiento en la superficie de las fibras; al observar el material a mayor magnificación, se puede ver que dicho recubrimiento está compuesto por partículas discretas esféricas, con diámetros alrededor de 30 nm (Véase **Figura 17**). Para el ensayo E8, se puede ver que, de igual forma, se generó un recubrimiento sobre la fibra, así como una mayor cantidad de material depositado, formación de aglomerados y un aumento en el tamaño de partícula (aprox. 60-70 nm) (Véase **Figura 18**).

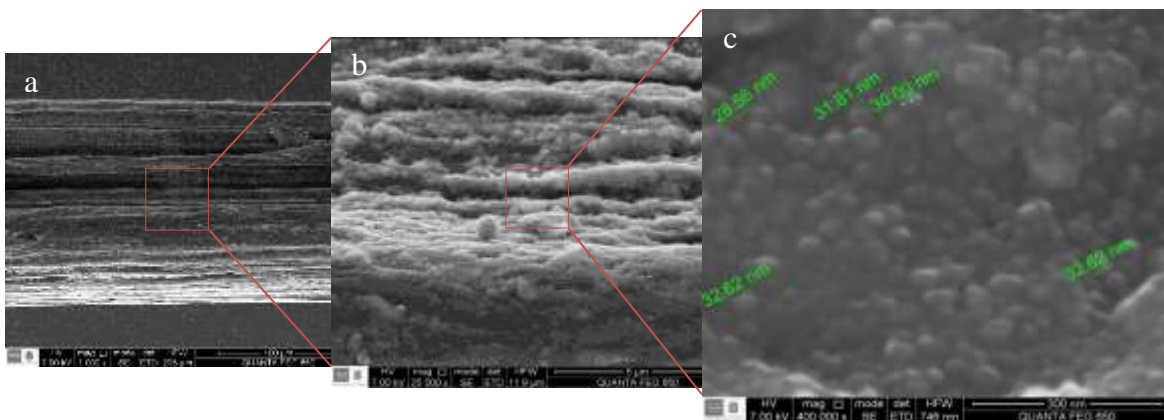


Figura 17. Micrografía SEM de las fibras de fique con NPs de Fe_3O_4 , muestra E4.

Magnificación: **a.** 1 000 x, **b.** 25 000 x, **c.** 400 000 x.

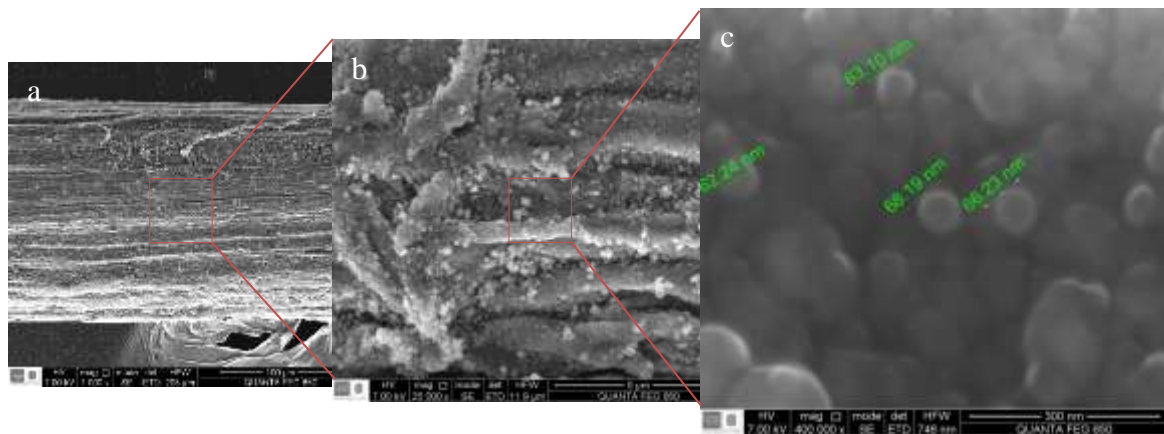


Figura 18. Micrografía SEM de las fibras de fique con NPs de Fe_3O_4 , muestra E8.

Magnificación: **a.** 1 000 x, **b.** 25 000 x, **c.** 400 000 x.

Evidentemente, el ensayo E4 permite una buena combinación de factores para la síntesis del material nanoestructurado, en la cual las NPs exhiben una mayor área superficial, fundamental para la degradación catalítica de colorantes.

4.2.6 Fluorescencia de rayos X (FRX). Para el análisis por FRX se seleccionaron los ensayos E4 y E8, que corresponden a dos diferentes condiciones de síntesis. De estos dos experimentos se esperaba diferentes cantidades de magnetita depositada en las fibras, como lo indicaban los espectros obtenidos por espectroscopia UV-Vis RD (Véase **sección 4.2.1**).

En la **Tabla 5** se muestra el resultado de fluorescencia de rayos X para la cuantificación de hierro

Tabla 5. Análisis elemental del bionanocomposito fique/Fe₃O₄ por FRX.

Elemento	Ensayo E4 Concentración	Ensayo E8 Concentración
Matriz	99,10%	98,70%
Fe	0,85%	1,29%
Cl	43 ppm	61 ppm
Ca	82 ppm	38 ppm
Si	39 ppm	34 ppm
S	27 ppm	29 ppm
Al	26 ppm	24 ppm
V	8 ppm	8 ppm
Zn	2 ppm	2 ppm

En los ensayos E4 y E8, las fibras presentan un contenido de hierro de 0,85 y 1,29%, respectivamente, lo cual, corrobora las observaciones cualitativas hechas por espectroscopia UV-Vis-RD. También se determinó la presencia de elementos en menor concentración, como calcio, silicio, azufre, aluminio, típicamente presentes en las fibras de fique , junto con otros, como el cloro, vanadio que

probablemente corresponden a cantidades trazas de los reactivos usados en la síntesis (Peinado, 2006).

4.2.7 Medición de las propiedades mecánicas. Se determinaron la resistencia a la tensión (σ) y el porcentaje de elongación a la fractura de las fibras de Fique limpias, cationizadas y modificadas. Ello con el fin de determinar la influencia del pre-tratamiento de las fibras y el proceso de síntesis, en las propiedades mecánicas de las fibras modificadas. Las fibras de fique limpias fueron utilizadas como referencia.

La **Tabla 6** muestra los valores promedio de las propiedades mecánicas. Cada valor de diámetro corresponde a un promedio de 300 valores de 20 diferentes fibras, seleccionadas aleatoriamente.

Tabla 6. Propiedades mecánicas de las fibras de Fique limpias, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas.

Muestra	Diámetro promedio [mm]	Error estándar	Resistencia a la tensión [MPa]	Error estándar	Elongación a la fractura [%]	Error estándar
Fibras limpias	0,22	2,7 E-03	203,7	8,61	7,5	0,24
Fibras cationizadas	0,19	2,05E-03	198,4 (↓ 2,6 %)	22,4	17,5	1,30
Ensayo E4	0,24	2,34E-03	186,7 (↓ 8,5 %)	7,39	10,6	0,26
Ensayo E8	0,24	1,92E-03	193,5 (↓ 5,1 %)	7,38	11,2	0,29

Las fibras de fique limpias, con un diámetro promedio de 0.22 mm, presentan una resistencia mecánica de 203,7 MPa, valor que concuerda con el reportado en la literatura (237 MPa para fibras de fique con un diámetro de 0.16 mm) (Gómez-Hoyos *et al.* 2012). Las condiciones ácidas y básicas a las cuales se expusieron las fibras en el procedimiento de cationización, producen una disminución del diámetro (13.7 %) de las fibras cationizadas con respecto a las fibras limpias. De

la misma manera, la resistencia a la tensión de las fibras expuestas al proceso de cationización disminuye (2.6 %) con respecto a las fibras de fique limpias.

Las fibras de fique limpias, presentan una alta capacidad de elongación a la fractura (7,5 %) en comparación con otras fibras duras como el sisal, el yute y el henequén, en los cuales dicha propiedad se encuentra en un rango de 1,2 - 3 %. (Castellanos *et al.* 2012) Adicionalmente, se observa un incremento en la capacidad de elongación tras el tratamiento de las fibras; este comportamiento está asociado con la eliminación de los componentes no celulósicos, hemicelulosa y lignina (Gañan & Mondragon, 2002). En las fibras modificadas, se observa un incremento en el diámetro promedio y la rigidez de las fibras (Véase **Tabla 6**), debido probablemente a la deposición de magnetita.

El bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 presentan una disminución leve en la resistencia mecánica en relación con las fibras de fique limpias (Véase **Tabla 6**). Este comportamiento está asociado con las condiciones de síntesis que incluyen el proceso de cationización, anteriormente mencionado, y el uso de energía mecánica en forma de ondas de ultrasonido. Se observa, además, que el bionanocomposito obtenido mediante el ensayo E8 presenta una mayor resistencia mecánica que el obtenido mediante el ensayo E4, posiblemente debido al mayor contenido de magnetita, como lo evidencian los resultados de FRX (Véase **Tabla 5**).

4.3 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Se evaluó la capacidad de degradación de colorantes orgánicos, usando H_2O_2 como oxidante verde y el material bionanocompuesto sintetizado (fique/ Fe_3O_4) como catalizador de la ruptura del H_2O_2 , para generar especies reactivas de oxígeno (*Reactive Oxygen Species*, ROS), fuertemente oxidantes.

4.3.1 Decoloración de soluciones acuosas del colorante modelo de índigo carmín. El índigo carmín es un sólido cristalino de color azul, soluble en agua. Su principal aplicación es en la industria textil como tinte en la fabricación de *blue jeans*. Para el desarrollo de esta investigación, se utilizó como colorante modelo en la evaluación de la actividad catalítica del bionanocomposito sintetizado fique/Fe₃O₄. En la **Figura 19** se muestra la estructura molecular del índigo carmín.

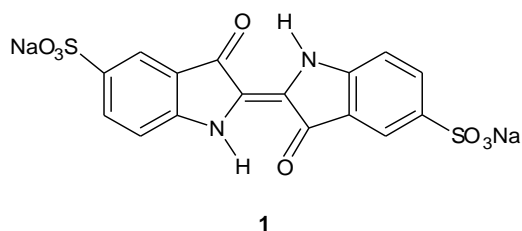


Figura 19. Estructura molecular del colorante índigo carmín.

El progreso de la reacción fue monitoreado mediante espectroscopia UV-Vis (Véase **Figura 20**)

Se determinó la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda = 610$ nm) y el porcentaje de decoloración en función del tiempo. La disminución en la absorbancia de la solución de colorante, tras el tratamiento con el bionanocomposito, es directamente proporcional a la disminución de la concentración del índigo carmín. Se alcanzó un porcentaje de remoción del color, superior al 98%, en los primeros 15 minutos de reacción.

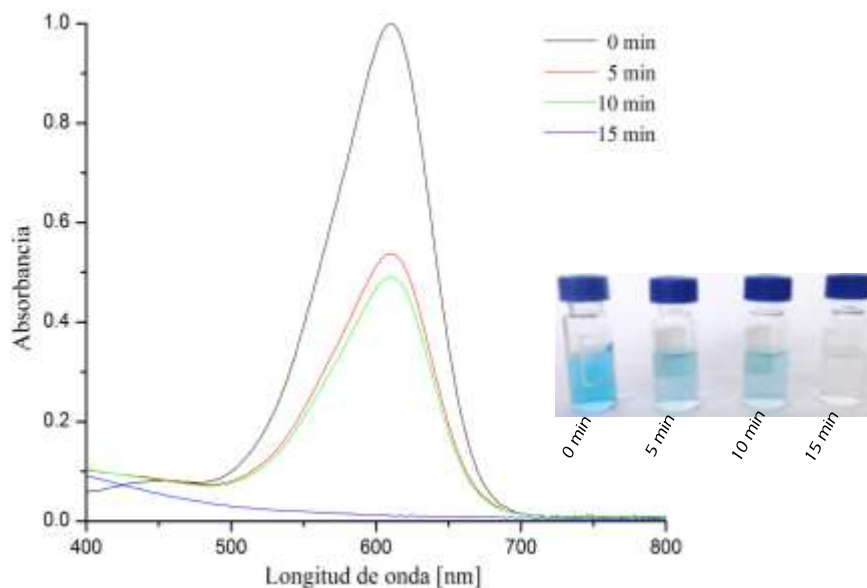


Figura 20. Izq. Espectro UV-Vis degradación índigo carmín usando el bionanocomposito Figue/ Fe_3O_4 a pH 3.5 y 0.2 mL de H_2O_2 al 30%. **Der.** Seguimiento visual de la reducción del color durante la degradación.

El pH inicial de la solución acuosa de índigo carmín a 20 ppm es 7.0. Este valor de pH coincide con el punto de cero carga de las NPs de magnetita (Z. Sun *et al.* 1998). La acidulación de la solución genera un potencial zeta positivo en la superficie del bionanocomposito, mejorando la posibilidad de interacción con el índigo carmín (molécula con carga neta negativa) y con las ROS producidas a partir del H_2O_2 , ya que a pesar de que algunas son suficientemente estables para difundirse a cierta distancia de donde se producen (e.g., $\text{O}_2^{\cdot-}$), otras como el OH^{\cdot} tienen una muy corta vida media y deben reaccionar muy cerca de su lugar de formación (Mataix-Albert, 2005).

4.3.1.1 Identificación de los productos de degradación de la solución de índigo carmín tratada con el bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 . La caracterización de los productos de reacción formados fue realizada haciendo uso de Espectrometría de Masas, estos corresponden a la degradación del índigo carmín promovida por la generación de ROS en la interacción del

bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 con H_2O_2 . El método de ionización escogido de acuerdo a la naturaleza química del analito fue electrospray en el modo del ion negativo ESI(-)-MS. Esta técnica posee la notable capacidad de transferir especies desde la fase condensada hasta la fase gaseosa sin inducir reacciones secundarias no deseadas, este hecho permite que las iones generados por ESI esten estrechamente relacionados con aquellos presentes en la solución.

En la **Figura 21** se muestra el espectro ESI(-)-MS de la solución inicial del colorante utilizado. Se observa la señal de mayor abundancia en m/z 210, que corresponde al índigo carmín en su forma aniónica (doblemente cargado, Véase **Figura 22**). Esta especie aniónica es predominante en solución acuosa a pH neutro. También se detecta una señal en m/z 421, que corresponde a la estructura deprotonada del índigo carmín [**3-H**] (Véase **Figura 23**).

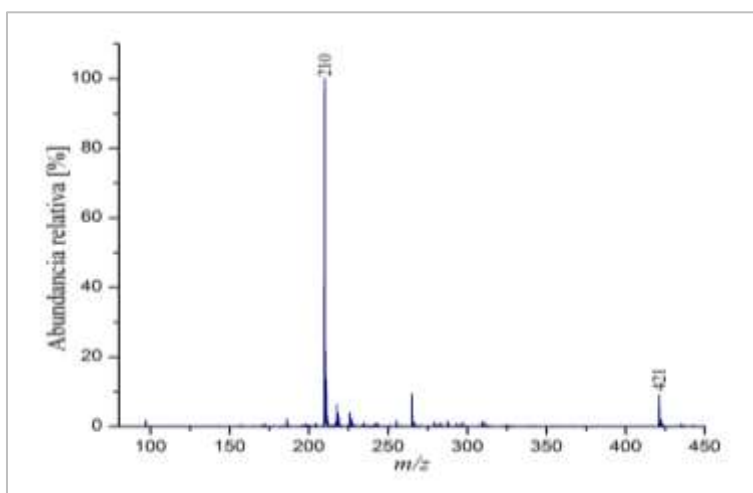


Figura 21. Espectro ESI(-)-MS de la solución inicial de azul índigo carmín.

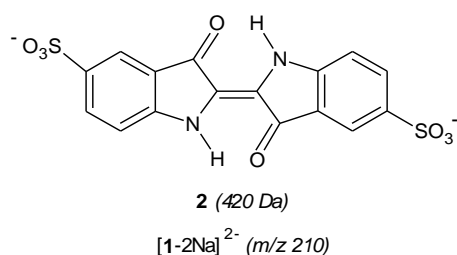
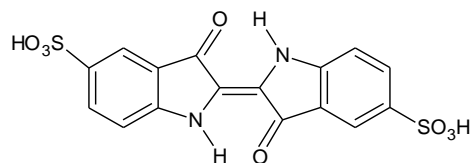


Figura 22. Estructura de la forma aniónica del índigo carmín.



3 (422 Da)

[3-H]⁻ (m/z 421)

Figura 23. Estructura del índigo carmín protonado

Así mismo, en la **Figura 24** se muestra el espectro de los productos de degradación en la alicuota colectada después de 15 minutos de reacción. La presencia de otros aniones en el espectro de masas de los productos de degradación en la alicuota de la solución tratada, en m/z 216, 226, 244, 255, 265 y 283 evidencian la formación de productos de degradación.

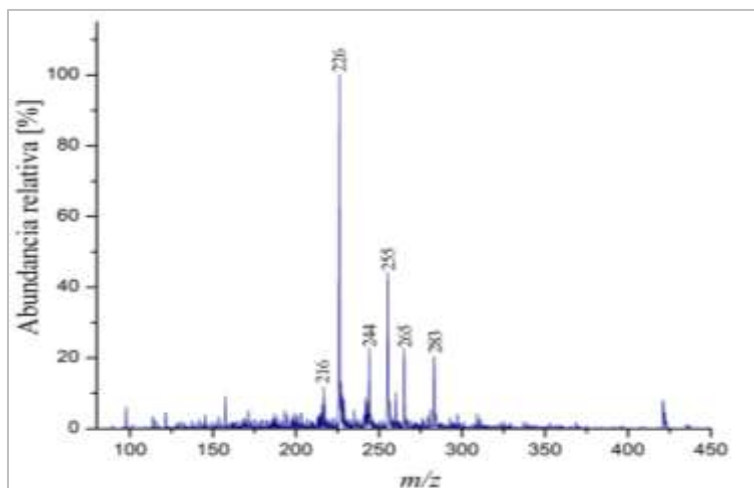


Figura 24. Espectro ESI(-)-MS de la solución de degradación con el bionanocomposito fique/Fe₃O₄ (tiempo de reacción: 15 minutos).

Con base en los valores m/z de estos aniones, así como con los perfiles de fragmentación que generan la formación de productos derivados de la inserción o liberación de moléculas pequeñas como CO, CO₂, H₂O, se propone la posible ruta de degradación que conduce a la formación de los productos principales de degradación (Véase **Figura 25**).

Las reacciones tipo Fenton, fotocatalisis heterogénea, degradación usando bionanocompositos de fique/MnO₂, entre otros, conducen a la formación de la misma serie de productos a los obtenidos por el tratamiento con el bionanocomposito fique/Fe₃O₄ (Chacón-Patiño *et al.* 2013; de Andrade *et al.* 2012).

Se plantea que la formación del producto **4** ocurre por la oxidación del índigo carmín, en esta se da una ruptura del enlace doble exocíclico seguida de la inserción un átomo de oxígeno. Dado que la señal en *m/z* 226 es la que posee la mayor abundancia relativa, se postula este compuesto como el producto de degradación mayoritario, el cual está involucrado en la desaparición de la coloración al eliminarse el sistema conjugado -CO-C=C-CO- (grupo cromóforo).

Este hecho, la decoloración de la solución, fue observado experimentalmente. La formación de los productos **5** y **6** puede explicarse mediante unas rutas típicas de reacción (hidrolisis de amidas y transformación de α -cetoácidos, respectivamente). Del mismo modo es posible proponer las estructuras de los aniones generados en *m/z* 255, 265 y 283, en donde la especie **3** es hidrolizada generando el producto **7**. Este aparece en forma de anión como [7-H]⁻¹, siendo probable que genere las especies **8** y **9** por la pérdida de una molécula de CO y H₂O a partir de **7**, respectivamente.

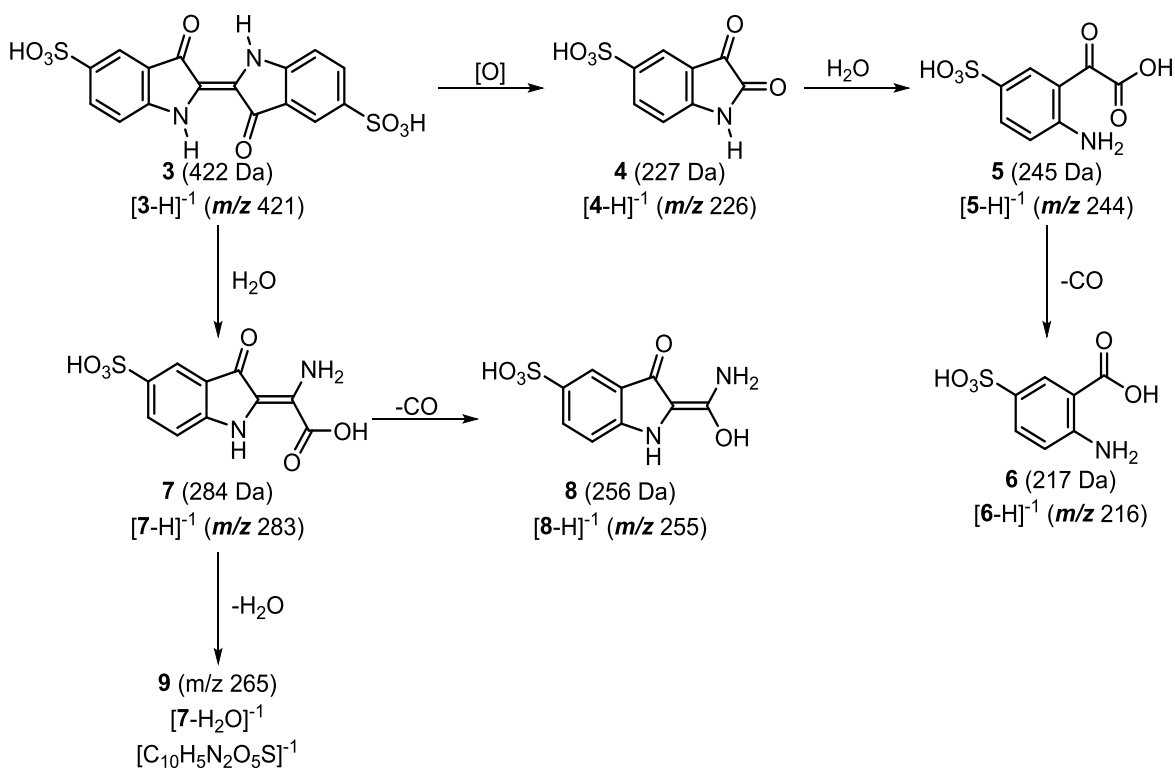


Figura 25. Ruta de degradación propuesta para la degradación de índigo carmín, usando el bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 en presencia de H_2O_2 .

Las estructuras de los productos son determinadas por sus patrones de fragmentación, obtenidos por la técnica de disociación inducida por colisiones (CID), mediante la cual una de las especies iónicas es separada de las demás y es fragmentada controladamente. La identificación de los fragmentos permite elucidar la estructura del ion progenitor. Por ejemplo, la selección y fragmentación de **4**, ion con relación m/z 226, produjo el ion de m/z 198 a través de la pérdida de una molécula de H_2O (Véase **Figura 26**).

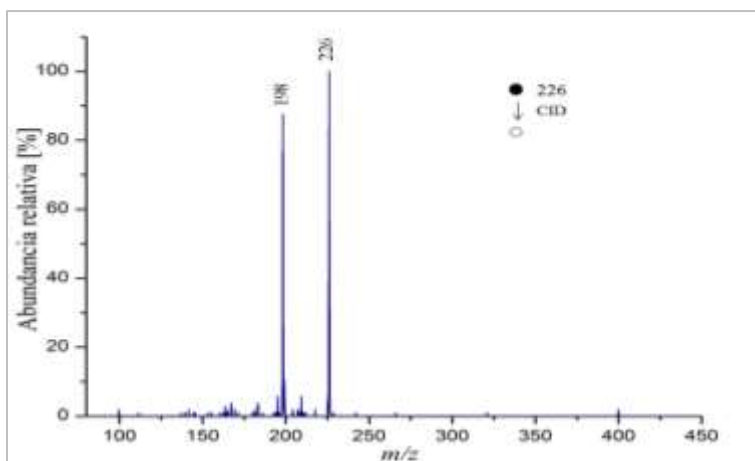


Figura 26. Espectro ESI(-)-MS² del ion precursor m/z 226 (producto **4**).

La CID del ion **5** produjo los iones de m/z 226 por la pérdida de una molécula de H₂O y m/z 200 por la liberación de una molécula de CO₂ (Véase **Figura 27**). Estos patrones de fragmentación son consistentes con las estructuras propuestas para los principales productos de degradación del índigo carmín.

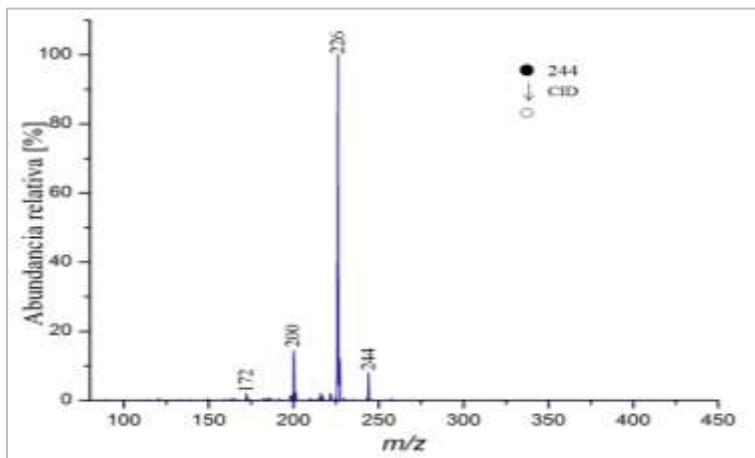


Figura 27. Espectro ESI(-)-MS² del ion precursor m/z 244 (producto **5**).

En la **Tabla 7** se reportan los iones fragmento de los principales productos de degradación del índigo carmín.

Es importante resaltar que al exponer la muestra por más tiempo de contacto (> 120 min) con el bionanocomposito fique/Fe₃O₄ en presencia de peróxido, se

produce probablemente un alto grado de mineralización del colorante, ya que al analizar muestras por ESI(-)-MS, no se observan señales de productos de degradación con abundancias significativas.

Tabla 7. Iones fragmento de los principales productos de degradación de índigo carmín.

Ion precursor	MS ^{x2} Fragmentos observados
<i>m/z</i> 421: [3-H] ⁻	<i>m/z</i> 341: [3-H-SO ₃] ⁻ <i>m/z</i> 226: [3-H-H ₂ O] ⁻
<i>m/z</i> 226: [4-H] ⁻	<i>m/z</i> 198: [4-H-CO] ⁻
<i>m/z</i> 244: [5-H] ⁻	<i>m/z</i> 226: [5-H-H ₂ O] ⁻ <i>m/z</i> 200: [5-H-CO ₂] ⁻ <i>m/z</i> 172: [5-H-CO ₂ -CO] ⁻
<i>m/z</i> 283: [7-H] ⁻	<i>m/z</i> 265: [7-H-H ₂ O] ⁻
<i>m/z</i> 255: [8-H] ⁻	<i>m/z</i> 237: [8-H-H ₂ O] ⁻
<i>m/z</i> 216: [6-H] ⁻	<i>m/z</i> 198: [6-H- H ₂ O] ⁻

Experimentos en blanco permitieron verificar que sin el bionanocomposito no se presenta una disminución apreciable en la concentración del índigo carmín, lo cual demuestra que el material nanocompuesto juega un papel clave en la actividad catalítica y remoción del colorante.

4.3.2 Degradación de agua residual de una una industria textil colombiana.

Las muestras fueron tomadas del agua residual de las de las cajas de lavado de color de las teñidoras *Sucker 1*, de la industria textil Fabricato, en uno de sus procesos de tinción de textiles para la fabricación de *blue jeans*. Estas muestras contenían principalmente color índigo y colorantes sulfurosos junto con residuos de ayudantes del proceso como detergentes, ceras y agentes reductores.

En la **Figura 28** se muestra el seguimiento de la degradación por espectroscopia UV-Vis, inicialmente la muestra era de color negro y absorbía la radiación de todo el espectro visible; tras 15 minutos de reacción, la solución se fue tornando azul claro y se presentaba una banda de absorción con un máximo de longitud de onda

a 660 nm, asociada al índigo. Esta coloración fue desapareciendo con el tiempo de reacción.

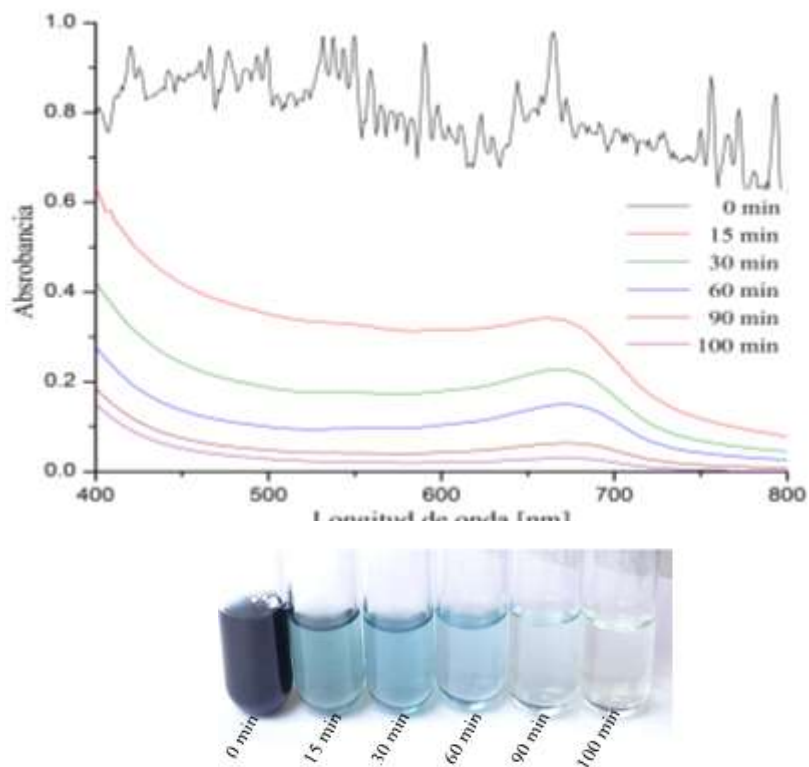


Figura 28. Seguimiento de la reacción, visual y mediante UV-Vis, de la degradación de una muestra de agua residual textil.

4.3.3 Mecanismo de reacción para la actividad del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 en la degradación de colorantes. La actividad catalítica de las NPs de magnetita ha sido reportada en diferentes trabajos de investigación. Sin embargo, el mecanismo de reacción no está bien establecido. N. Wang *et al.* (N. Wang *et al.* 2010) identificaron diferentes ROS generadas por la descomposición de H_2O_2 catalizada por NPs de magnetita, como son los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e hidropéroxido (HO_2^{\cdot}) y propusieron el mecanismo mostrado en la **Figura 29**.

En el tratamiento de colorantes orgánicos con el bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 , se cree que la activación del H_2O_2 se da principalmente mediante catálisis heterogénea en la superficie de las NPs de magnetita soportada sobre las fibras de fique y posiblemente también por una pequeña lixiviación de hierro al acidular la solución del colorante, siguiendo un mecanismo similar al mostrado.

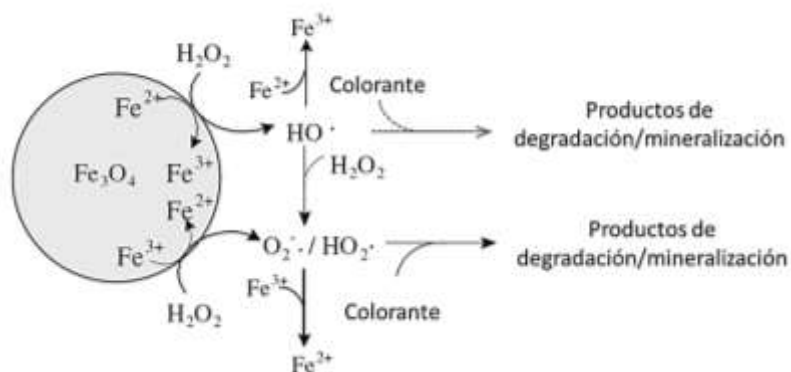


Figura 29. Mecanismo de activación de H_2O_2 en degradación catalítica de contaminantes orgánicos. Tomado de (N. Wang *et al.* 2010).

5. CONCLUSIONES

En la síntesis *in situ* de NPs de magnetita en fibras de fique, las fibras son un soporte efectivo para el nanomaterial ya que los diferentes canales y cavidades en la superficie de las fibras actúan como nanoreactores. Además, la alta densidad de oxígeno en las fibras permite la fijación y estabilización del nanomaterial, evitando el uso de agentes protectores.

El pre-tratamiento de las fibras de fique, usando ultrasonido y soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, permitió reducir el contenido de componentes no celulósicos dejando la celulosa de las fibras más expuesta para la interacción con los precursores inorgánicos.

La variación de las condiciones de síntesis afecta principalmente la cantidad de nanomaterial depositado y el tamaño promedio de las NPs. Influyen principalmente la concentración de las soluciones precursoras de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y la irradiación con ultrasonido, este último mejora la transferencia de las NPs a las fibras de fique y contribuye a evitar la formación de aglomerados de partículas.

El uso de diferentes técnicas de espectroscopia y microscopia electrónica (UV-Vis-RD, DRX, IR-FT (ATR), FRX, SEM) permitió la identificación del óxido de hierro sintetizado, el estudio del efecto de la variación de las condiciones de síntesis y la caracterización estructural del bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 obtenido.

El bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 en presencia de H_2O_2 se usó para la degradación oxidativa de soluciones acuosas de índigo carmín, con una eficiencia superior al 98 % en 15 minutos de contacto.

Los resultados de degradación de muestras de agua residual de un proceso de tinción de textiles, ubican al bionanocomposito fique/ Fe_3O_4 como un material promisorio para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM Standard Test Method. Standard Test Method for Tensile Strength and Young ' s Modulus of Fibers. C1557-03.West Conshohocken US. (2013) 1–10.
- 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).
- BERGLUND, Lars. Cellulose-Based Nanocomposites.In: AMARK, K. *et al.*Natural Fibers, Biopolymers, and Nanocomposites.*CRC Press* (2005) .cap 26.
- BHATTACHARYA, Priyankari. *et al.* Crossflow microfiltration using ceramic membrane for treatment of sulphur black effluent from garment processing industry. *Desalination*. (2010) **261**, 67–72.
- BRITTAIN, Harry G. UV / VIS Reflectance Spectroscopy. In: *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*. *CRC Press* (2006) 121–149.
- BUENDÍA ACEVES, Sarahí. Síntesis de NPs de Hierro con Propiedades Magnéticas Obtenidas Vía Precursores Organometálicos. Trabajo de grado Maestro en Ciencias en Ingeniería Química. Mexico D.F. Instituto Politecnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. (2009) 7-11.
- BYONG, Yong Yu and SEUNG-YEOP, Kwak. Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *J. Mater. Chem.* (2010) 1–9.

CASTELLANOS, Laura. J. *et al.* In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose* **19**, (2012) 1933–1943.

CHACÓN-PATIÑO, Martha Liliana. *et al.* Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* **15**, (2013) 2920.

CORNELL, R. M. and SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: structure, Properties, Occurrences and Uses. 2 ed. Weinheim, Germany. Wiley-VCH & Co. (2003) 3–527. ISBN 3-527-30272-3.

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.* **19**, (2007) 1309–1319.

DE ANDRADE, F. V. *et al.* A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. *Chem. Eng. J.* **180**, (2012) 25–31.

DONG, Hong and HINESTROZA, Juan. P. Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: electrostatic assembly and in situ synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, (2009) 797–803.

FAN, Mizi; DAI, Dasong and HUANG, Biao. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. In: *Fourier Transform - Materials Analysis*. InTech (2012) 45-69.

- FARIA, P. C. C. *et al.* Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* (2004) **38**, 2043–52.
- FENG, Jie. *et al.* Ultrasonic-assisted in situ synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **509**, (2011) 9093–9097.
- GAÑAN, Piedad and MONDRAGON, Iñaki. Surface Modification of Figue Fibers . Effects on Their Physico-Mechanical Properties. *Polym. Compos.* **23**, (2002) 383-394.
- GOMEZ HOYOS, Catalina. *et al.* Figue fibers: Enhancement of the tensile strength of alkali treated fibers during tensile load application. *Fibers Polym.* **13**, (2012) 632–640.
- GUPTA, Ajay Kumar and GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* **26**, (2005) 3995–4021.
- HONG, R. Y. *et al.* Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, (2008) 1605–1614.
- HUANG, Ruixiong. *et al.* Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chem. Eng. J.* **197**, (2012) 242–249.
- JOONGHWAN, Mo. *et al.* Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. *Dye. Pigment.* (2007) **72**, 240–245.

- KAMYSHNY, Alexander and MAGDASSI, Shlomo. Aqueous Dispersions of metallic Nanoparticles. preparation, Stabilization and Application. In: STAROV, Victor, M. *Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects. CRC Press* (2010) 747-778.
- KATZ, Eugenii and WILLNER, Itamar. A bis-quinone-functionalized Au-electrode subjected to hydrophobic magnetic nanoparticles acts as a three-state "Write-Read-Erase" information storage system. *Electrochem. commun.* **8**, (2006) 879–882.
- KIVIOJA, Antti. O. *et al.* Thickness measurement of thin polymer films by total internal reflection Raman and attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **61**, (2012) 1–9.
- LI, Xue; TABIL, Lope. G. and PANIGRAHI, Satyanarayan. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *J Polym Enviro.* **15**, (2007) 25–33.
- LÓPEZ, Edinson D. y COMBARIZA, Marianny Yajaira. Síntesis in situ y Caracterización de Nanopartículas de Zinc (ZnO) Sobre Fibras de Fique y Su Aplicación en la Degradación de Contaminantes en Agua. Tesis de grado Químico. Bucaramanga, Colombia. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química. (2013) .
- LU, An-Hui; SALABAS, E. L. and SCHÜTH, Ferdi. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chemie* **46**, (2007) 1222–44.

- LUCAS, Marco. and PERES, José. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dye. Pigment.* (2006) **71**, 236–244.
- MARCU, A. *et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles as drug delivery system in breast cancer. *Appl. Surf. Sci.* **281**, (2013) 60–65.
- MA, Ming-Guo. *et al.* Nanocomposites of cellulose/iron oxide: influence of synthesis conditions on their morphological behavior and thermal stability. *Mater. Sci. Eng. C* **32**, (2012) 1511–1517.
- MASSART, René. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEE Trans. Magn.* **17**, (1981) 1247.
- MATAIX-ALBERT, Beatriz. Efecto de los Ácidos Grasos de la Dieta y la Suplementación con Coenzima Q10 Sobre el Estrés Oxidativo Cerebral Durante el Envejecimiento. Tesis doctoral en Medicina. Granada. Universidad de Granada. Instituto de Nutrición y Tecnología de Alimentos. (2005) 1-208.
- MAZO-ZULUAGA, Johan. Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas de la magnetita. *EIA.* (2011) 207–223.
- MIAO, Fei. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach. *Mater. Lett.* **65**, (2011) 1031–1033.
- 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).

- PEINADO SOLANO, José Emilio. *et al.* Guía Ambiental del Subsector Fiquero. 2 ed. Bogotá D.C (2006) 1-121 ISBN 958-97785-3-4.
- PHILIPPE, Serp and PHILIPPOT, Karine. Nanomaterials in Catalysis. 1 ed. Weinheim, Germany. Wilvy-VCH & Co. (2013) 1-494. ISBN 987-3-527-33124-6.
- PINTO, Ricardo. J. B. *et al.* Electrostatic assembly and growth of gold nanoparticles in cellulosic fibres. *J. Colloid Interface Sci.* **312**, (2007) 506–12.
- PINTO, Ricardo J. B. *et al.* Composite of Cellulose and Metal Nanoparticles. Cellulose-Medical Pharmaceutical and Electronics Applications. (2012) 73-96.
- SCHERB, Camila Catharina. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks. Doktorgrades. Munchen. Fakultat Fur Chemie und Pharmazie. (2009) 30.
- SENTHIL, M. and RAMESH, C. Biogenic Synthesis of Fe₃O₄ NPs Using Tridax Procumbens Leaf and Its Antibacterial Activity on Pseudomonas Auruginosa. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **7**, (2012) 1655–1660.
- SHAHWAN, T. *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* **172**, (2011) 258–266.
- SKOOG, Douglas A; HOLLER, James F. y NIEMAN, Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. 5 ed. Madrid (2001). 322-329. ISBN 0-03-002878-6
- SLOKAR, Y. M. and MAJCEN LE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dye. Pigment.* (1998) **37**, 335–356.

- SOARES, Olívia Salomé. *et al.* Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *J. Hazard. Mater.* (2006) **137**, 1664–73.
- SOURTY, E. RYAN, D. H. and MARCHESSAULT. Characterization of magnetic membranes based on bacterial and man-made cellulose. **5**, (1998) 5–17.
- SUBER, Lorenza. *et al.* Synthesis, and structural and morphological characterization of iron oxide-ion-exchange resin and -cellulose nanocomposites. *Appl. Organomet. Chem.* **15**, (2001) 414–420.
- SUN, Conroy; LEE, Jerry S. H. and ZHANG, Miqin. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, (2008) 1252–65.
- SUN, Zhong-Xi. *et al.* Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **197**, (1998) 151–9.
- SUSHEEL, Kalia. *et al.* Natural Fibres , Bio- and Nanocomposites. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, (2011) 1-35.
- VIJAYAKUMAR, R. *et al.* Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. **286**, (2000)101–105.
- WANG, Huan-qin. *et al.* Synthesis of MnO₂ Microfiber with Secondary Nanostructure by Cotton Template. *J. Nanotechnol.* **2010**, (2010) 1–5.
- WANG, Nan. *et al.* Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂. *Ultrason. Sonochem.* **17**, (2010) 526–33.

WANG, Xiaoning; JIA, Jinping. and WANG, Yalin. Degradation of C.I. Reactive Red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation. *J. Hazard. Mater.* (2011) **185**, 315–321.

YANG, Peng. *et al.* Thickness measurement of nanoscale polymer layer on polymer substrates by attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Anal. Chem.* **77**, (2005) 1068–1074.

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

ZHOU, Jinping. *et al.* Structure and Magnetic Properties of Regenerated Cellulose/Fe₃O₄ Nanocomposite Films. *Journal of Applied Polymer Science* **111**, (2008) 2477-2484.

ZHU, Shenmin. *et al.* Precision replication of hierarchical biological structures by metal oxides using a sonochemical method. *Langmuir* **24**, (2008) 6292–9.

ANEXOS

ANEXO A. MATERIALES Y EQUIPOS.

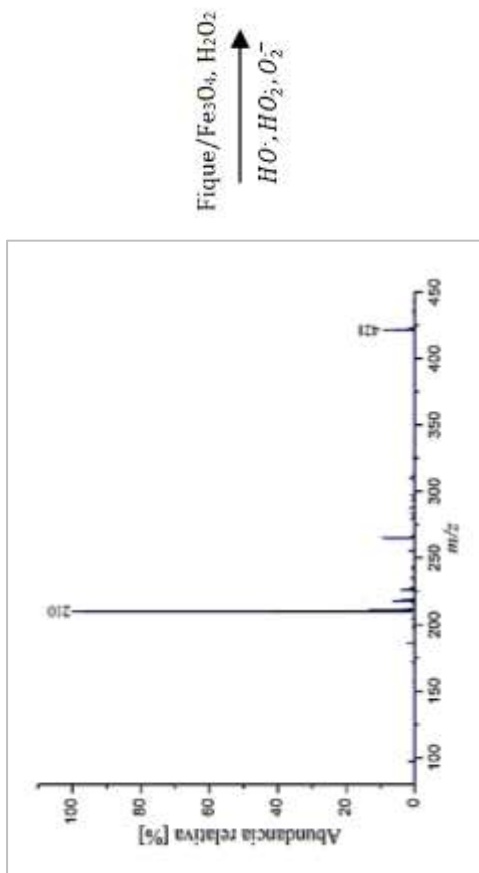
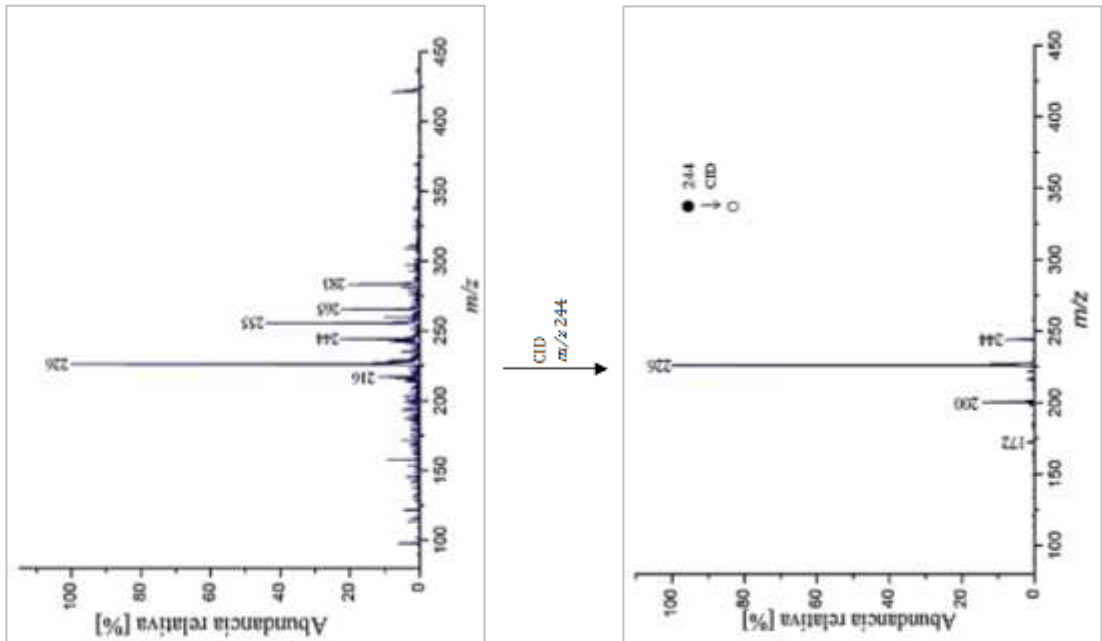
Tabla 8. Reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación

REACTIVO	PUREZA [%]	FUENTE
Hierro (III) cloruro hexahidrato	60-62	Carlo Erba
Hierro (II) cloruro tetrahidrato	99	Merck
Amoniacó	32	Merck
Hidróxido de sodio	99	Merck
Ácido clorhídrico	37	Merck
Ácido acético glacial	100	Merck
Peróxido de hidrógeno	30	Carlo Erba
Índigo carmín	80	Merck

Tabla 9. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación

EQUIPO	MARCA
Baño de ultrasonido	<i>Branson Ultrasonics, 40 KHz, 130 W.</i>
Procesador de ultrasonido	<i>Sonics Vibra cell, 20 kHz, 750 W.</i>
Espectrofotómetro UV-Vis-RD	<i>Shidmadzu 2401 PC</i>
Espectrómetro IR-FT	<i>Bruker, Tensor 27</i>
Aditamento ATR	<i>Bruker A225/Q platinum</i>
Difractómetro de rayos X	<i>Bruker D8 ADVANCE</i>
Difractómetro de rayos X	<i>Bruker D8 DISCOVER</i>
Microscopio electrónico	<i>QUANTA FEG (FEI)</i>
Espectrómetro de fluorescencia de rayos X	<i>Bruker, Tiger 8</i>
Microscopio óptico	<i>Projectina A.G</i>
Máquina de ensayos universales	<i>Testing Machines INC</i>
Espectrómetro de masas	<i>Bruker Daltonics, Amazon X</i>

ANEXO B. EJEMPLO DE COMO SE IDENTIFICARON LAS ESTRUCTURAS DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN



$\xrightarrow[\text{HO}\cdot, \text{HO}_2\cdot, \text{O}_2^-]{\text{Fique}/\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_2}$

