

Síntesis y caracterización de bionanocompositos de óxido de cobre y fibras de fique para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes

Alejandro Gómez Martínez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director
Marianny Y. Combariza
Doctora en Química

Codirector
Mauricio C. Cifuentes
Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2026

Dedicado a los amores de mi vida, mi madre, mi abuela y Princesa, quienes con su ejemplo educaron y formaron el ser humano que soy hoy.

A mi madre Claudia, a quien amo con todo mi corazón y me ha inspirado siempre a ser mejor. Con su inmenso amor y dedicación me ha acompañado en cada uno de mis pasos, siendo el pilar principal de cada uno de mis logros.

A mi abuela M^a Soledad, quien es el impulso infinito y la razón detrás de cada una de mis metas en la vida.

A Princesa, mi amor incondicional e inagotable.

A mí, por siempre perseverar.

Agradecimientos

Agradezco de todo corazón a todas y cada una de las personas que me acompañaron e hicieron parte de la realización de este proyecto de investigación y contribuyeron en mi formación académica y personal. Valoro cada uno de los momentos que compartí a su lado y las enseñanzas transmitidas en el proceso.

A mi madre y abuela, para quienes no tengo palabras suficientes para expresar la gratitud de contar con su amor, responsables de haberme traído hasta este momento gracias a su dedicación y compromiso. Ellas me enseñaron a siempre perseverar en la dificultad y han sido mi modelo a seguir, dos mujeres que con su ejemplo me han educado y han sido el punto de partida para cada uno de los logros adquiridos hasta el día de hoy.

A los amigos que he ido encontrando en el camino, quienes con sus gestos de cariño me han ayudado a superar los retos que la vida trae consigo. Siendo no solo compañía en los momentos difíciles sino un refugio incondicional ante las adversidades.

Debo un especial agradecimiento a mi co-director Mauricio C. Cifuentes quien siempre demostró gran interés en mi formación profesional y personal, estando siempre presto a transmitir sus conocimientos, habilidades y competencias durante el desarrollo de esta investigación. Así mismo, agradezco la disposición a siempre escucharme y ser una voz de aliento, ayudándome siempre a persistir a pesar de las adversidades.

Al Grupo de Investigación de Físicoquímica Teórica y Experimental (GIFTEX), que a través del proyecto H2020 y la profesora Marianny Yajaira Combariza, dieron su voto de confianza al permitirme ser parte de este equipo y poder potenciar mis capacidades, conocimientos y destrezas en la química. Permitiéndome no únicamente culminar mis estudios profesionales, sino también

contribuir a la protección y cuidado del medio ambiente.

Finalmente, deseo expresar mi gratitud a la Universidad Industrial de Santander en conjunto con el Parque Tecnológico Guatiguará al poner a mi disposición sus recursos, fundamentales para la invaluable formación académica y de saberes recibida.

Índice

Introducción	13
1. Objetivos	16
1.1. Objetivo General	16
1.2. Objetivos Específicos	16
2. Planteamiento del problema	17
2.1. Justificación	17
2.2. Antecedentes	20
2.3. Hipótesis	22
3. Marco Teórico	23
3.1. Aguas residuales	23
3.2. Colorantes	25
3.3. Índigo Carmín	26
3.4. Tratamiento avanzado de aguas residuales	27
3.5. Procesos de oxidación avanzada (AOPs)	28
3.6. Reacciones Fenton	29
3.6.1. Reacciones Fenton usando cobre (Cu) como catalizador	31
3.7. Persulfatos	32
3.8. Celulosa	34
3.9. Fibras de fique	35
4. Metodología	37
4.1. Reactivos	37
4.2. Pretratamiento de las fibras de fique	38
4.2.1. Limpieza y alcalinización de las fibras de fique	38
4.3. Síntesis del bionanocomposito	38
4.3.1. Síntesis de los bionanocompositos de oxido de cobre	38
4.4. Caracterización de los bionanocompositos	38

4.5.	Evaluación de la influencia de las condiciones a las cuales se llevan a cabo los ensayos de remoción	39
4.6.	Pruebas de degradación de colorantes	40
4.6.1.	Determinación del desempeño catalítico de FF/CuO en función de la concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ usado en la preparación del material	40
4.6.2.	Ensayos de remoción del colorante índigo carmín usando el bionanocomposito de cobre	40
4.6.3.	Ensayos de reciclabilidad del bionanocomposito de cobre	41
4.7.	Evaluación de la capacidad oxidante del persulfato en la degradación de colorantes respecto al peróxido de hidrógeno	41
5.	Resultados y discusión	42
5.1.	Síntesis <i>in situ</i> de NPs de CuO sobre fibras de fique	42
5.2.	Caracterización del bionanocomposito	43
5.2.1.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	43
5.2.2.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	46
5.2.3.	Espectroscopia de Difracción de Rayos X	48
5.3.	Ensayo de degradación de colorantes	50
5.3.1.	Desempeño del bionanocomposito de cobre según su concentración	50
5.3.2.	Ensayos de remoción con peróxido de hidrógeno	52
5.3.3.	Ensayos de remoción con persulfato de sodio	55
5.3.4.	Ensayos de remoción en muestras reales	61
5.3.5.	Ciclos de reciclabilidad del bionanocomposito FF/CuO	62
6.	Conclusiones	65
7.	Propuesta de Trabajo Futuro	67
	Referencias Bibliográficas	81

Índice de figuras

1.	Estructura Índigo Carmín [PubChem, 2023].	27
2.	Ciclo catalítico del proceso Fenton tradicional [Kuan et al., 2015]	31
3.	Ciclo catalítico del proceso tipo Fenton usando cobre como catalizador metálico [Kuan et al., 2015].	32
4.	a) Enlace glucosídico $\beta(1 \rightarrow 4)$ (covalente) entre dos moléculas de glucosa en una cadena de Celulosa. b) Red de enlaces de puentes de Hidrógeno entre dos cadenas de celulosa paralelas. [Qiao et al., 2020]	34
5.	Micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las fibras de fique alcalinizadas.	43
6.	Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) del bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.	44
7.	Espectro extraído del análisis de EDX obtenido del análisis de rayos X por dispersión de energía hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.	45
8.	Mapeo por análisis de EDX de las NPs de Cobre obtenido del análisis de rayos X por dispersión de energía hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.	45
9.	Espectros infrarrojos de las fibras de fique alcalinizadas, NPs de CuO y el FF/CuO.	47
10.	Espectro de difracción de rayos X de las NPs obtenidas en solución tras la síntesis del FF/CuO	49
11.	Espectro de difracción de rayos X de las NPs de CuO sintetizadas en ausencia de fibras de fique.	50
12.	Desempeño del bionanocomposito de cobre según su concentración	51
13.	Espectros UV-VIS tomados durante los ensayos de remoción tras el primer minuto de reacción usando H_2O_2 como oxidante.	52
14.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante, llevados a cabo durante 10 minutos de reacción a distinto pH.	54
15.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante, en el primer minuto de reacción a distinto pH.	54

16.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante en función de la concentración del colorante, remoción de color obtenido a lo largo de 10 minutos de reacción.	55
17.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante en función de la concentración del colorante, remoción de color total alcanzada.	55
18.	Espectros UV-VIS tomados durante los ensayos de remoción tras el primer minuto de reacción usando $Na_2S_2O_8$ como oxidante.	56
19.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el Persulfato como oxidante, remoción de color llevado a cabo durante 7 minutos de reacción a distinto pH.	57
20.	Ensayos de remoción de índigo carmín usando el Persulfato como oxidante, remoción de color en el primer minuto de reacción a distinto pH.	57
21.	Remoción de color obtenido a lo largo de 7 minutos de reacción, usando $Na_2S_2O_8$ en función de la concentración del colorante.	58
22.	Remoción de color total alcanzada, usando $Na_2S_2O_8$ en función de la concentración del colorante.	58
23.	Comparación entre los resultados de peróxido y persulfato.	59
24.	Comparación entre los resultados de peróxido y persulfato con el oxidante.	60
25.	Ensayos de remoción de índigo carmín scavenging effect, remoción de color llevado a cabo durante 10 minutos de reacción a distinto pH.	61
26.	Ensayos de remoción de índigo carmín scavenging effect, remoción de color en el primer minuto de reacción a distinto pH.	61
27.	Tiempo de remoción de color en función del número de ciclos de uso del FF/CuO.	62
28.	Tiempo de remoción de color en función del número de ciclos de uso del FF/CuO.	63

Índice de tablas

1.	Descripción general de los principales mecanismos de los sistemas de aguas residuales para la eliminación de contaminantes específicos [Garg et al., 2022b].	24
2.	Estudio cuantitativo del espectro extraído del análisis rayos X por dispersión de energía (EDX) hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.	46
3.	Asignación de las bandas obtenidas en los espectros infrarrojos presentes en la Figura 9.	48

Glosario

AOPs	<i>Advanced Oxidation Processes</i> , Procesos de oxidación avanzada.
CuO	Óxido de cobre.
DRX	Difracción de Rayos-X.
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> , Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo.
FF	Fibras de Fique.
FF/CuO	Bionanocomposito compuesto de nanopartículas de óxido de cobre depositadas sobre fibras de fique.
FF/Fe₃O₃	Bionanocomposito compuesto de nanopartículas de magnetita depositadas sobre fibras de fique.
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno.
HO₂[•]	Hidroperóxido
IC	Índigo Carmín.
FTIR-ATR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance</i> , Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada.
Na₂S₂O₈	Persulfato de sodio.
NPs	Nanopartículas.
O₂^{•-}	Radical superóxido.
¹O₂	Oxígeno singlete
•OH	Radical hidroxilo.
PDS	Peroxidisulfato.
PMS	Peroximonosulfato.
PS	Persulfato.
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , Microscopía electrónica de barrido.
SO₄^{•-}	Radical sulfato.
UV-VIS	Espectroscopía ultravioleta-visible.

Resumen

Título: Síntesis y caracterización de bionanocompositos de óxido de cobre y fibras de fique para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. ^a

Autor: Diego Alejandro Gómez Martínez ^b

Palabras clave: Recalcitrante, Fenton, sistemas catalítico, bionanocomposito, nanopartículas.

Descripción:

El agua es un recurso esencial para la vida en nuestro planeta y es parte vital del desarrollo de las poblaciones y la industria. Sin embargo, debido a la mala gestión y modelos económicos poco sustentables, al rededor del 20 % de las aguas residuales generadas en el mundo provienen de la industria textil y se caracterizan por la presencia de especies químicas altamente recalcitrantes. Ante la necesidad de dar un correcto tratamiento, se han hecho investigaciones en torno a procesos de oxidación avanzada tal como las reacciones de tipo Fenton, capaces de degradar moléculas orgánicas mediante la generación de especies radicalarias altamente reactivas con los contaminantes. En este estudio, se evalúan sistemas catalíticos llevados a cabo mediante reacciones de tipo Fenton, conformados por un bionanocomposito de nanopartículas de óxido de cobre soportadas sobre una matriz de fibras de fique y un precursor de especies radicalarias, ya sea H_2O_2 o $Na_2S_2O_8$. Encontrándose que con el uso de H_2O_2 se alcanza una remoción de más del 95 % de índigo carmín tras un minuto de reacción, en un rango de pH de entre 4 y 7. Por otro lado, en presencia de $Na_2S_2O_8$, alcanzar un 90 % de remoción del colorante toma al menos 5 minutos de reacción a pH neutro.

^aTrabajo de grado

^bFacultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Marianny Y. Combariza, Ph.D. Co-director. Mauricio Cerón Cifuentes, Ph.D

Abstract

Title: Synthesis and characterization of oxide copper bionanocomposite and fique fibers to the treatment of contaminated water with dyes. ^c

Author: Diego Alejandro Gómez Martínez ^d

Key words: Recalcitrant, Fenton, catalytic systems, bionanocomposite, nanoparticles.

Description:

Water is an essential resource for life on our planet and is a vital part of the growth of populations and industry. However, due to poor management and unsustainable economic models, around 20 % of the wastewater generated in the world comes from the textile industry and is characterized by the presence of highly recalcitrant chemical species. In response to the need for proper treatment, research has been conducted into advanced oxidation processes such as Fenton-like reactions, which are capable of degrading organic molecules by generating radical species that are highly reactive with contaminants. In the present study, catalytic systems carried out by Fenton-like reactions are evaluated, consisting of a bionanocomposite of copper oxide nanoparticles supported on a matrix of fique fibers and a precursor of radical species, such as H_2O_2 or $Na_2S_2O_8$. It was found that with the use of H_2O_2 , a removal of more than 95 % of indigo carmine is achieved after one minute of reaction, in a pH range between 4 and 7. On the other hand, in the presence of $Na_2S_2O_8$, reaching 90 % removal of the dye takes at least 5 minutes of reaction at neutral pH.

^cBachelor tesis

^dFaculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Marianny Y. Combariza, Ph.D. Co-director. Mauricio Cerón Cifuentes, Ph.D

Introducción

El agua es el recurso natural más importante mediante el cual se sustenta la vida en la tierra. Sin embargo, debido a la mala gestión de este junto a la contaminación generada como consecuencia de las actividades humanas, las fuentes hídricas se han visto afectadas reduciendo la cantidad de agua dulce así como la calidad de agua potable disponible para consumo humano. Esto ha llevado a la gestión y búsqueda de soluciones que mitiguen el impacto sobre este recurso propendiendo por la correcta administración y protección de las fuentes hídricas aun disponibles, así mismo, como la restauración de ecosistemas ya afectados mediante la integración de distintos actores sociales [UNEP, 2023].

A pesar de los esfuerzos hechos durante los años recientes, se estima que más del 80% de las aguas residuales en el mundo son liberadas sin ningún tipo de tratamiento al medio ambiente afectando la salud de los ecosistemas adyacentes e incluso llevando a la desaparición de estos. Aun así, se ha iniciado con el estudio, desarrollo e implementación de múltiples tecnologías de tratamiento avanzado de residuos solubles provenientes de diferentes sectores, enfocados en afrontar los distintos retos puntuales que estos puedan presentar [UN-Water, 2023a].

El sector textil por su parte, es considerado como la segunda industria más contaminante de agua en el mundo debido a que emplea altos volúmenes de este recurso para llevar a cabo sus actividades industriales. Durante estos procesos, el agua es expuesta a diversas especies químicas recalcitrantes y nocivas para la salud humana y de los ecosistemas. El depósito de aguas residuales, con un pobre tratamiento de purificación, en los diferentes cuerpos acuíferos ha venido aumentando exponencialmente debido a nuevos modelos socio-económicos como el *fast fashion*, que promueven el hiperconsumo y que junto al crecimiento de la población en una sociedad ca-

da vez más globalizada, es responsable de aproximadamente el 20% de las aguas residuales del planeta [Thompsen, 2022].

La industria textil hace uso de alrededor de 100.000 colorantes distintos y se estima una producción anual de 70.000 toneladas en el mundo, de las cuales, al menos el 15% son depositadas en aguas residuales debido a la ineficacia de métodos convencionales, incapaces de tratar dichas aguas antes de ser descartadas al medio ambiente [Prasad and Rao, 2010].

De hecho se encontró que tratamientos convencionales de tipo físico, químico o biológico son ineficientes en la decoloración o mineralización completa de los distintos tipos de colorantes, razón por la cual, suelen ser requeridos tratamientos adicionales que frecuentemente demuestran no ser efectivos en presencia de especies químicas altamente recalcitrantes [Orts et al., 2019].

Como respuesta ante los retos planteados anteriormente, se ha iniciado con el estudio e implementación de métodos que involucran procesos de oxidación avanzada (AOPs) para el tratamiento de compuestos químicos mediante la oxidación asistida por radicales libres. Dichos procesos buscan principalmente la generación de especies altamente reactivas del oxígeno, tales como radicales hidroxilo ($\bullet OH$), superóxido ($O_2^{\bullet -}$) u oxígeno singlete (1O_2); capaces de degradar materia orgánica propendiendo por la formación de CO_2 y H_2O [Kujawska et al., 2022].

Las reacciones Fenton son catalogadas como parte de los AOPs puesto que mediante el uso de iones Fe^{2+} logran la descomposición del H_2O_2 generando $\bullet OH$. Sin embargo, su principal limitante es que requiere un ambiente ácido, entorno a pH 3, para su correcto desempeño. Debido a esto, se han estudiado iones metálicos alternativos que permitan la formación de $\bullet OH$ en un rango de pH más amplio, habiendo encontrado que el cobre posee la capacidad de llevar a cabo reacciones de tipo Fenton en rangos de pH de entre 3 y 7, gracias a una diferencia sustancial en su solubilidad. Adicionalmente, previene la pérdida del catalizador por formación de lodos metálicos que suelen

precipitar durante las reacciones de degradación de moléculas orgánicas [Qi et al., 2023].

Asimismo, en años recientes ha sido objeto de estudio los AOPs basados en la generación de radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) debido a su alto potencial redox, selectividad y eficiencia en la oxidación de diversos compuestos [Taoufik et al., 2022]. Además, los $SO_4^{\bullet-}$ poseen una alta adaptabilidad a entornos tanto ácidos como básicos, representando una ventaja comparado con el $\bullet OH$ usado en AOPs tradicionalmente [Scaria and Nidheesh, 2022].

Con el objetivo de dar tratamiento a aguas residuales de la industria textil, el grupo de investigación GIFTEX desarrolló un bionanocomposito compuesto de nanopartículas de hierro soportadas sobre una matriz de fibras de fique. Este material demostró tener la capacidad de degradar el colorante índigo carmín en un 98% en sus primeros 10 minutos de reacción, llevando a cabo la formación de $\bullet OH$ a través de una reacción Fenton de tipo tradicional. No obstante, el sistema catalítico está limitado por el ambiente ácido requerido para llevar a cabo la reacción de oxidoreducción que da lugar a las especies radicalarias responsables de la degradación del colorante [Ravelo-Nieto et al., 2023].

De acuerdo a lo anterior, en este estudio se desarrolló un bionanocomposito obtenido a partir de nanopartículas de óxido de cobre inmovilizadas sobre una matriz de fibras de fique para la degradación de colorantes usados en la industria textil mediante procesos avanzados de oxidación de tipo Fenton. Se evaluó la eficiencia del catalizador heterogéneo en un rango de pH de 3 a 9, usando índigo carmín como referencia y aguas residuales de la industria textil. Adicionalmente, se evaluó el efecto del agente oxidante de la sal de persulfato ($Na_2S_2O_8$) en el proceso catalítico como alternativa al uso tradicional del H_2O_2 en procesos avanzados de oxidación.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar un bionanocomposito compuesto de nanopartículas de óxido de cobre (CuO) soportadas sobre una matriz de fibra de fique para la degradación de colorantes a través del proceso de oxidación avanzada Fenton.

1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar in situ nanopartículas de óxido de cobre (CuO) sobre una matriz solida de fibras de fique.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los bionanocompositos sintetizados mediante espectroscopia IR-FT/ATR, SEM/FESEM y DRX, monitoreando la cinética de degradación a través de UV-Vis
- Evaluar el efecto del pH en la capacidad de degradación del bionanocomposito en un rango de 3 a 9, usando índigo carmín como colorante orgánico de referencia.
- Determinar la capacidad oxidante de sales de persulfato en la degradación de índigo carmín.

2. Planteamiento del problema

2.1. Justificación

El agua es un recurso vital del que se dispone de forma limitada y no se tiene sustituto, a pesar de ello, durante las dos últimas décadas, el aumento de la población junto con el desarrollo acelerado de la industria y los nuevos modelos socioeconómicos, han llevado a la humanidad a asumir grandes retos ambientales en torno al cuidado y buen uso de este recurso natural [UNEP, 2023].

De acuerdo a los datos entregados para el año 2023 en el informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo de la UNESCO^e, el 70 % del agua es usada en el mundo por 7 sectores dentro de los que encontramos la alimentación, textiles, industria, energía, productos químicos, farmacéuticos y minería; siendo estos los principales responsables de la contaminación del agua y el aumento de los niveles de estrés hídrico^f en el mundo [UN-Water, 2023b].

En Colombia, el acceso a agua potable es una de las brechas sociales más grandes, siendo las áreas rurales las principales afectadas por su baja cobertura de los sistemas de suministro del recurso, alcanzando menos del 20 % de acceso seguro a fuentes higienizadas en la última década [Méndez, 2020].

Estudios realizados en el Magdalena medio, entre el 2020 y 2023, han encontrado concentraciones de Mn, Fe y nitratos en concentraciones superiores a los permitidos en un 17.6 %, 14.3 % y 10.9 %, respectivamente, junto con presencia de coliformes totales y fecales en el 89 % y el 58 % de las muestras analizadas [Triviño-Pineda and Ramírez, 2023b]; demostrando los grandes retos que vive el país en materia de tratamiento de aguas residuales, implicando riesgo potencial en la salud

^eUNESCO: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.

^fNivel de estrés hídrico: Es la razón entre el total de agua dulce extraída por los principales sectores económicos y el total de recursos hídricos renovables, teniendo en cuenta las necesidades ambientales de agua [Savini et al., 2023].

de poblaciones apartadas.

Dentro de los principales retos como país, se encuentra el poco monitoreo y presencia efectiva de entidades reguladoras de las descargas de aguas residuales de tipo doméstico e industrial. Aunque múltiples sectores de la economía han apostado por la implementación de sistemas de tratamiento realmente efectivos, basados en procesos de oxidación avanzada, barreras tales como la financiación, optimización de los procesos, adaptación a los entornos, adquisición de infraestructura e interés de las partes involucradas (incluyendo la falta de presencia estatal), han frenado el avance en soluciones efectivas para las distintas poblaciones afectadas en los territorios [Triviño-Pineda and Ramírez, 2023b].

Las aguas residuales son una de las problemáticas más grandes alrededor del deterioro hídrico, se estima que menos del 20% de estas aguas en el mundo reciben algún tipo de tratamiento antes de ser liberadas al medio ambiente, lo que ha fomentado la pérdida del 80% de humedales naturales y ha reducido a un 60% el agua de buena calidad [UN-Water, 2023a]. Colombia por su parte solo trata el 7.97% de sus aguas residuales totales, tan solo procesa el 21.3% de las provenientes de origen doméstico y no posee información respecto al manejo que se da a las de la industria, siendo esto último altamente problemático al no tener un panorama claro del estado de los espacios circundantes, impide la gestión y respuesta oportuna ante la degradación o colapso de los ecosistemas y evita tener claridad de las implicaciones sobre las poblaciones potencialmente afectadas [Water, 2023].

La industria textil por su parte, actualmente es considerada como el segundo sector que más consume agua a lo largo de toda su cadena de producción. Esta industria ha crecido significativamente durante las dos últimas décadas pasando de una producción de 58 millones de toneladas en el año 2000 a 109 millones en 2020, con una expectativa de crecimiento entorno a los 145 millo-

nes para 2030. De acuerdo a la Unión Europea (EU), la industria textil consumió 4 mil millones de metros cúbicos (m^3) de agua y liberó 121 millones de toneladas de $CO_2 - eq$ tan solo en su territorio para el año 2020 [Jana Deckers, 2023].

Por otro lado, esta industria consume 5 trillones de litros de agua en el mundo exclusivamente en el proceso de tinción de prendas, requiriendo en promedio 10000 L para la tinción de un par de jeans y 2500 L para una camiseta, haciendo responsable a esta industria del 20% del agua contaminada a nivel mundial [Thompsen, 2022]. Así mismo, tanto en la tinción como en procesos simultáneos o sucesivos tales como es el brillo y reforzamiento de las fibras, se estima que se usan 1900 especies químicas distintas dentro de las cuales 165 son catalogadas por la EU como peligrosas para la salud o el medio ambiente, convirtiéndose en una problemática más ya que dichos compuestos generalmente son altamente recalcitrantes^g y la baja regulación fomenta que dichas aguas sean liberadas al medio ambiente sin siquiera pasar por tratamientos físicos básicos como lo es la filtración [Šajin, 2019].

De acuerdo con el boletín técnico del DANE^h, en Colombia la industria de productos textiles tuvo un crecimiento del 11.6% en marzo de 2025 respecto al mismo mes en 2024, implicando un mayor uso de materias primas, incluyendo el agua [DANE, 2025]. En el 2016, un estudio demostró que el cultivo de algodón en nuestro país requiere de 1158 m^3 de agua de lluvia por tonelada de algodón producida, junto con 749.5 m^3 /Ton de agua extraída directamente de fuentes hídricas y al menos 150 m^3 /Ton de agua para la dilución de contaminantes usados durante la producción, para garantizar una descarga segura; demostrando el alto impacto generado por la industria tan solo dentro de las primeras cadenas productivas del sector en Colombia [Díaz Fonseca et al., 2016].

^g**Recalcitrante:** Hace referencia a compuestos químicos que poseen resistencia a la degradación siendo por tal razón no degradables o su ritmo de degradación es muy lenta [Faber, 1979].

^h**DANE:** Departamento Administrativo Nacional de Estadística

2.2. Antecedentes

La necesidad de encontrar nuevas técnicas o procesos alternos a los métodos tradicionales para llevar a cabo un adecuado y eficiente tratamiento de aguas residuales que permita degradar especies químicas altamente recalcitrantes ha llevado a la investigación y desarrollo de procesos que tengan como objetivo afrontar los nuevos retos ambientales que la industria impone. Ahora bien, muchos de los productos desarrollados a día de hoy emplean especies tóxicas haciendo su uso contraproducente, revolucionando la investigación hacia nuevas tecnologías en las que se usen componentes de origen natural que sean no tóxicos, fácilmente extraíbles, abundantes, renovables, biocompatibles, biodegradables, entre otras [Saravanan et al., 2022].

Así mismo, se ha optado por precursores de degradación más limpios como es el caso de peróxido de hidrógeno y se han revolucionado procesos ya establecidos, fusionando recursos naturales y productos verdesⁱ con procesos avanzados altamente efectivos para el tratamiento de aguas residuales tal como es el caso de los procesos de oxidación avanzada, específicamente, procesos de tipo Fenton [Li et al., 2021].

Las reacciones Fenton se han convertido en un campo de estudio de gran interés en el tratamiento de aguas residuales ya que permite realizar la degradación de compuestos orgánicos altamente recalcitrantes como lo son los colorantes, llevándose a cabo trabajos en torno al uso de otros metales precursores de la reacción Fenton que no impliquen efectos negativos al ser usados y ofrezcan mayor eficiencia. Se ha encontrado que metales de baja valencia como Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+ son precursores de la reacción Fenton y proveen ventajas puntuales de cada uno de ellos al ser usados, destacando principalmente los rangos de trabajo cercanos a pH neutro en los que se lleva

ⁱ**Productos verdes:** Compuestos químicos que reducen o eliminan el uso de sustancias nocivas o la formación de estas [EPA,].

a cabo la reacción de degradación [Li et al., 2023]. Así mismo, como la formación de estructuras bi-metálicas tales como las Fe/Cu [Wang et al., 2023], Co/Fe [Xie et al., 2022], $Fe/Ni - N_4P_2$ [Zhou et al., 2022]^j, entre otros.

Entre los diferentes tipos de catalizadores heterogéneos para llevar a cabo la degradación de colorantes orgánicos por medio de la reacción de tipo Fenton, el bionanocomposito FF/Fe₃O₄ compuesto de nanoparticulas (NPs) de óxido de hierro inmovilizadas sobre fibras de fique (FF), demostró tener una alta capacidad de remoción al lograr degradar el 90% de una solución de índigo carmín 200 ppm en aproximadamente 10 minutos a pH 3. Sin embargo, el FF/Fe₃O₄ presentó limitaciones en la degradación del colorante en pH por encima de 3 [Ravelo-Nieto et al., 2023].

De acuerdo a lo anterior, la inmovilización de NPs de óxidos de cobre se presenta como una alternativa para la degradación de diversos tipos de colorantes en un rango de pH mas amplio. Bokare et al (2014) evidenciaron en uno de sus trabajos el desarrollo de distintos procesos catalíticos de tipo Fenton mediante la sustitución del hierro por metales como el aluminio, cerio, cromo, cobalto, cobre, manganeso, rutenio o incluso polioximetatos; dentro de los cuales se destacan distintas especies de cobre capaces de conformar sistemas de oxidación basado en Fenton y que cuya principal característica es la variación poco significativa en la reactividad de éstas en el rango de pH de entre 3.5 y 7 [Bokare and Choi, 2014a].

Por otra parte, el uso de persulfatos como una alternativa para llevar a cabo procesos de oxidación avanzados ha sido recientemente foco de investigación principalmente por su potencial redox, el amplio rango de pH en el que puede ser usado, la vida útil de sus radicales libres y la capacidad para formarlos en mayor abundancia; habiéndose encontrado que pueden producirse mediante la activación con luz UV, ultrasonido, calor o de forma catalítica con metales de transición tales

^jCatalizador de Fe/Ni coordinado con moléculas de Nitrógeno (N) y Fósforo (P)

como Fe, Co, Cu, Ag, Ni y Mn, e incluso con carbón [Ramos et al., 2023]. Es por lo anterior, que se han llevado a cabo investigaciones de procesos Fenton usando el oxidante y/o haciendo comparaciones de su rendimiento frente al H_2O_2 tal como fue hecho por *Baskaran Palanivel et al (2022)*, donde compararon los oxidantes en una reacción de tipo foto-Fenton usando un catalizador de $g - C_3N_4/ZnCo_2O_4$, o *Haitao Cai et al (2022)*, usando NPs de Cu_2O , determinando que en el primer caso la reacción se da de forma más eficiente en presencia del H_2O_2 , mientras que en el segundo, se evidencia un favorecimiento al usar persulfato como agente oxidante [Palanivel et al., 2022, Cai et al., 2022].

2.3. Hipótesis

¿Puede un bionanocomposito compuesto de nanopartículas de óxido de cobre soportadas sobre fibras de fique degradar colorantes en un rango de pH cercano al neutro y aumentar su capacidad de degradación al sustituir el peróxido de hidrógeno con persulfato de sodio favoreciendo la reacción Fenton llevada a cabo durante el proceso de degradación?

3. Marco Teórico

3.1. Aguas residuales

Las aguas residuales corresponden a la solución que se descarga como resultado de una actividad humana, las cuales abarcan desde actividades cotidianas hasta procesos industriales, en las cuales se encuentran grandes cantidades de desechos disueltos y/o suspendidos tanto de tipo orgánico como inorgánico, e incluso fisiológico^k; que dependerán de cada actividad el tipo de sustancias presentes y por ende las características de estas cambian [Sahu and Poler, 2024a].

Desde un punto de vista físico, las aguas residuales pueden presentar color, olor, turbidez, cambios de temperaturas y sólidos suspendidos; químicamente, se suele categorizar de acuerdo a la presencia de especies orgánicas, inorgánicas y/o compuestos orgánicos volátiles; y desde un aspecto fisiológico, se puede evidenciar la presencia microorganismos tales como virus, bacterias, parásitos, helmintos, protozoos, entre otros; responsables de enfermedades que ponen en peligro la salud pública [Garg et al., 2022b].

Muchos de estos contaminantes afectan directamente la estabilidad de los ecosistemas como el caso de colorantes, que incluso en cantidades traza han demostrado daños sistemáticos por la inclusión de dichos contaminantes en procesos biológicos evidenciando bioacumulación o eutrofización en organismos presentes, por lo cual constituye un riesgo el inadecuado tratamiento de estas aguas antes de ser liberadas al medio ambiente, trayendo consigo problemas al corto, mediano y largo plazo [Sahu and Poler, 2024b].

^k**Fisiología:** Se ocupa de la función y el mal funcionamiento de partes del cuerpo humano con referencia a la salud y la enfermedad (áreas relacionadas con la medicina), cómo mejorar el rendimiento de los cultivos (áreas relacionadas con las ciencias de las plantas), así como los problemas prácticos de desempeño animal, vegetal y microbiano y sus respuestas a condiciones desafiantes (áreas relacionadas con la ecología). *Tomado de la Facultad de Biología, Universidad de Cambridge.* [NIH, 2019]

Comúnmente existen métodos para el tratamiento de aguas residuales para la eliminación específica de algunos contaminantes como se muestra en la Tabla 1 basados en principios físicos, químicos o biológicos.

Tabla 1. Descripción general de los principales mecanismos de los sistemas de aguas residuales para la eliminación de contaminantes específicos [Garg et al., 2022b].

Contaminantes	Subdivisión de contaminantes	Métodos
Materia orgánica	Partículas DBO ¹ (>~ 1 μ m)	Sedimentación, Adsorción, Hidrólisis, Estabilización
	DBO soluble (<~ 1 μ m)	Absorción, Estabilización
	Sólidos gruesos (>~ 1cm)	Screening
Sólidos	Sólidos en suspensión (>~ 1 μ m)	Sedimentación
	Sólidos disueltos (<~ 1 μ m)	Adsorción
Organismos patógenos	Bacterias, Hongos, Virus Nitrógeno orgánico	Sedimentación, Filtración, Desinfección, Radiación UV Amonificación
Nitrógeno	Amoníaco	Nitrificación, Asimilación bacteriana
	Nitrato	Desnitrificación
Fósforo	Fosfato	Asimilación bacteriana, Precipitación, Filtración

Sin embargo, muchos de los métodos anteriores resultan ineficientes, ineficaces, poco prácticos o altamente costosos para su implementación efectiva, habiendo derivado en la búsqueda de alternativas cuyo versatilidad y eficacia permita afrontar los retos actuales en temas de tratamientos de agua. Un ejemplo de ello, es la implementación de biomasa fibrosa modificada que ha demostrado ser eficiente en la biosorción de colorantes, metales pesados y derrames de petróleo, usando fibras de bagazo de caña de azúcar, coco, lino, entre otras, para la remoción de contaminantes [Rashmi et al., 2024].

Adicionalmente, avances en la funcionalización, nanoestructura y dopaje con metales como el Co, Mn, Cu, Zn, entre otros, permiten el tratamiento de contaminantes emergentes mediante reacciones de oxidación avanzada, catalizadas por NPs metálicas o estructuras metalorgánicas capaces de remover especies solubles en agua altamente recalcitrantes [Oladipo, 2026].

¹DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno, que corresponde a la cantidad de oxígeno que se requiere para la degradación de de compuestos orgánicos desechados suspendidos en agua [Gooch, 2011].

3.2. Colorantes

Los colorantes son sustancias orgánicas con la capacidad de adherirse a materiales mediante enlaces químicos y que debido a ello proporcionan color en función de las características cromóforas de estos [Herbst and Hunger, 2004]. Dentro de la industria textil son parte fundamental convirtiéndose en uno de los productos químicos más usados por está, estimando el uso de alrededor de 10,000 toneladas al año en el mundo; y que debido al impacto en la salud humana y de los ambientes, se consideran como contaminantes y en función de sus efectos han sido prohibidos o limitados en su uso al haberse encontrado que promueven estrés oxidativo, inhibición enzimática, alteración en el metabolismo de lípidos, entre otros [Chandanshive et al., 2020].

Dentro de las principales características de los colorantes encontramos su solubilidad en compuestos orgánicos con la capacidad de otorgar colores debido a la emisión o absorción de luz en la región del visible, asociado a la presencia de grupos cromóforos^m que suelen ser estructuras aromáticas conjugadas dentro de las que destacan anillos de benceno, naftaleno, antraceno, entre otros; siendo los grupos azo, nitro, nitroso, carbonilo, tricarbonilo, alquenos, antraquinonas, ftalocianinas y azufrados los principales componentes de grupos cromóforos [Gürses et al., 2021].

La industria textil por su parte, hace uso de múltiples tipos de colorantes tales como los denominados **Colorantes reactivos**, los cuales cuentan con grupos cromóforos con la capacidad de establecer enlaces covalentes gracias a la presencia de sitios nucleofílicos que logran enlaces con gran facilidad con los grupos hidroxilo de las fibras naturales debido a sus centros electrofílicos positivos [Ismail and Sakai, 2022].

De igual manera, **Colorantes directos** los cuales mediante enlaces dipolo-dipolo, puentes de

^m**Grupo cromóforo:** Corresponde a la parte de la molécula responsable de la absorción de la luz que provoca el principal cambio de geometría o densidad electrónica a causa de un proceso de excitación [Kuball et al., 2017].

hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, logran agregarse dentro de las estructuras de distintas fibras junto con la presencia de sales aniónicas o electrolitos inorgánicos, encontrando comúnmente grupos cromóforos como lo son los azo, estilbeno, ftalocianina, tiazol y oxazina [Benkhaya et al., 2020].

Por otra parte, se tienen los **Colorantes ácidos** y **Colorantes básicos** los cuales hacen uso de enlaces iónicos para adherirse a las fibras cuya principal característica es su alta solubilidad en agua, siendo de los más usado en la industria. En el caso de los ácidos, estos hacen uso de complejos metálicos que favorecen los enlaces con los distintos materiales ya sea de origen natural o sintético; en cambio, los colorantes básicos hacen uso principalmente de grupos amino generando un carácter catiónico que funciona como sitio de unión ante la presencia de cargas negativas en las fibras [Ismail and Sakai, 2022].

Es importante destacar que los colorantes no hacen parte exclusivamente del proceso de teñido de prendas sino que son transversales en el proceso de fabricación de éstas, haciendo parte de procesos como desengrasado, blanqueo, mercerización o impresión, que suelen implicar el uso de múltiples tipos de colorantes, muchos de ellos con presencia de metales pesados como cadmio, arsénico, cromo, cobalto, cobre, mercurio y zinc [Soyinka et al., 2026].

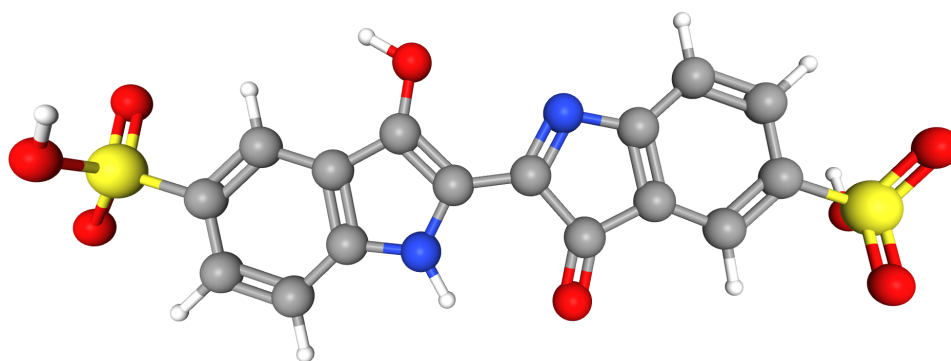
3.3. Índigo Carmín

El índigo carmín o también conocido como ácido azul 74, es un colorante orgánico con un amplio espectro de usos en la industria donde destaca en la tinción de prendas en la industria textil, pero también se encuentra presente en la industria cosmética, alimenticia, cuero, papel e imprenta [Babu et al., 2019]. Este es un tinte originalmente obtenido de las *indigoferas*, una planta perteneciente a la familia *Fabaceae* la cual se encuentra en la mayoría del planeta teniendo alrededor

de 750 especies lo que la hace el tercer genero mas grande, siendo entonces un colorante natural [Zhu et al., 2022], pero debido a su amplio uso actualmente se produce mediante síntesis química.

El uso de este colorante esta relacionado con la contaminación de afluentes asociado principalmente al mal tratamiento de las aguas residuales de las empresas que lo usan [Sharma et al., 2017], convirtiéndose en una problemática puesto que es considerado toxico, irritante y no amigable con el medio ambiente, así mismo, se ha evidenciado que tiene efectos negativos en la salud de los seres humanos [Hevira et al., 2020]. A continuación, en la Figura 1, se muestra la estructura química del ácido azul 74.

Figura 1. Estructura Índigo Carmín [PubChem, 2023].



3.4. Tratamiento avanzado de aguas residuales

Las aguas residuales industriales contienen cantidades mayores de contaminantes presentes de diferentes tipos implicando que es posible encontrar de forma simultanea muchas de las características vistas en la Subsección 3.1. Por lo que, debido al carácter químico altamente recalcitrante se hace necesario llevar a cabo procesos mucho más complejos para realizar su tratamiento puesto que sus consecuencias suelen ser nocivas [Ezugbe and Rathilal, 2020].

Debido a los retos encontrados en el tratamiento de aguas residuales, durante las ultimas déca-

das se han desarrollado distintos procesos avanzados dividiéndose en 4 categorías principales: 1) Las tecnologías basadas en membranas, dentro de los cuales encontramos procesos de membrana impulsados por presión, presión osmótica e híbridos. 2) Procesos de oxidación avanzada, que pueden estar asistidos por productos químicos (compuestos con potencial oxidante alto), fotones y electrolisis. 3) Procesos basados en nanotecnología, encontrando el uso de nanopartículas y nanofotocatálisis. 4) Otros procesos donde encontramos la cavitación y oxidación con aire húmedo [Garg et al., 2022a]. De los cuales, por efecto del propósito del proyecto, nos centraremos en los procesos de oxidación avanzada los cuales proveen una tecnología de degradación eficiente contra contaminantes orgánicos persistentes y tóxicos. Que han probado ser efectivas en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con pesticidas, productos del cuidado, farmacéuticos, colorantes, edulcorantes, entre otros [Gautam et al., 2022].

3.5. Procesos de oxidación avanzada (AOPs)

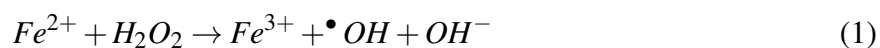
Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en ingles, Advanced Oxidation Processes) comprenden todas aquellas reacciones químicas en las que se da la formación de especies oxidantes altamente reactivas, comúnmente correspondiente al radical hidroxilo $\bullet OH$ u otras especies radicalarias concebidas a partir de los electrones desapareados del oxígeno, que pueden o no requerir la presencia de luz [Bartolomeu et al., 2020]. Estas técnicas se han convertido en un método ampliamente usado en el tratamiento de aguas contaminadas puesto que pueden ser usadas para la remoción de sustancias orgánicas e inorgánicas, siendo usado principalmente para la degradación de compuestos aromáticos, petroquímicos, pesticidas, moléculas orgánicas volátiles, aguas residuales y muchos otros compuestos nocivos y/o no degradables [Murray and Parsons, 2004].

Los AOPs principalmente están basados en el uso de ozono, irradiación con luz ultravioleta, procesos físicos, catálisis y electroquímicos, de los cuales para el objetivo de esta investigación nos centraremos en el proceso catalítico de tipo Fenton [Chen et al., 2025].

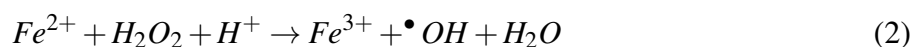
3.6. Reacciones Fenton

Las reacciones Fenton convencionalmente están basadas en el uso de H_2O_2 y $Fe^{2+/3+}$, siendo el primero denominado un agente oxidante fuerte que posee un potencial estándar de celda ($E^\circ(H_2O_2/H_2O)$) de 1,763 V en soluciones ácidas y que es considerando como un compuesto verde puesto que sus subproductos son oxígeno (O_2) y agua [Sirés and Brillas, 2018].

El mecanismo general de la reacción más aceptado para este proceso lo encontramos en la Ecuación 1.



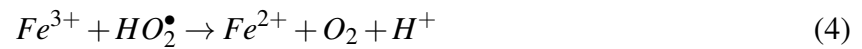
Esta reacción se ve modificada cuando es llevada a cabo en medio ácido (Ecuación 2), así:



Por otra parte, de forma paralela los radicales $\bullet OH$ generados en la Ecuación 2 interactúan con el H_2O_2 que no se ha consumido formando una nueva especie radicalaría conocida como hidroperoxilo (HO_2^\bullet), como se muestra en la Ecuación 3, el cual no posee un alto poder oxidante respecto al $\bullet OH$ por lo que no contribuye al proceso oxidativo del Fe .

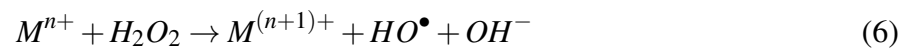


Ahora bien, la presencia del radical hidroperoxilo es importante puesto que juega un papel indispensable en la renovación catalítica del Fe ya que sirve como un agente reductor de este ultimo (Ecuación 4); de forma similar, y en menor grado, los radicales $\bullet OH$ también tienen una contribución a la renovación del metal como se ilustra en la Ecuación 5.

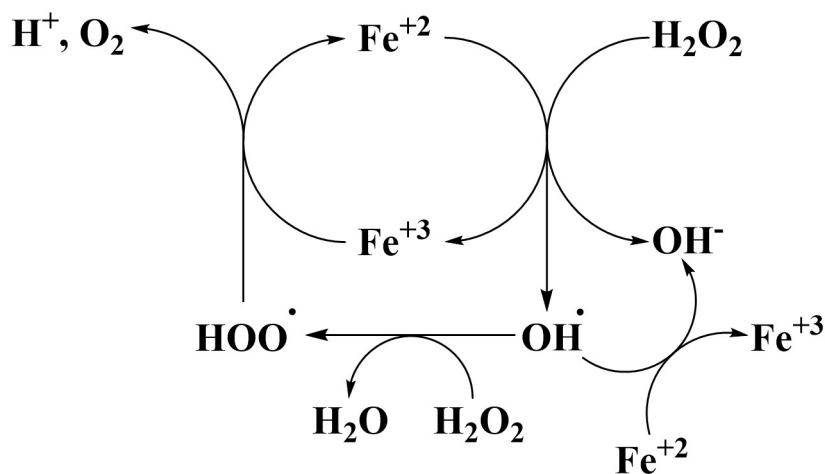


Convirtiéndose las reacciones mostradas en la Ecuación 2 y 3 las responsables del consumo del H_2O_2 y por ende, las limitantes de la reacción Fenton, junto con la reacción de la Ecuación 5 que consume los radicales libres reduciendo tiempo de vida media del sistema Fenton [Brillas et al., 2009]. En la Figura 2 se muestra el ciclo catalítico de la reacción Fenton.

Aunque en primera instancia el proceso Fenton surgió en torno al hierro, esta reacción en esencia tiene como objetivo principal la formación de radicales por lo que se ha determinado que puede ser llevada a cabo con otros cationes metálicos (M^{n+}) cuando estos cumplan con la ecuación general que se muestra a continuación (Ecuación 6) [Barbusiński, 2009]:



Dentro de los procesos catalíticos de tipo Fenton encontramos dos tipos, homogéneo y heterogéneo, dependiendo del estado físico en el que el catalizador de la reacción se encuentre, es decir, se considera homogéneo cuando el catalizador se encuentra en solución mientras que será heterogéneo cuando este en estado sólido o en una fase distinta a la de la solución en la que se lleva

Figura 2. Ciclo catalítico del proceso Fenton tradicional [Kuan et al., 2015]

a cabo el proceso [Kavitha and Palanivelu, 2004].

3.6.1. Reacciones Fenton usando cobre (Cu) como catalizador

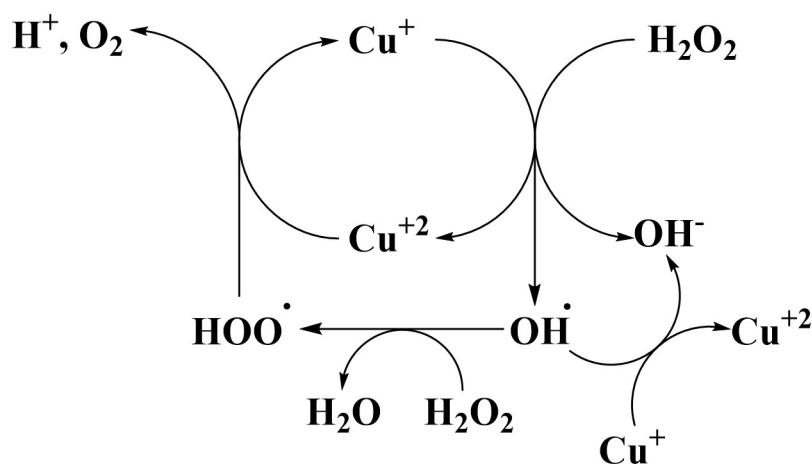
Como se mostró en la Ecuación 6, las reacciones Fenton no están limitadas al uso de *Fe* como catión catalizador de la reacción dando lugar al uso de otros metales, comúnmente llamadas como Fenton sin hierro, los cuales deben cumplir algunos criterios específicos que permitan la transferencia de electrones hacia H_2O_2 con la finalidad de obtener las respectivas especies radicalarias que intervienen en el sistema Fenton, tal cual como sucede con el *Fe*. En primer lugar el metal debe poseer múltiples estados de oxidación, teniendo en cuenta que se pueda hacer una transición entre los estados de oxidación fácilmente; y segundo, dichos estados de oxidación deben ser estables en el mismo rango de pH con el fin de prevenir la precipitación del catalizador [Bokare and Choi, 2014b].

El cobre por su parte posee dos estados de oxidación, Cu^+ y Cu^{2+} , los cuales son estables en un amplio rango de pH (entre ácido y neutro) y fácilmente asequibles entre sí; él cual forma un sistema de reacción $\text{Cu}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ muy similar al formado por $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, diferenciándose principalmente

en que el rango del pH en que el cual trabaja el sistema de *Cu* es más amplio y que supone una ventaja frente al del *Fe* que requiere condiciones de pH entre 2.8 y 3.0 [Sirés et al., 2005], que incluso a pH superiores a 4.0 da lugar a la formación de lodos de hierro reduciendo su actividad catalítica. La ecuación general de la reacción Fenton usando *Cu* se evidencia en la Ecuación 7, teniendo en cuenta que la dinámica del sistema, en teoría, tiene una renovación catalítica similar a lo visto en la Ecuación 4 y 5; por lo cual se considera que posee un ciclo catalítico como el que se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Ciclo catalítico del proceso tipo Fenton usando cobre como catalizador metálico [Kuan et al., 2015].



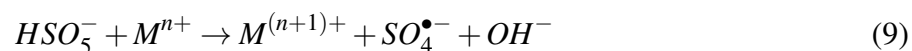
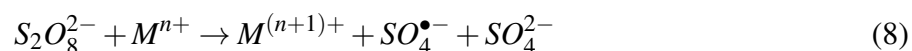
3.7. Persulfatos

Los persulfatos (PS) corresponden a dos especies moleculares de tipo iónico cargadas negativamente, producto de la combinación del grupo peróxido con un átomo de azufre (VI), dividiéndose en dos tipos de acuerdo al número de azufres presentes teniendo peroximonosulfatos

(PMS) $[SO_5]^{2-}$ y peroxidisulfatos (PDS) $[S_2O_8]^{2-}$. Estos se han convertido en objeto de estudio debido a su gran capacidad de formación de radicales siendo aptos para llevar a cabo AOPs [Honarmandrad et al., 2023]. Los estudios hechos sobre el mecanismo de formación de radicales han demostrado que los PDS tienen una mayor capacidad de formar radicales respecto a los PMS puesto que estos últimos presentan una distancia de enlace S-O menor en comparación con la que tienen los PDS (1.453 Å vs 1.497 Å, respectivamente), que implica que para realizar la ruptura homolítica del enlace se requiera una mayor energía para llevar a cabo la disociación [Wacławek et al., 2017].

Ahora bien, el uso de PS supone (desde un punto de vista químico) ventajas respecto a la implementación de H_2O_2 ya que sus respectivos radicales poseen diferentes propiedades. En el caso de los radicales producidos por los PS, estos tienen un mayor tiempo de vida de entre 30 μs y 40 μs (respecto a $< 1\mu s$ de $\bullet OH$), son estables en un rango de pH más amplio, son más selectivos y poseen una alta reactividad respecto a especies orgánicas recalcitrantes y baja respecto a especies orgánicas naturales (moléculas comunes en el medio ambiente) [Wen et al., 2022]. Adicionalmente, posee un potencial estándar de reacción (E°) mayor, siendo de 1.82 V para PMS y 2.01V para PDS, e incluso que el del H_2O_2 de 1,776V haciéndolo un mejor oxidante para los AOPs [Yang et al., 2010].

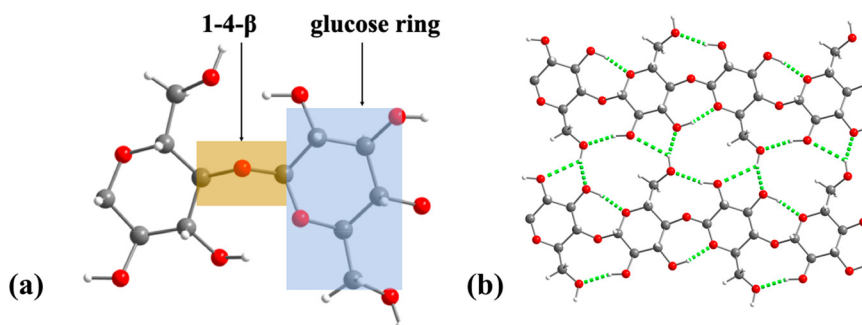
Por otra parte, existen distintos mecanismos a través de los cuales se puede llevar a cabo la formación de los radicales, tal como lo vimos en la Subsección 3.5, de los cuales solo nos centraremos en el uso de un catalizador metálico de la reacción, mostrando las ecuaciones de reacción para la formación del radical $SO_4^{\bullet-}$ tanto para los PDS como PMS (Ecuación 8 y 9, respectivamente) [Wang and Wang, 2018].



3.8. Celulosa

La celulosa es el polímero más abundante en el planeta formado por n cantidad de glucopiranosas unidas de forma lineal conformando un monosacárido con formula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ enlazadas mediante enlaces glucosídicos $\beta(1 \rightarrow 4)$ (Ver Figura 4.a) con la presencia de 3 grupos hidroxilos libres [Kausar et al., 2023]. Generándose alrededor de mil millones de toneladas al año, siendo un material renovable, térmicamente estable, liviano, biodegradable, económico, entre otras [Ismael, 2023]; Se considera un polímero semicristalino que a través de métodos químicos o enzimáticos puede transformarse su estructura y hacerse cristalina o deformarse para hacerla amorfa. En forma natural puede encontrarse en una combinación de regiones con presencia de cristalinidad y/o ausencia de esta, por otra parte, también se encuentran acompañadas de hemicelulosa y lignina en distintas proporciones según la fuente de obtención (predominando la celulosa) [Alhanish and Ali, 2023].

Figura 4. *a)* Enlace glucosídico $\beta(1 \rightarrow 4)$ (covalente) entre dos moléculas de glucosa en una cadena de Celulosa. *b)* Red de enlaces de puentes de Hidrógeno entre dos cadenas de celulosa paralelas. [Qiao et al., 2020]



La celulosa en la naturaleza cumple una función estructural siendo la encargada de dar forma, soporte y resistencia mecánica a los organismos gracias a la presencia de grupos hidroxilo libres capaces de formar enlaces de puente de hidrógeno y covalente sencillos o dobles (Ver Figura 4.b), por la presencia del hidrógeno y oxígeno, los cuales generan una fuerte resistencia a la tracción conformando complejos de celulosa que forman macro-estructuras del polímero. Desde un punto de vista químico, esto implica que la celulosa posee una relativa alta reactividad que permite no solo la formación de estructuras complejas, sino que también sirve como una matriz de reacción convirtiéndose en una alternativa no tóxica, sustentable, amigable con el medio ambiente y sostenible para la síntesis de distintos tipos de nanocompositos [Aziz et al., 2023].

3.9. Fibras de fique

El fique es una planta de clima tropical perteneciente al genero de las *Furcraeas* de la familia de las *Asparagaceae*, siendo Colombia el mayor productor en el mundo destacando los departamentos de Santander, Cauca, Nariño, Boyacá y Antioquia [Navacerrada et al., 2014]. De sus hojas se extraen fibras de aproximadamente 1 metro de largo y un ancho entre 0.15 mm y 0.25 mm, las cuales corresponden alrededor del 5 % del peso total de estas, estando el porcentaje restante constituido por pulpa (8 %), estopa (17 %) y principalmente jugos (70 %) [Ovalle-Serrano et al., 2018b].

Las fibras de fique están compuestas por celulosa en un 52.3 %, hemicelulosa 23.8 % y lignina en un 23.9 % con un índice de cristalinidad de 63 % [Ovalle-Serrano et al., 2018a] y una absorción de agua de alrededor del 60 % de su peso. Mecánicamente, posee una elongación máxima de 9.8 % y una tensión de ruptura promedio de 132.4 MPa [Delvasto et al., 2010]. Las fibras de fique al estar compuestas mayormente por celulosa sirven como una excelente matriz sólida ofreciendo

una superficie reactiva sobre la cual es posible depositar nanopartículas, de acuerdo a lo expuesto en la Subsección 3.8.

4. Metodología

El desarrollo de este trabajo de investigación fue planteado para ser llevado a cabo en 4 etapas dentro de las cuales se realizaron 8 actividades. En la primera etapa, se llevó a cabo el tratamiento previo de las fibras de fique crudas y luego se realizaron síntesis preliminares del bionanocomposito determinando el desempeño de cada uno en función de la concentración de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ usado en su preparación. En la segunda etapa se efectuó la caracterización de los bionanocompositos que se obtuvieron tras terminar la etapa anterior. Seguido de la tercera etapa en la cual se hicieron los ensayos de remoción con los bionanocompositos para determinar su capacidad de remoción de colorantes usando como producto de referencia el índigo carmín, para lo cual se estableció un diseño experimental con el fin de evaluar las condiciones óptimas de operación del bionanocomposito. Finalmente, se procedió a evaluar la efectividad del persulfato de sodio como agente oxidante para la degradación de índigo carmín.

4.1. Reactivos

Las fibras de fique crudas se obtienen de la Asociación de Productores de Fique del municipio de Mogotes, Santander, Colombia. El sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Cloruro de Hierro (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), Sulfato de Hierro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), Amoniacó 32% (NH_3), Hidróxido de Sodio (NaOH), Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), Persulfato de Sodio $Na_2S_2O_8$ e índigo carmín, son adquiridos de la empresa Merck. Se usa agua potable tomada del suministro del acueducto PIEDECUESTANA de servicios E.S.P y agua desionizada tipo 1.

4.2. Pretratamiento de las fibras de fique

4.2.1. Limpieza y alcalinización de las fibras de fique

Las fibras de fique fueron cepilladas para realizar la remoción de suciedad y/o materia orgánica no deseada que pueda estar presente; posteriormente, fueron tratadas con una solución de NaOH al 6% m/v durante una hora a una carga del 10% m/v, una vez transcurrido este tiempo, se lavaron con abundante agua y llevadas a secado a 60 °C, para finalmente ser almacenadas.

4.3. Síntesis del bionanocomposito

4.3.1. Síntesis de los bionanocompositos de óxido de cobre

Las nanopartículas de óxido de cobre fueron sintetizadas por el método de coprecipitación asistida por ultrasonido. Se planteó realizar tres síntesis distintas basadas en la concentración de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ para lo cual se prepararon soluciones 0.01, 0.03 y 0.05 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 400 mL de solución. Luego, se tomaron 35 g de las fibras de fique pre-tratadas y se mantuvieron por 15 minutos dentro de cada una de las soluciones. Posteriormente, se realizó el ajuste del pH de la solución con NaOH 2 M hasta alcanzar un pH de 10 y se introdujeron en el ultrasonicador durante 30 minutos. Transcurrido este periodo, se removieron los bionanocompositos de la solución, se lavaron con agua desionizada tipo 1 y se llevaron a secado a 60° C.

4.4. Caracterización de los bionanocompositos

Una vez se sintetizaron cada uno de los bionanocompositos se realizó la caracterización de estos para lo cual se utilizaron espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia

total atenuada (FTIR-ATR) para la identificación de las especies presentes en los bionanocompositos, junto con difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la superficie de los bionanocompositos, en conjunto con Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

4.5. Evaluación de la influencia de las condiciones a las cuales se llevan a cabo los ensayos de remoción

Inicialmente, se identificaron cada una de las condiciones que intervienen en el proceso de remoción de color y se evaluaron su comportamiento respecto al colorante tanto de forma individual como actuando en conjunto, para lo cual se utiliza espectroscopia UV-VIS que permite determinar el cambio en la concentración de índigo carmín midiendo la variación en la absorbancia de la solución con cada una de las condiciones. Una vez evaluadas e identificadas las condiciones que aportan de forma eficiente, se optimizaron dichos parámetros buscando usar la menor cantidad de reactivos sin que se vea perjudicada la eficiencia del catalizador en la remoción de color. Las variables estudiadas fueron el uso de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) y pH de la solución (3, 4, 5, 6, 7 y 9). Inicialmente, los experimentos se llevaron a cabo en 20 mL de solución de índigo carmín a 100 ppm, a una temperatura de 40 °C, con 40 μ L de H_2O_2 al 30% y pH ajustado con HCl 1 M y NaOH 1 M; tomando los espectros UV-VIS con un factor de dilución 1:4 en el rango entre 200 a 700 nm. Los espectros se tomaron en diferentes tiempos de reacción.

4.6. Pruebas de degradación de colorantes

4.6.1. *Determinación del desempeño catalítico de FF/CuO en función de la concentración de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ usado en la preparación del material*

Para determinar cual concentración de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ usada en la síntesis de los bionanocompositos presenta una mayor eficiencia catalítica, se realizaron ensayos de remoción para cada uno bajo las mismas condiciones optimizadas de reacción, basado en los parámetros establecidos en la Subsección 4.5. Dichos ensayos se hicieron por triplicado y se analizó cual posee mayor eficiencia al momento de degradar el colorante, definiéndose como el bionanocomposito sobre el cual se continuarán los ensayos de remoción.

4.6.2. *Ensayos de remoción del colorante índigo carmín usando el bionanocomposito de cobre*

Una vez establecidas las condiciones que influyen el proceso de remoción de forma eficiente y la concentración $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ del bionanocomposito a estudiar, se realizaron ensayos de remoción del colorante. En 20 mL de solución de índigo carmín a 100 ppm se colocan 200 mg del bionanocomposito de cobre (1% de carga), ajustando el pH de la solución entre 3 y 9 con la finalidad de evidenciar la capacidad de remoción en entornos con pH neutro y cercanos a ello, habiéndose usado HCl 1 M o NaOH 1 M para tal fin; teniendo en cuenta la temperatura y demás parámetros establecidos para el proceso, manteniendo agitación constante; tomando espectros UV-VIS continuamente durante 10 minutos con intervalos de 1 minuto entre las mediciones. Una vez se realizan todos los ensayos se definieron las condiciones optimas del proceso basados en el porcentaje de degradación alcanzado en el tiempo.

4.6.3. Ensayos de reciclabilidad del bionanocomposito de cobre

La reciclabilidad del material se evaluó mediante la repetición sistemática del proceso de remoción de color empleando las condiciones de reacción optimizadas que hayan sido definidas en función de los resultados obtenidos en los ensayos anteriormente descritos.

Este ensayo se realiza con la finalidad de establecer el número de ciclos que el material puede efectuar la reacción de remoción de color sin perder su eficiencia catalítica, enfocado en el tiempo que tarda el bionanocomposito en remover el 90% del color presente en solución teniendo en cuenta que entre cada ciclo el material fue lavado con agua tipo 1 para su posterior reúso.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el proceso de remoción de color a lo largo de los ciclos, se establecieron los parámetros bajo los cuales se considerará que el material aún presenta una alta eficiencia catalítica.

4.7. Evaluación de la capacidad oxidante del persulfato en la degradación de colorantes respecto al peróxido de hidrógeno

La evaluación fue llevada a cabo basada en el mismo protocolo que se sigue en los ensayos de remoción, realizando la sustitución del H_2O_2 por una solución de persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) habiéndose mantenido la misma concentración de oxidante en solución, evaluando así su capacidad oxidante en la degradación del colorante y la cantidad requerida que garantizó un mejor rendimiento de la reacción.

5. Resultados y discusión

5.1. Síntesis *in situ* de NPs de CuO sobre fibras de fique

Inicialmente, como fue establecido en la Subsección 4.2, se realizó el pre-tratamiento de las fibras de fique siguiendo los parámetros establecidos allí. Una vez las fibras fueron correctamente limpiadas y alcalinizadas, se procedió con las síntesis preliminares de los bionanocompositos de acuerdo a las condiciones propuestas en la Subsubsección 4.3.1, en la cual se mencionan 3 diferentes síntesis determinadas su concentración teniendo soluciones 0.01, 0.03 y 0.05 M de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 400 mL de solución, que a partir de este momento denominaremos FF/CuO de tipo A, B y C, respectivamente.

Se realizó la síntesis de cada uno de los tipos mencionados, con la finalidad de evaluar la forma en que los óxidos de cobre eran depositados sobre las fibras de fique en función de la concentración del precursor de las NPs, con la finalidad de determinar principalmente cual de las concentraciones de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ permiten lograr una dispersión y deposición adecuada sobre la matriz de tal manera que se garantice la mayor cantidad de sitios activos, importantes posteriormente para el proceso catalítico.

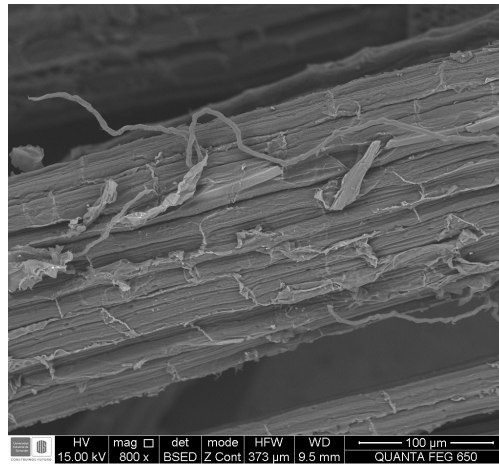
El resultado de la síntesis, a simple vista, evidencia un cambio en la coloración de las fibras al adquirir una tonalidad verde pálida con una temperatura cálida, siendo este un cambio notorio puesto que las fibras de fique alcalinizadas poseen una coloración amarilla. Sin embargo, en la Subsección 5.2, se mencionan algunas pruebas no destructivas hechas con la finalidad de entender mejor la morfología de cada uno de los tipos sintetizados.

5.2. Caracterización del bionanocomposito

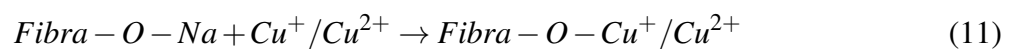
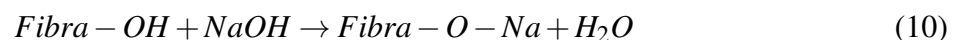
5.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Una vez se hicieron la síntesis preliminares como se menciona en la Subsección 5.1, se realizó una evaluación mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con la finalidad de evaluar el cambio en la morfología de las NPs de CuO una vez son depositadas sobre las fibras de fique. En la Figura 5, encontramos algunas de las imágenes obtenidas para cada tipo de bionanocomposito.

Figura 5. Micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de las fibras de fique alcalinizadas.



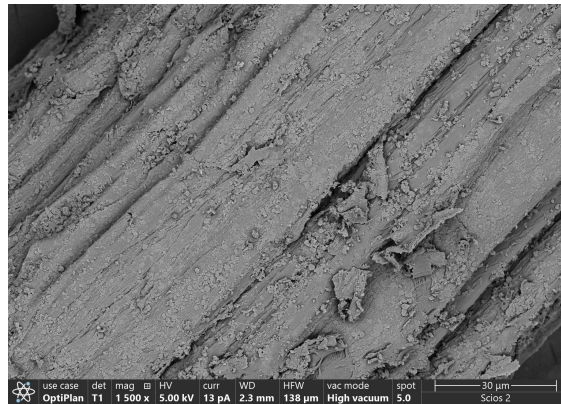
Como se logra ver en la Figura 5, las fibras de fique poseen una superficie irregular y agrietada con la presencia de sitios activos aptos para la deposición de NPs gracias al proceso de alcalinización por el cual los grupos funcionales hidroxilo de la celulosa en presencia de Cu^+/Cu^{2+} dan lugar al FF/CuO, como se muestra en la Ecuación 10 y 11 [Ravelo-Nieto et al., 2023].



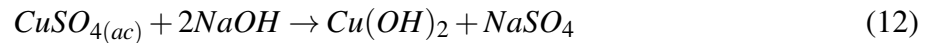
Por otra parte, las micrografías obtenidas de las fibras correspondientes al FF/CuO de tipo A evidencian una baja presencia de NPs y poca uniformidad a lo largo de las fibras e incluso se llegan a observar pequeños aglomerados de estas, indicando una baja dispersión en la matriz y por lo tanto, menor disponibilidad de sitios activos en el FF/CuO.

Así mismo, en el FF/CuO de tipo C encontramos una alta dispersión de las NPs, sin embargo, se evidencia una alta formación de aglomerados presentes en gran parte de las fibras de fique indicando un exceso de precursor que facilita la nucleación y formación de conjuntos de NPs sobre la matriz.

Figura 6. Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) del bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.



Dichos conjuntos pueden tener lugar durante la formación de las NPs de CuO, como se muestra en la Ecuación 12, dando lugar a CuO mediante la deshidratación de $Cu(OH)_2$ que posteriormente se deberían depositar sobre la matriz al formar enlaces con los sitios activos de la celulosa ($Fibra - O - Na$) presente en las fibras de fique alcalinizadas [Ravelo-Nieto et al., 2023]. En lugar de ello, se pueden dar lugar a interacciones entre las NPs y no con $Fibra - O - Na$, generando conjuntos de NPs que reducen la disponibilidad de sitios activos del FF/CuO.



Finalmente, al evaluar las micrografías obtenidas para el FF/CuO de tipo B encontramos una adecuada dispersión de las NPs a lo largo de las fibras de fique presentando una distribución uniforme, evidenciando una baja formación de conjuntos de NPs que garantizan para el FF/CuO una mayor cantidad de sitios activos disponibles y por tal razón, lo hace más adecuado para llevar a cabo procesos catalíticos.

NOTA: El análisis realizado anteriormente esta basado en múltiples micrografías obtenidas mediante SEM y FESEM. Sin embargo, solo se evidencian las mas representativas.

Figura 7. Espectro extraído del análisis de EDX obtenido del análisis de rayos X por dispersión de energía hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.

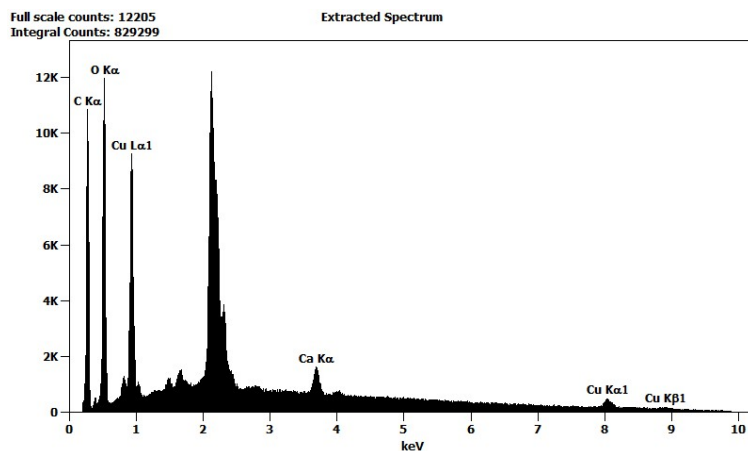
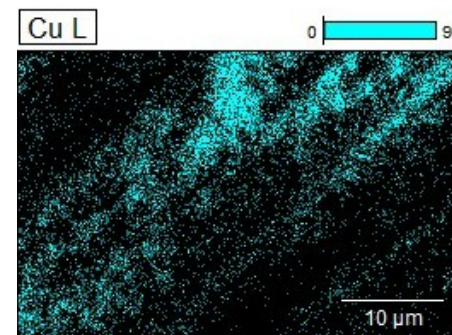


Figura 8. Mapeo por análisis de EDX de las NPs de Cobre obtenido del análisis de rayos X por dispersión de energía hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.



Adicionalmente, se realizó un análisis de mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) únicamente al FF/CuO de tipo B, donde podemos ver con mayor claridad la deposición de las NPs sobre la matriz de fique.

De acuerdo a las micrografías FESEM, se puede observar una mejor distribución y baja aglo-

meración de las NPs de CuO en la superficie de las fibras de fique cuando se emplea $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.03 M para su síntesis.

En complemento con las micrografías hechas con FESEM, se llevó a cabo un análisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) obteniendo el espectro de la ?? en cual podemos encontrar la energía de rayos X vs el numero de conteos por canal de algunos elementos presentes en el bionanocomposito. En la ?? podremos observar la presencia de las NPs gracias al mapeo hecho a las fibras en función de Cu, asignadas al color celeste.

Tabla 2. Estudio cuantitativo del espectro extraído del análisis rayos X por dispersión de energía (EDX) hecho al bionanocomposito de óxido de cobre de tipo B.

Elemento	% m/m	Error % m/m	% Atomos	Error % Atomos
C	17.73	± 0.10	33.90	± 0.37
O	32.23	± 0.21	46.27	± 0.61
Ca	8.25	± 0.28	4.73	± 0.33
Cu	41.79	± 0.28	15.11	± 0.20
Total	100.00	-	100.00	-

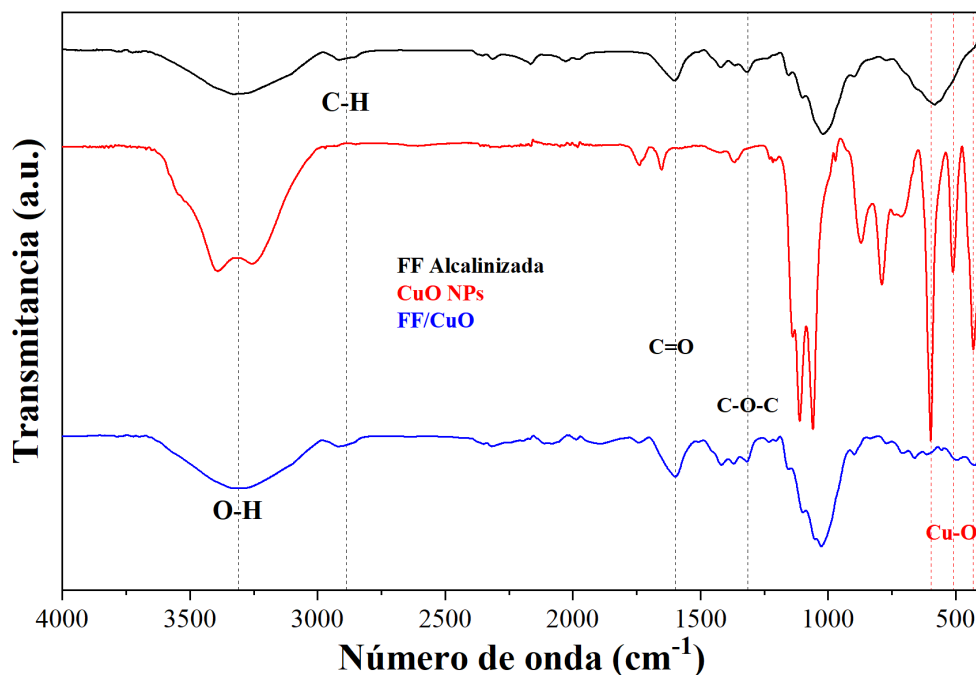
Finalmente con este mismo método, se realizó un análisis cuantitativo (Ver Tabla 2) del espectro extraído en el que podemos encontrar la presencia de Cobre, Carbono y Oxígeno en un 41.79%, 17.73% y 32.23%, respectivamente, asociado a la presencia de las NPs de CuO y la celulosa de la cual se compone la matriz de soporte.

5.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Mediante espectroscopia FTIR-ATR se logró identificar algunas de las bandas más representativas de los grupos funcionales presentes en cada una de las muestras evaluadas como se evidencia en la Figura 9.

En color negro podemos encontrar el espectro correspondiente a la fibra de fique únicamente alcalinizada que funge como soporte del bionanocomposito; en este podemos encontrar una banda entorno a los 3310 cm^{-1} característica de enlaces de tipo O-H correspondiente a un modo vibracional de tensión, así mismo, encontramos la banda representativa de enlaces de tipo C-H cercano a los 2887 cm^{-1} perteneciente al mismo modo vibracional; Adicionalmente, se encontraron bandas cercanas a 1601 y 1315 cm^{-1} asignadas a enlaces de tipo C=O y C-O-C, respectivamente, donde este ultimo es característico de enlaces glucosídicos $\beta(1 \rightarrow 4)$ presentes en cadenas de celulosa (Ver Figura 4). En la Tabla 3 se encuentra condensadas las bandas asignadas y sus modos vibracionales.

Figura 9. Espectros infrarrojos de las fibras de fique alcalinizadas, NPs de CuO y el FF/CuO.



Por otra parte, en color rojo podemos encontrar el espectro FTIR-ATR correspondiente al precipitado presente en el medio de reacción obtenido una vez finalizada la síntesis del FF/CuO (NPs no adheridas a la matriz suspendidas en solución), en el cual podemos observar bandas a 596,

507 y 430 cm^{-1} siendo estas vibraciones características por estiramiento de los enlaces Cu-O [Mohamed et al., 2014].

Finalmente, en color azul encontramos el espectro obtenido del FF/CuO el cual comparte bandas y modos vibracionales idénticos a los presentes en el espectro tomado a las fibras alcalinizadas pero con una intensidad en los picos inferior debido al efecto de las interacciones de las NPs con la celulosa sobre la energía de enlace entre las especies químicas, afectando de igual forma los picos característicos de la matriz soporte como de los enlaces Cu-O presentes en las NPs por lo que no son evidenciados en el espectro, siendo un hallazgo común entre materiales recubiertos con NPs [Mahanta et al., 2012].

Tabla 3. Asignación de las bandas obtenidas en los espectros infrarrojos presentes en la Figura 9.

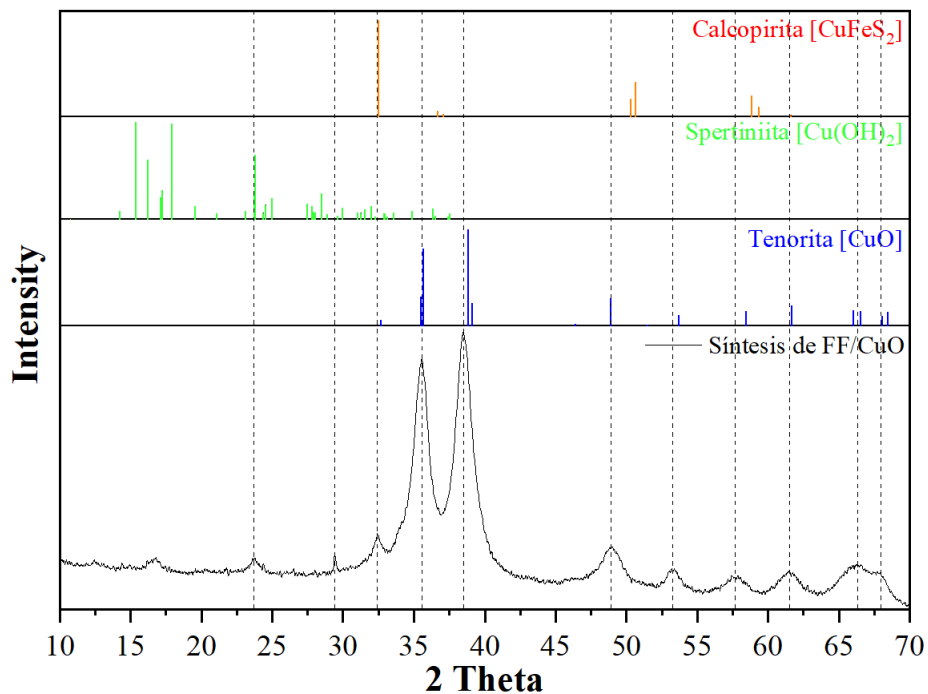
Numero de onda [cm^{-1}]	Tipo de enlace	Modo vibracional
3310	O-H	Tensión fuerte
2887	C-H	Tensión media
1601	C=O	Tensión fuerte
1315	C-O-C	Tensión asimétrica

5.2.3. Espectroscopia de Difracción de Rayos X

Con el fin de obtener un difractograma de rayos X del FF/CuO, se opto por recortar finamente las fibras del material con la finalidad de obtener una mejor superficie acorde a las indicaciones técnicas del análisis, buscando encontrar un patrón de difracción con mayor definición en relación a las NPs depositadas sobre las fibras de fique. A pesar de esto, no fue posible encontrar patrones de difracción en la muestra analizada. En base a lo anterior, se llevó a cabo la caracterización de las NPs presentes en el medio de reacción que no fueron depositadas durante el proceso de co-precipitación de las NPs de CuO sobre las fibras de fique.

Previo a la caracterización por difracción de rayos X, el precipitado de NPs de CuO fue secado en un horno a una temperatura entorno a los 100 °C para retirar rastros de humedad en la muestra. En la Figura 10 se presenta el difractograma de rayos X de las NPs de CuO.

Figura 10. Espectro de difracción de rayos X de las NPs obtenidas en solución tras la síntesis del FF/CuO

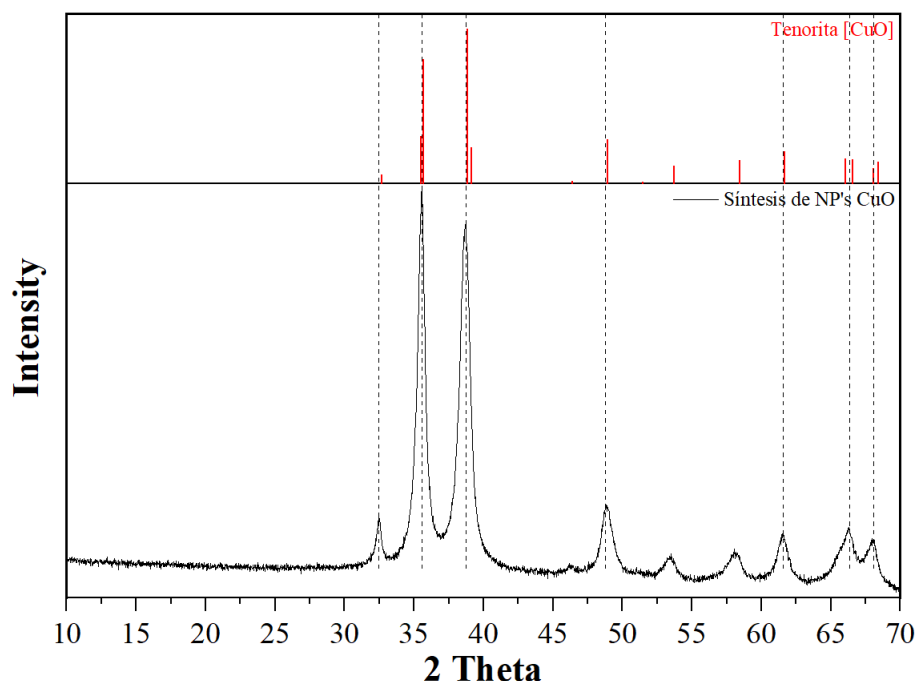


De acuerdo al difractograma de rayos X de la Figura 10, se puede observar que la mayor composición del precipitado corresponde efectivamente a NPs de CuO por la presencia de los picos característicos de la Tenorita con valores 2 Theta de 35.54° y 38.48° correspondientes a los planos cristalográficos (-111) y (111) respectivamente [Ibrahim, 2025]. Adicionalmente, en menor proporción se encuentra la presencia de las especies de cobre Spertiniita [Cu(OH)₂] y Calcopirita [CuFeS₂].

Por otra parte se obtuvo un difractograma de rayos X de las NPs de CuO sintetizadas bajo los mismos parámetros del FF/CuO excluyendo la presencia de las fibras de fique, dando como resultado la Figura 11 en donde una vez más se logra identificar la presencia de Tenorita por la

presencia de sus picos característicos con valores 2 Theta de 36.62° y 38.69°.

Figura 11. Espectro de difracción de rayos X de las NPs de CuO sintetizadas en ausencia de fibras de fique.

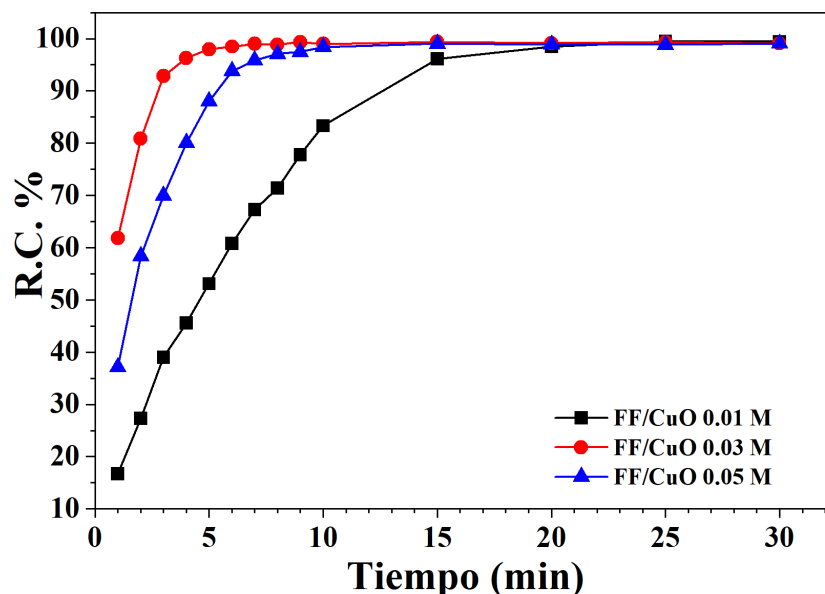


5.3. Ensayo de degradación de colorantes

5.3.1. Desempeño del bionanocomposito de cobre según su concentración

Una vez sintetizados los FF/CuO de tipo A, B y C, ver Subsección 5.1, se llevaron a cabo los ensayos de remoción de acuerdo a lo planteado en la Subsección 4.5, bajo las siguientes condiciones. Inicialmente se ajustó el pH del medio a 3 a una temperatura de 40 °C y se tomaron alicuotas cada minuto durante media hora evaluando el porcentaje de remoción de color en función del tiempo.

Como se puede evidenciar en la Figura 12 el comportamiento de la remoción del colorante en los 3 tipos es similar; sin embargo, la concentración de NPs de CuO no es proporcional a la velocidad de reacción, lo cual está asociado con la disponibilidad de sitios activos debido a la

Figura 12. Desempeño del bionanocomposito de cobre según su concentración

dispersión de las NPs sobre la matriz soportada.

El FF/CuO de tipo B presentó una mayor velocidad de remoción de color logrando degradar más del 60% del colorante IC en el primer minuto de reacción y alcanzando el 98% de remoción en los primeros 5 minutos del proceso. Por el contrario, los FF/CuO de tipo A y C únicamente lograron una remoción aproximada de 15% y 35%, respectivamente, en el minuto 1 de reacción y les tomó aproximadamente 10 minutos para degradar las moléculas de IC en un 95%.

Siendo por tal razón, el FF/CuO de tipo B es quien posee la mayor capacidad catalítica debido a que estructuralmente es más eficiente por su alta presencia de sitios activos y menor uso de precursor, así mismo, en términos catalíticos posee el mejor desempeño en ausencia de un agente oxidante lo cual impacta de forma directa en la generación de especies radicalarias reactivas tales como $\bullet OH$ y $SO_4^{\bullet -}$, durante reacciones de tipo Fenton siendo clave para procesos de tipos AOP's y la renovación catalítica de las nanopartículas involucradas en la oxidación [Miao et al., 2024].

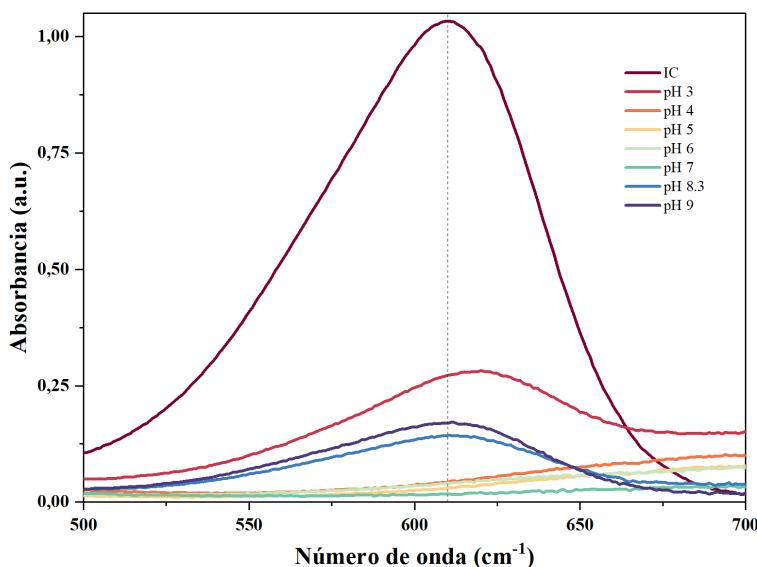
En base a lo anteriormente expuesto, el FF/CuO de tipo B fue seleccionado para realizar las

posteriores experimentos de degradación en relación a los procesos de degradación de colorantes, por lo que a partir de este punto se hace referencia al FF/CuO de tipo B netamente como FF/CuO y no se hará mención de los bionanocompositos tipo A y C de nuevo en secciones posteriores.

5.3.2. Ensayos de remoción con peróxido de hidrógeno

Una vez se definió el mejor FF/CuO, se llevaron a cabo los ensayos de remoción siguiendo la metodología propuesta en la Subsubsección 4.6.2, usando como referencia el colorante índigo carmín. Dichos ensayos fueron llevados a cabo a pH 3, 4, 5, 6, 7, 8.3 y 9, siendo 8.3 el pH alcanzado en la solución netamente por el efecto del FF/CuO; mediante el uso de espectroscopia UV-VIS para la evaluación de la degradación del colorante en solución a lo largo del proceso, tal como podemos evidenciarlo en la Figura 13.

Figura 13. Espectros UV-VIS tomados durante los ensayos de remoción tras el primer minuto de reacción usando H_2O_2 como oxidante.



Se llevó a cabo la evaluación del cambio en la concentración del colorante durante un periodo de 5 minutos con intervalos de un minuto entre cada medición. Adicionalmente, se hizo una

evaluación final luego de transcurrir 10 minutos de reacción, tal como se evidencia en la Figura 14.

De acuerdo a los resultados de la Figura 14, encontramos una variación en la capacidad remoción de color del FF/CuO mediada por el pH de la reacción en función del tiempo. Esta variación se refleja principalmente en una disminución de la eficiencia del proceso sin afectar la capacidad de remoción puesto que si observamos el FF/CuO es capaz de alcanzar porcentajes de remoción superiores al 95 % en cada uno de los pH en intervalos de tiempos distintos. Además, no se evidencia un decaimiento significativo en la capacidad de generar radicales $\bullet OH$ por parte del FF/CuO en cada uno de los pH, demostrando la estabilidad de las NPs de CuO y del material en si mismo.

Por otro lado, habiendo evaluado la capacidad de remoción y el efecto del pH sobre esta, en la Figura 20 encontramos los resultados de dichos ensayos habiendo transcurrido el primer minuto de reacción con la finalidad de determinar el rango de pH optimo en el que se alcanza una mayor eficiencia del proceso.

Con base en los resultados expuestos, se determinó que el FF/CuO presentó una alta eficiencia de remoción de color en un rango de pH de entre 4 y 7 al mostrar una remoción superior al 95 %, demostrando la eficiencia catalítica de bionanomateriales en cuya composición hay NPs de CuO para llevar a cabo AOP's en condiciones de pH neutro [Bokare and Choi, 2014b].

Por otra parte, se llevaron a cabo ensayos de remoción de color en función de la variación en la concentración del colorante (Ver ??), para los cuales se establecieron condiciones de pH 7 evaluados durante 10 minutos de reacción, definiendo únicamente como variable la concentración del IC dada en ppm.

En la Figura 16, se puede observar los resultados obtenidos en los ensayos de remoción en función de la concentración de IC durante 10 minutos de reacción, habiéndose evaluado soluciones del colorante con concentración de 100, 200, 300, 400 y 500 ppm. Allí, podemos evidenciar como

Figura 14. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante, llevados a cabo durante 10 minutos de reacción a distinto pH.

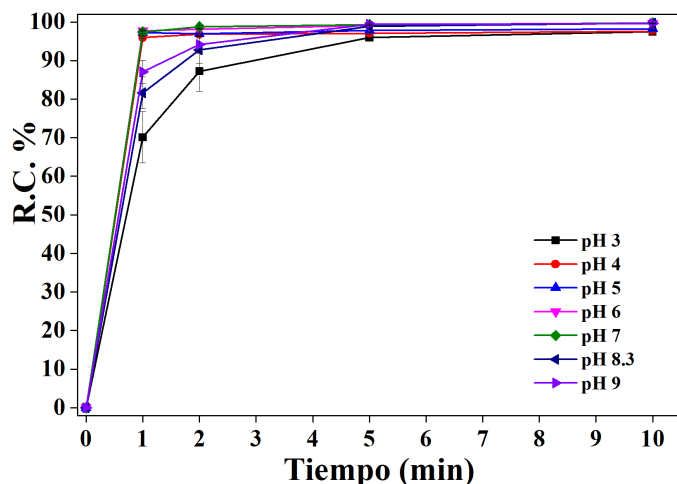
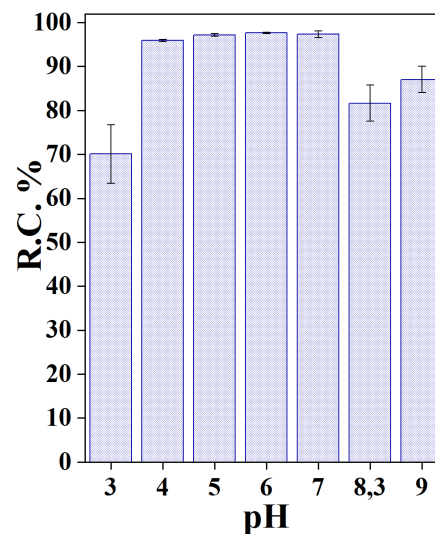


Figura 15. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante, en el primer minuto de reacción a distinto pH.



la reducción en la velocidad de remoción de color efectuado por el bionanocomposito se reduce considerablemente en función del tiempo y por ende, la eficiencia de este ante el aumento en la concentración del colorante. Por otra parte, en la Figura 17 encontramos el porcentaje de remoción de color total alcanzado tras 10 minutos de reacción, evidenciando una reducción en torno al 10% en la remoción total al superar las 200 ppm.

Adicionalmente, se evidencia una mayor variación de los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos durante cada uno de los intervalos de tiempo potencialmente siendo consecuencia de los ciclos de renovación catalítica y la fluctuación en la cantidad de sitios activos a lo largo del tiempo, directamente afectados por la saturación del medio y el consumo del oxidante a lo largo del proceso de remoción.

Figura 16. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante en función de la concentración del colorante, remoción de color obtenida a lo largo de 10 minutos de reacción.

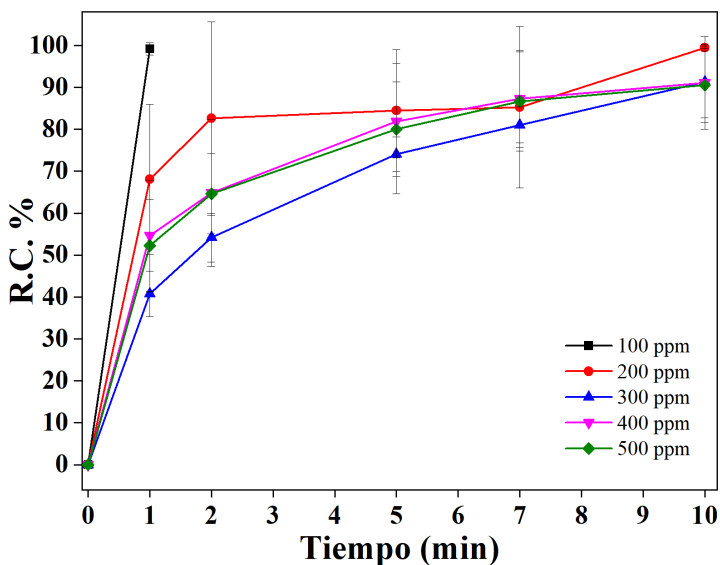
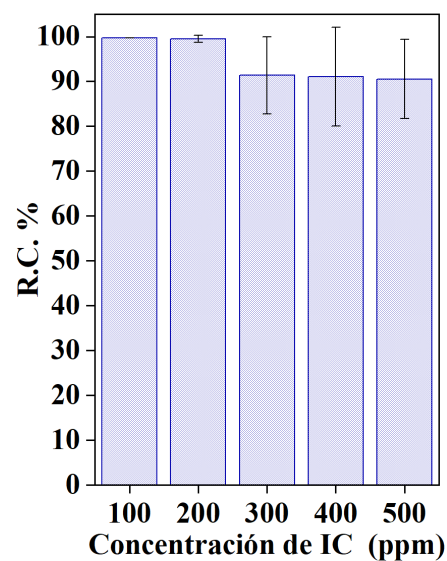


Figura 17. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el H_2O_2 como oxidante en función de la concentración del colorante, remoción de color total alcanzada.

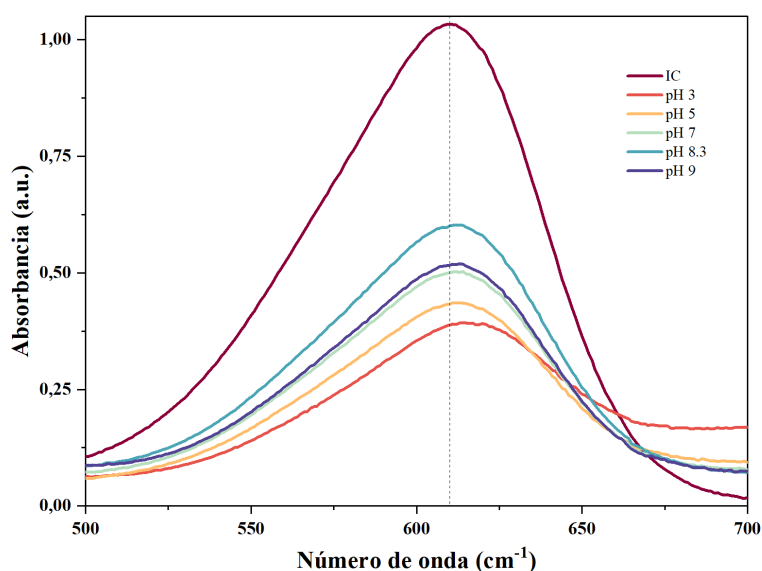


5.3.3. Ensayos de remoción con persulfato de sodio

Bajo las mismas condiciones descritas en la Subsubsección 5.3.2, se evaluó la capacidad de remoción de color del FF/CuO cambiando el precursor de radicales libres, usando persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) tal como fue mencionado en la Subsección 4.7. Dichos ensayos fueron realizados a pH 3, 5, 7, 8.3 y 9; que de igual manera que con el H_2O_2 , se hizo uso de espectroscopia UV-VIS para la evaluación de la presencia del colorante en solución a lo largo del proceso (Ver Figura 18), el cual fue llevado a cabo durante 7 minutos con intervalos de 1 minuto entre cada una de las mediciones.

En la ??, se encuentran los resultados obtenidos al efectuar dichos ensayos en donde se puede evidenciar la remoción de color alcanzada a lo largo del proceso completo (Ver ??), así como el porcentaje de remoción alcanzado tras el primer minuto de reacción (Ver ??).

Figura 18. Espectros UV-VIS tomados durante los ensayos de remoción tras el primer minuto de reacción usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante.



De acuerdo a los resultados obtenidos, se ve como la capacidad de remoción de colorante del FF/CuO esta directamente influenciada por el pH al cual se efectúa la reacción. En la ??, se encuentra una tendencia a la disminución de la velocidad de reacción en torno a pH ligeramente básicos, tal como se observa en el ensayo efectuado a pH 8.3 donde la velocidad de reacción es menor considerando los demás pH evaluados.

Por otra parte, se puede evidenciar que la reacción ocurre de forma controlada y constante probablemente asociado a una renovación catalítica más lenta y ciclos más estables, dando como resultado una disminución en la eficiencia de la reacción [Yang et al., 2010]. Sin embargo, esto no implica que la capacidad de remoción del catalizador disminuya puesto que alcanza porcentajes de remoción cercanos al 100% tras 7 minutos de reacción o incluso menos, como es el caso de los ensayos realizados a pH 3 y 5.

Este comportamiento demuestra como los PS dentro de reacciones Fenton poseen una alta capacidad a la adaptación dentro de distintos rangos de pH favoreciendo reacciones de tipo Fenton

heterogéneo con óxidos metálicos, catálisis con compositos a partir de metales de transición o sulfuros de estos [Ding et al., 2025].

De acuerdo con lo anterior, podemos concluir que la capacidad de remoción de color del FF/CuO usando $Na_2S_2O_8$ como agente oxidante no varía en función del pH; sin embargo, el pH se ve directamente involucrado en la velocidad de reacción afectando principalmente reacciones dadas en entornos ácidos.

Figura 19. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el Persulfato como oxidante, remoción de color llevado a cabo durante 7 minutos de reacción a distinto pH.

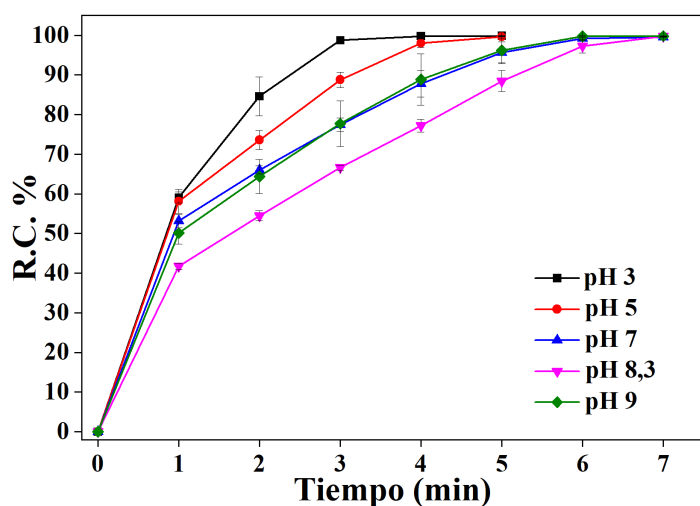
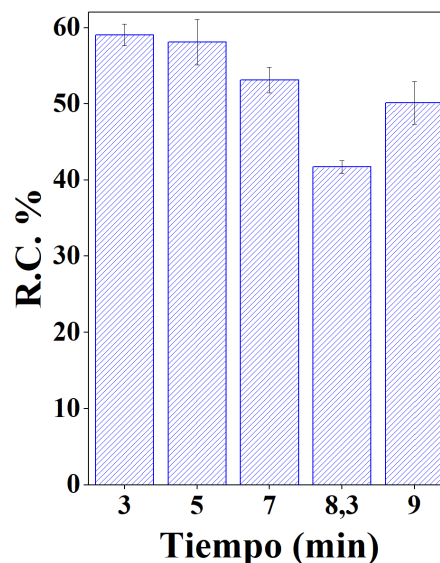


Figura 20. Ensayos de remoción de índigo carmín usando el Persulfato como oxidante, remoción de color en el primer minuto de reacción a distinto pH.



Se llevaron a cabo ensayos de remoción de color en función de la concentración del colorante habiéndose evaluado concentraciones de este de 100, 200, 300, 400 y 500 ppm; dichos ensayos fueron realizados a pH 7 y en un periodo de tiempo de 10 minutos, tal como se evidencia en la Figura 21. En ella, se logra evidenciar un aumento en el tiempo necesario para llevar a cabo la remoción del colorante conforme su concentración aumenta por lo que en función del tiempo

implica un disminución de la eficiencia del proceso.

Figura 21. Remoción de color obtenida a lo largo de 7 minutos de reacción, usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en función de la concentración del colorante.

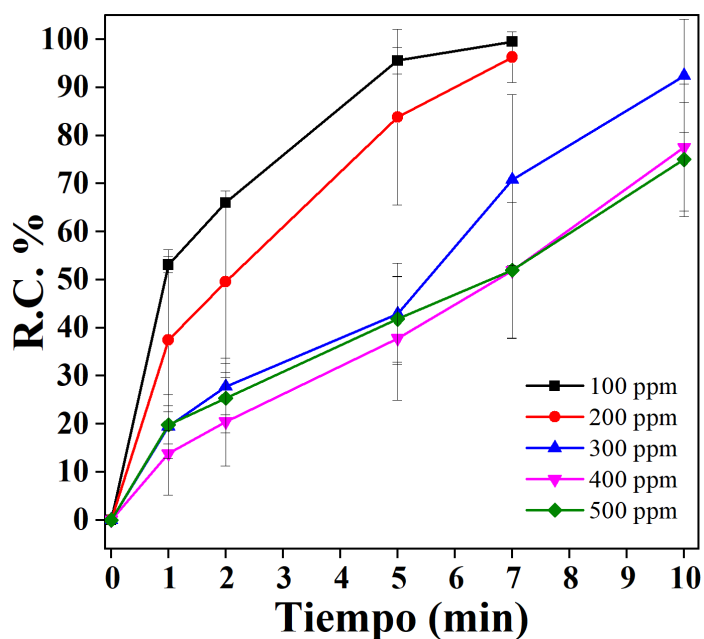
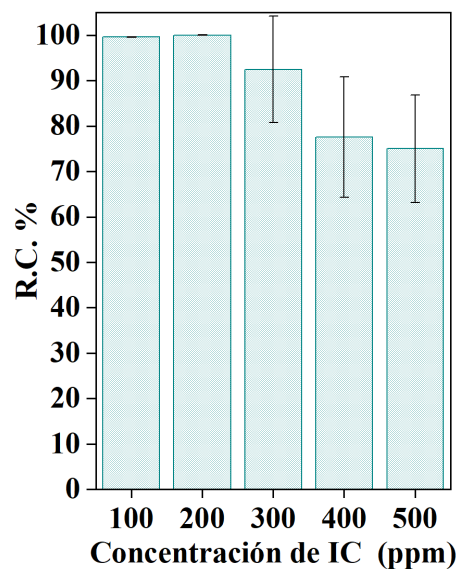


Figura 22. Remoción de color total alcanzada, usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en función de la concentración del colorante.

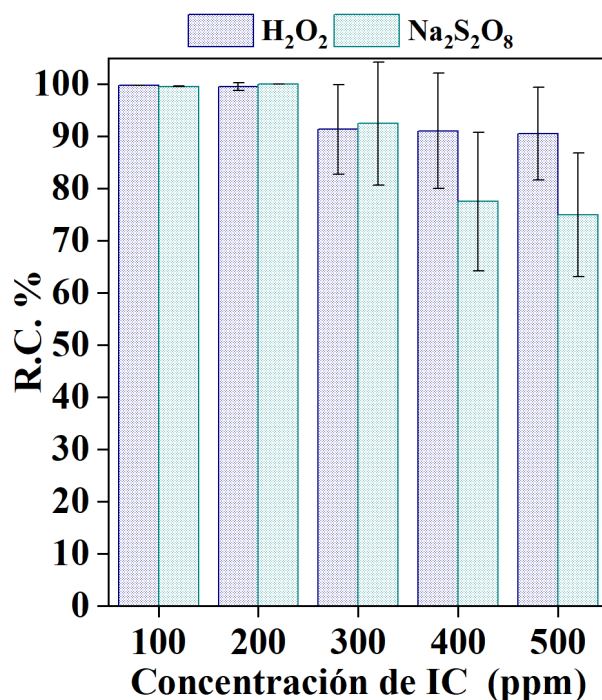


Adicionalmente, en la Figura 22 podemos observar el resultado de remoción total alcanzado por el FF/CuO en cada una de las distintas concentraciones evaluadas, donde corroboramos el decrecimiento en la eficiencia del sistema catalítico al no lograr porcentajes de remoción superiores al 80% al superar las 300 ppm de concentración del colorante, representando una reducción de alrededor de 20% de la capacidad de remoción respecto a los resultados obtenidos a 100 ppm.

Finalmente, se realizó una comparación entre los resultados obtenidos para cada uno de los oxidantes (Ver Figura 23) en la cual se evidenció un mayor decrecimiento de la remoción de color efectuada conforme la concentración del colorante aumenta en los ensayos con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ respecto a en los hechos con H_2O_2 , pudiendo evidenciar que en concentraciones bajas de colorantes inferiores a 300 ppm los dos precursores de especies radicalarias poseen una eficiencia similar y que en general no supondría una gran diferencia entre estos. Sin embargo, el H_2O_2 mantiene porcentajes

de remoción superiores al 85 % en todos los casos, contrario al $Na_2S_2O_8$ que no alcanza remociones mayores al 80 % en las concentraciones por encima de 300 ppm siendo un factor diferenciador entre la eficiencia de los oxidantes.

Figura 23. Comparación entre los resultados de peróxido y persulfato.

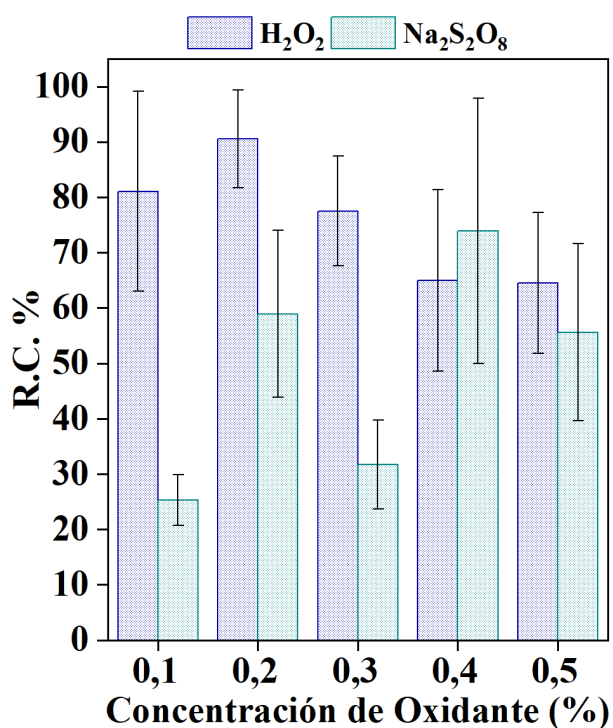


Adicionalmente, se realizó la evaluación del efecto de la dosis de oxidante en la remoción de color alcanzado por el FF/CuO, comparando los resultados obtenidos tanto para el H_2O_2 como el $Na_2S_2O_8$ (Ver Figura 24).

La concentración de oxidante mostrada en la Figura 24 hace referencia al porcentaje volumen - volumen (%v/v) de la solución del colorante respecto a la del oxidante, es decir, 0,1 % corresponde a una parte de oxidante por cada 1000 partes del medio de reacción; dicha proporción aplica del mismo modo para los demás porcentajes evaluados.

De acuerdo con los resultados expuestos en la Figura 24, podemos evidenciar que el H_2O_2 como oxidante es más eficiente respecto al $Na_2S_2O_8$, puesto que a menor cantidad del oxidante

Figura 24. Comparación entre los resultados de peróxido y persulfato con el oxidante.



consigue mayores porcentajes de remoción probablemente asociado a un mayor efecto de apagamiento de los radicales libres por el aumento de oxidante en solución en lugar de ser usado durante el proceso catalítico o la renovación de este.

Con el fin de evidenciar la formación de radicales libres dentro del sistema catalítico, se llevaron a cabo ensayos de remoción de color en presencia de Iso-propanol (*i-PrOH*) y Tert-butanol (*t-BuOH*) evaluando cada uno de los oxidantes mediante el uso de los dos secuestradores de radicales libres anteriormente mencionados, capaces de capturar radicales libres de tipo $\bullet OH$ y $SO_4^{\bullet -}$ evidenciando el efecto en la eficiencia de la reacción. Los ensayos fueron llevados a cabo a pH 7 como se estableció anteriormente.

Dichos ensayos demostraron como la remoción de color efectuada disminuye conforme la concentración de captadores de radicales libres aumenta demostrando la presencia de estos en solución, que al ser secuestrados no contribuyen al proceso catalítico responsable de la remoción de

Figura 25. Ensayos de remoción de índigo carmín scavenging effect, remoción de color llevado a cabo durante 10 minutos de reacción a distinto pH.

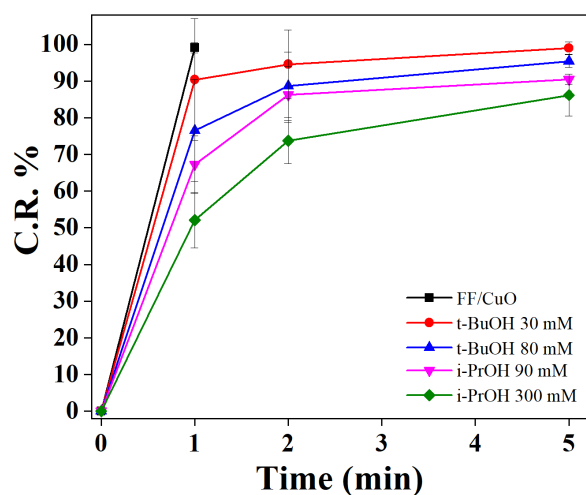
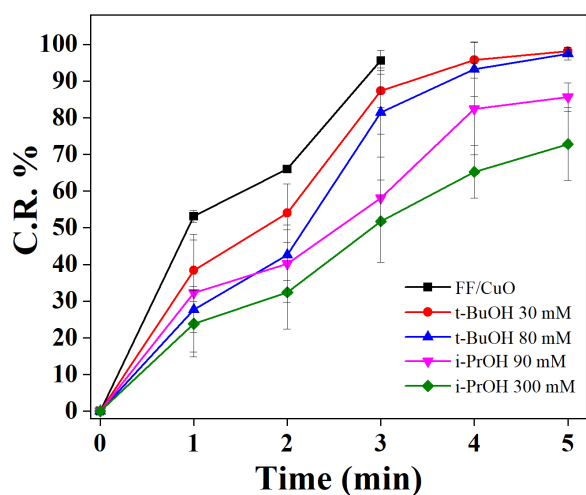


Figura 26. Ensayos de remoción de índigo carmín scavenging effect, remoción de color en el primer minuto de reacción a distinto pH.



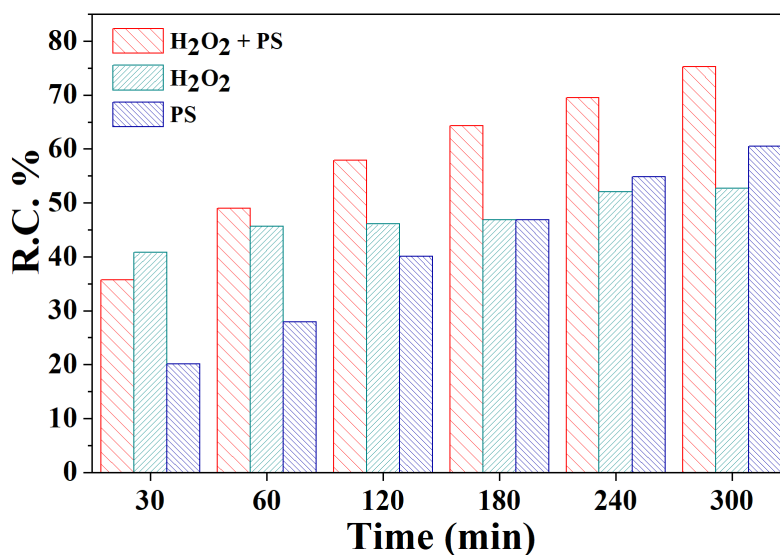
color impactando negativamente en la degradación total efectuada del colorante durante el proceso. Sin embargo, se debe mencionar que estas especies secuestradoras tienen la capacidad de intervenir en la recombinación de los radicales libres que dan lugar al H_2O_2 por lo que reduce directamente la capacidad de regeneración catalítica del FF/CuO [Wang et al., 2022].

5.3.4. Ensayos de remoción en muestras reales

Se obtuvieron muestras reales provenientes de la empresa textilera Tintax ubicada en la ciudad de Bucaramanga en la cual se llevan a cabo procesos de teñido y lavado textil, habiéndose realizado ensayos de remoción usando el FF/CuO y los dos oxidantes previamente estudiados.

En la Figura 27 se puede observar el porcentaje de remoción efectuado en dichas muestras a lo largo del tiempo en presencia de H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$ o una combinación de los oxidantes; habiéndose llevado mediciones a lo largo de 300 minutos en reacción.

Dentro de los resultados observados podemos ver como el H_2O_2 presenta una mayor eficiencia

Figura 27. Tiempo de remoción de color en función del número de ciclos de uso del FF/CuO.

en el proceso de remoción respecto al $Na_2S_2O_8$, aun así este último logra un 10% de remoción de color total superior al alcanzado por el H_2O_2 al transcurrir 300 minutos de reacción.

Adicionalmente, vemos como la combinación de los oxidantes permite llevar a cabo una remoción de color más eficiente y permite alcanzar una mayor degradación durante el proceso, entorno a un 20 o 25% respecto a el efecto individual de los oxidantes; siendo esto resultado de la sinergia que logran establecer los oxidantes durante el proceso de remoción habiéndose reportado la capacidad de llevar a cabo una activación simultánea del H_2O_2 y el PS, fomentando oxidaciones más eficientes y controladas por la formación de un mecanismo de ataque multi-radicalario permitiendo degradar compuestos recalcitrantes con mayor facilidad [Wu et al., 2023].

5.3.5. Ciclos de reciclabilidad del bionanocomposito FF/CuO

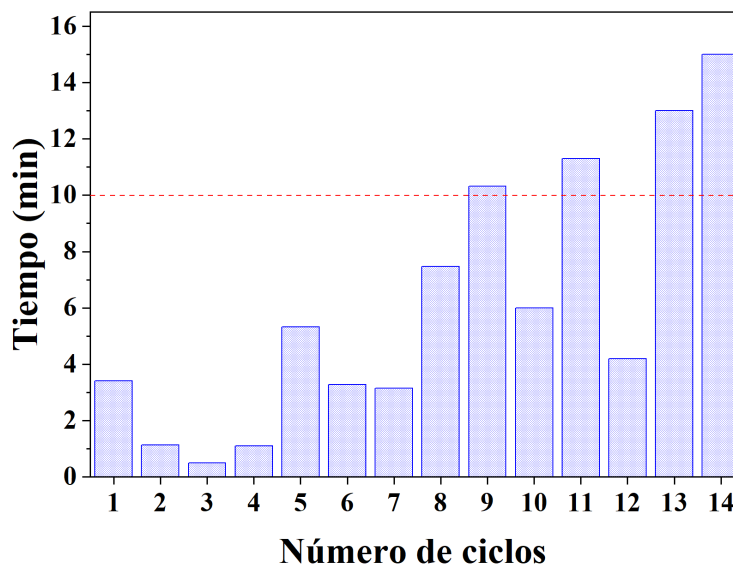
Dentro de las principales ventajas que presenta el uso de catalizadores heterogéneos, encontramos la fácil recuperación de estos del medio de reacción que en conjunto a una baja formación de lodos de NPs y una resistencia a la degradación ante condiciones variables de temperatura, pH

y agitación; permiten hacer un uso cíclico del material mediante la regeneración del catalizador, extendiendo su vida útil [Ahmad et al., 2025].

Como se observa en la Figura 3, el proceso Fenton con cobre como catalizador metálico tiene un carácter cíclico que favorece la regeneración del mismo por lo que se espera que el FF/CuO tenga una considerable capacidad de reciclabilidad [Kuan et al., 2015].

En la Figura 28 se encuentra el resultado de los ensayos de la reciclabilidad hechos al FF/CuO como fue planteado en la Subsubsección 4.6.3, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Subsubsección 5.3.2, tomando como condiciones de reacción pH 7 y manteniendo los parámetros establecidos en la Subsubsección 4.6.2 para llevar a cabo la remoción de color en cada ciclo, evaluando el tiempo transcurrido hasta alcanzar el 90% de la remoción.

Figura 28. Tiempo de remoción de color en función del número de ciclos de uso del FF/CuO.



Se estableció que el tiempo máximo en que el sistema catalítico tarda en remover el 90% del color no debe superar 10 minutos para considerarse como un ciclo eficiente, por lo que podemos afirmar que la vida útil del FF/CuO es de 8 ciclos. Sin embargo, los ciclos 10 y 12 también podrían

considerarse eficientes al no superar los 7 minutos de reacción, lo cual, acompañado del comportamiento fluctuante del tiempo que tarda cada uno de los ciclos permite establecer que el FF/CuO tiene una vida útil máxima de hasta 12 ciclos, al considerar una compensación del tiempo superado en el umbral de los ciclos 9 y 11.

Las fluctuaciones en los ciclos probablemente están asociadas al tiempo necesario para completar la renovación catalítica que afecta directamente la cantidad de sitios activos disponibles para efectuar la remoción de color en cada uno de los ciclos.

6. Conclusiones

La investigación se centró en el desarrollo de un bionanocomposito compuesto de NPs de CuO depositadas sobre una matriz de fibras de fique con el objetivo de ser usado para la conformación de un sistema catalítico en presencia de especies radicalarias, capaz de llevar a cabo mediante reacciones de tipo Fenton la degradación de colorantes presentes en aguas residuales que provienen de la industria textil.

Mediante la técnica de co-precipitación asistida por ultrasonido, se llevó a cabo la síntesis *in situ* del FF/CuO a través de la deposición de las NPs de CuO sobre las fibras de fique, dando lugar al bionanomaterial gracias a los grupos hidroxilo de la celulosa presentes en las fibras.

La caracterización realizada a través de las técnicas espectroscópicas de DRX, SEM, FESEM y FTIR-ATR, permitieron hacer un análisis estructural y morfológico tanto del FF/CuO como de las NPs de CuO generadas durante del proceso de síntesis, habiéndose identificado la fase Tenorita [CuO] como el principal componente y por ende responsable de la actividad catalítica.

El sistema catalítico formado entre el FF/CuO y el H_2O_2 logró más del 95 % de remoción del colorante IC en su primer minuto de reacción, en un rango de pH de entre 4 y 7, demostrando su versatilidad y eficiencia en torno a pH neutro.

El uso de $Na_2S_2O_8$ como precursor de especies radicalarias en el sistema catalítico conformado con el FF/CuO, evidenció una disminución de la eficiencia en la remoción de color efectuada por el sistema, al tomarle al menos 5 minutos de reacción para degradar más del 90 % de IC a pH 7, viéndose favorecidas las reacciones en medio ácido.

La sinergia establecida entre los oxidantes y el sistema catalítico fue probada con aguas residuales reales de la industria textil proveniente de la empresa Tintax, demostrando ser capaz de

tratarlas con una eficiencia superior, de entre el 20 y 25 %, respecto al efecto de los oxidantes de forma individual con el FF/CuO.

El carácter heterogéneo del bionanocomposito le otorga la capacidad de ser fácilmente recuperado y por ende ser usado en múltiples procesos de remoción de colorantes, habiéndose determinado que el material es funcional durante 12 ciclos de uso y cuenta con una vida media de alta eficiencia de 8 ciclos, manteniendo remociones superiores al 90 %.

7. Propuesta de Trabajo Futuro

ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE COBRE

A pesar de la alta reciclabilidad del bionanomaterial, catalizadores basados en cobre para llevar a cabo reacciones de tipo Fenton han demostrado la presencia de iones Cu producto de la lixiviación del metal durante los procesos catalíticos [Liu et al., 2024], por lo cual es fundamental llevar a cabo mediante un análisis espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) la cuantificación de la pérdida de cobre tras cada ciclo de reúso.

OPTIMIZACIÓN DE LA MEZCLA DE OXIDANTES

Dada la eficiencia del sistema catalítico tanto con el H_2O_2 como con el $Na_2S_2O_8$ y la sinergia de estos en los ensayos hecho con muestras reales de la industria textil, se plantea la realización de un diseño experimental que haga uso de la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) que permita determinar las proporciones estequiométricas que favorezcan la máxima degradación de colorantes.

CARACTERIZACIÓN DEL FF/CUO POST-REACCIÓN

Debido al estrés oxidativo y mecánico del que pueden ser víctimas las fibras de fique debido a la presencia de especies radicalarias y las condiciones de agitación requeridas para la formación del sistema catalítico, se propone un análisis de SEM y FTIR para determinar las condiciones de las fibras fique tras cada ciclo. Adicionalmente, correlacionar el desgaste de las fibras de fique con la lixiviación de las NPs de Cu.

ANÁLISIS DE FITOTOXICIDAD DE LAS AGUAS TRATADAS

La presencia de NPs de Cu en el ambiente ha demostrado causar daño oxidativo, ruptura de estructuras celulares por peroxidación lipídica, formación de subproductos orgánicos, entre otros efectos asociados a la presencia de especies reactivas de oxígeno inducidas por dichas NPs; pudiendo representar afectaciones al ser humano y/o el medio ambiente [Dwivedi et al., 2025]. Es por lo anterior, que se incita al estudio de las aguas residuales con el fin de garantizar la seguridad del vertido posterior a su tratamiento con el bionanocomposito.

ESCALAMIENTO DEL SISTEMA CATALÍTICO

En relación con la eficiencia catalítica evidenciada en el presente trabajo, se propone la escalación del proceso mediante el diseño de un reactor de tipo continuo o discontinuo que permita acoplarse a los requerimientos específicos de la remoción de colorantes, evaluando los parámetros de flujo, tiempos de residencia y respuestas del sistema ante el aumento del volumen de aguas residuales tratadas respecto al modelo estudiado.

AMPLIACIÓN DEL ESPECTRO DE CONTAMINANTES

Los AOPs son usados para la remoción de productos altamente recalcitrantes de origen farmacéutico, pesticidas, detergentes, desinfectantes, hormonas, edulcorantes, medicamentos, entre otro tipo de contaminantes presentes en aguas residuales [Jamil, 2024], por lo que se sugiere se haga un estudio de la versatilidad del FF/CuO para la remoción de cada uno de los contaminantes antes mencionados, teniendo en cuenta los sistemas catalíticos estudiados en función del oxidante en el presente documento.

Referencias Bibliográficas

- [Ahmad et al., 2025] Ahmad, A., Kumar, P., and Singh, S. P. (2025). Recent advancements in heterogeneous cathode catalysts for in-situ hydrogen peroxide synthesis in bio-electro-fenton process and its application in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13:117109.
- [Alhanish and Ali, 2023] Alhanish, A. and Ali, G. A. M. (2023). Biodegradable polymers. *Handbook of Biodegradable Materials*, pages 263–291.
- [Aziz et al., 2023] Aziz, T., Haq, F., Farid, A., Kiran, M., Faisal, S., Ullah, A., Ullah, N., Bokhari, A., Mubashir, M., Chuah, L. F., and Show, P. L. (2023). Challenges associated with cellulose composite material: Facet engineering and prospective. *Environmental Research*, 223:115429.
- [Babu et al., 2019] Babu, A. N., Reddy, D. S., Sharma, P., Kumar, G. S., Ravindhranath, K., and Mohan, G. V. K. (2019). Removal of hazardous indigo carmine dye from waste water using treated red mud. *Materials Today: Proceedings*, 17:198–208.
- [Barbusiński, 2009] Barbusiński, K. (2009). Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S-chemia I Inzynieria Ekologiczna S.*
- [Bartolomeu et al., 2020] Bartolomeu, M., Neves, M. G. P. M. S., Faustino, M. A. F., and Almeida, A. (2020). Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. *Photochemical & Photobiological Sciences 2018 17:11*, 17(11):1573–1598.
- [Benkhaya et al., 2020] Benkhaya, S., M'rabet, S., and Harfi, A. E. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6:e03271.

- [Bokare and Choi, 2014a] Bokare, A. D. and Choi, W. (2014a). Review of iron-free fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275:121–135.
- [Bokare and Choi, 2014b] Bokare, A. D. and Choi, W. (2014b). Review of iron-free fenton-like systems for activating h₂o₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275:121–135.
- [Brillas et al., 2009] Brillas, E., Sirés, I., and Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12):6570–6631.
- [Cai et al., 2022] Cai, H., Chen, M., Li, J., Jin, Y., Ma, Y., Ma, Q., and Zhu, P. (2022). Insight into the activation of persulfate with cu₂o/visible-light: Cu(i) based photo-fenton and cu₂o surface mediated free radical mechanism. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 143:106502.
- [Chandanshive et al., 2020] Chandanshive, V., Kadam, S., Rane, N., Jeon, B. H., Jadhav, J., and Govindwar, S. (2020). In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere*, 252:126513.
- [Chen et al., 2025] Chen, J., Gao, S., Chang, F., Cui, X., Zhang, Y., Ma, Y., Shi, Y., and Hu, G. (2025). Engineering functional nanocomposites for enhanced aop-mediated microplastic mineralization: From mechanistic insights to water remediation strategies. *Coordination Chemistry Reviews*, 545:217048.
- [DANE, 2025] DANE (2025). Boletín técnico: Índice de producción industrial (ipi). marzo 2025. Boletín técnico, DANE, Bogotá D.C., Colombia.

- [Delvasto et al., 2010] Delvasto, S., Toro, E. F., Perdomo, F., and de Gutiérrez, R. M. (2010). An appropriate vacuum technology for manufacture of corrugated fique fiber reinforced cementitious sheets. *Construction and Building Materials*, 24:187–192.
- [Ding et al., 2025] Ding, M., Zhou, H., Ge, M., Jiang, Z., Xu, H., Jia, X., Gao, E., Mallya, D., and Gao, L. (2025). Mxene-based catalysts for water purification in the persulfate-based fenton-like system. *Journal of Water Process Engineering*, 77:108291.
- [Dwivedi et al., 2025] Dwivedi, A., Ratnakar, A., Jaiswal, N., Kumari, N., and Pandey, A. K. (2025). The phytotoxic response of copper oxide nanoparticles on aquatic flora: internalization, risk, and defence strategies. *Results in Engineering*, 28:107657.
- [Díaz Fonseca et al., 2016] Díaz Fonseca, O. D., Lizarazo Ariza, J. A., and Torres Ortega, J. A. (2016). Determinación de la huella hídrica del algodón. *Publicaciones e Investigación*, 10:39–46.
- [EPA,] EPA. *Basics of Green Chemistry — US EPA*. United States Environmental Protection Agency (EPA).
- [Ezugbe and Rathilal, 2020] Ezugbe, E. O. and Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes 2020, Vol. 10, Page 89*, 10:89.
- [Faber, 1979] Faber, M. D. (1979). Microbial degradation of recalcitrant compounds and synthetic aromatic polymers. *Enzyme and Microbial Technology*, 1:226–232.
- [Garg et al., 2022a] Garg, A., Gautamb, P., and Salunkeb, D. (2022a). Advanced treatment technologies for industrial wastewater. *Environmental Science and Engineering*, pages 25–44.

- [Garg et al., 2022b] Garg, A., Gautamb, P., and Salunkeb, D. (2022b). Industrial wastewater: Characteristics, treatment techniques and reclamation of water. *Environmental Science and Engineering*, pages 1–23.
- [Gautam et al., 2022] Gautam, P., Popat, A., and Lokhandwala, S. (2022). Advances & trends in advance oxidation processes and their applications. *Environmental Science and Engineering*, pages 45–69.
- [Gooch, 2011] Gooch, J. W. (2011). Biological oxygen demand (bod). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, pages 878–878.
- [Gürses et al., 2021] Gürses, A., Güneş, K., and Şahin, E. (2021). Removal of dyes and pigments from industrial effluents. *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, pages 135–187.
- [Herbst and Hunger, 2004] Herbst, W. and Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*. Wiley.
- [Hevira et al., 2020] Hevira, L., Zilfa, Rahmayeni, Ighalo, J. O., and Zein, R. (2020). Biosorption of indigo carmine from aqueous solution by terminalia catappa shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8:104290.
- [Honarmandrad et al., 2023] Honarmandrad, Z., Sun, X., Wang, Z., Naushad, M., and Boczkaj, G. (2023). Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (aops) for antibiotics degradation – a review. *Water Resources and Industry*, 29:100194.

- [Ibrahim, 2025] Ibrahim, A. A. (2025). Microwave-assisted biogenic synthesis of pure copper oxide nanoparticles by lepidium sativum l. leaves extract: Characterization and evaluation of antibacterial activity. *Journal of Biotechnology*, 406:82–90.
- [Ismael, 2023] Ismael, M. K. (2023). Sustainable biopolymers. *Handbook of Biodegradable Materials*, pages 319–349.
- [Ismail and Sakai, 2022] Ismail, G. A. and Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (aops) for textile color removal. *Chemosphere*, 291:132906.
- [Jamil, 2024] Jamil, T. (2024). Role of advance oxidation processes (aops) in textile wastewater treatment: A critical review. *Desalination and Water Treatment*, 318:100387.
- [Jana Deckers, 2023] Jana Deckers, Saskia Manshoven, L. F. M. (2023). Etc/ce report 2023/5 the role of bio-based textile fibres in a circular and sustainable textiles system.
- [Kausar et al., 2023] Kausar, A., Zohra, S. T., Ijaz, S., Iqbal, M., Iqbal, J., Bibi, I., Nouren, S., Messaoudi, N. E., and Nazir, A. (2023). Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 224:1337–1355.
- [Kavitha and Palanivelu, 2004] Kavitha, V. and Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in fenton and photo-fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55:1235–1243.
- [Kuan et al., 2015] Kuan, C. C., Chang, S. Y., and Schroeder, S. L. (2015). Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Homogeneous or heterogeneous? *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54:8122–8129.

[Kuball et al., 2017] Kuball, H. G., Höfer, T., and Kiese-walter, S. (2017). Chiroptical spectroscopy, general theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 217–231.

[Kujawska et al., 2022] Kujawska, A., Kiełkowska, U., Atisha, A., Yanful, E., and Kujawski, W. (2022). Comparative analysis of separation methods used for the elimination of pharmaceuticals and personal care products (ppcps) from water – a critical review. *Separation and Purification Technology*, 290:120797.

[Li et al., 2021] Li, R., Speed, D., Siriwardena, D., Fernando, S., Thagard, S. M., and Hol- sen, T. M. (2021). Comparison of hydrogen peroxide-based advanced oxidation processes for the treatment of azole-containing industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 425:131785.

[Li et al., 2023] Li, Y., Yao, B., Chen, Y., Zhou, Y., and Duan, X. (2023). Metal-organic frame- works (mofs) as efficient catalysts for electro-fenton (ef) reactions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, page 142287.

[Liu et al., 2024] Liu, H., Wang, T., Liu, S., Zhou, X., Zhang, L., Sun, Y., Hu, Y., Sharouri, M., Zhang, Y., Teng, Z., Zhang, X., Wang, G., and Wang, C. (2024). Efficient water disinfection against antibiotic-resistant bacteria by visible-light heterogeneous photo-fenton-like process with atomically dispersed cu on graphitic carbon nitride as the catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 498:155359.

[Mahanta et al., 2012] Mahanta, N., Leong, W. Y., and Valiyaveetil, S. (2012). Isolation and characterization of cellulose-based nanofibers for nanoparticle extraction from an aqueous environ- ment. *J. Mater. Chem.*, 22:1985–1993.

- [Miao et al., 2024] Miao, J., Jiang, Y., Wang, X., Li, X., Zhu, Y., Shao, Z., and Long, M. (2024). Correlating active sites and oxidative species in single-atom catalyzed fenton-like reactions. *Chemical Science*, 15:11699–11718.
- [Mohamed et al., 2014] Mohamed, R. M., Harraz, F. A., and Shawky, A. (2014). CuO nanobelts synthesized by a template-free hydrothermal approach with optical and magnetic characteristics. *Ceramics International*, 40:2127–2133.
- [Murray and Parsons, 2004] Murray, C. A. and Parsons, S. A. (2004). Advanced oxidation processes: flowsheet options for bulk natural organic matter removal. *Water Supply*, 4:113–119.
- [Méndez, 2020] Méndez, J. (2020). Los retos del acceso a agua potable y saneamiento básico de las zonas rurales en Colombia. *Revista de Ingeniería*, pages 28–37.
- [Navacerrada et al., 2014] Navacerrada, M. A., Díaz, C., and Fernández, P. (2014). Characterization of a material based on short natural fique fibers. *BioResources*, 9:3480–3496.
- [NIH, 2019] NIH (2019). Collection development guidelines of the national library of medicine.
- [Oladipo, 2026] Oladipo, A. A. (2026). Spinel ferrite-based advanced oxidation processes for recalcitrant and emerging contaminants: Mechanistic insights, structure–property relationships, and hybrid AOP strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 14:122234.
- [Orts et al., 2019] Orts, F., del Río, A. I., Molina, J., Bonastre, J., and Cases, F. (2019). Study of the reuse of industrial wastewater after electrochemical treatment of textile effluents without external addition of chloride. *International Journal of Electrochemical Science*, 14:1733–1750.

- [Ovalle-Serrano et al., 2018a] Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., and Combariza, M. Y. (2018a). Exploring the composition of raw and delignified colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25:151–165.
- [Ovalle-Serrano et al., 2018b] Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., and Combariza, M. Y. (2018b). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from colombian fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189:169–177.
- [Palanivel et al., 2022] Palanivel, B., Hossain, M. S., Reddy, I. N., E, M. A., Al-Enizi, A. M., Ubaidullah, M., Macadangdang, R. R., and Shim, J. (2022). Chemical oxidants (h₂o₂ and per-sulfate) activated photo-fenton like degradation reaction using sol-gel derived g-c₃n₄/znco₂o₄ nanocomposite. *Diamond and Related Materials*, 130:109413.
- [Prasad and Rao, 2010] Prasad, A. A. and Rao, K. B. (2010). Physico chemical characterization of textile effluent and screening for dye decolorizing bacteria. *Global journal of biotechnology and biochemistry*, 5(2):55–62.
- [PubChem, 2023] PubChem (2023). National center for biotechnology information. *PubChem Compound Summary for CID 2723854, Indigo carmine*.
- [Qi et al., 2023] Qi, J., Jiang, G., Wan, Y., Liu, J., and Pi, F. (2023). Nanomaterials-modulated fenton reactions: Strategies, chemodynamic therapy and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 466:142960.
- [Qiao et al., 2020] Qiao, Q., Li, X., and Huang, L. (2020). Crystalline cellulose under pyrolysis conditions: The structure-property evolution via reactive molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65:360–372.

- [Ramos et al., 2023] Ramos, B., Ferreira, L. B., Palharim, P. H., Metolina, P., de Araújo Gusmão, C., and Teixeira, A. C. S. C. (2023). A continuous photo-fenton-like process using persulfate salts for the degradation of acetaminophen under solar irradiation at circumneutral pH. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14:100473.
- [Rashmi et al., 2024] Rashmi, N., Salmataj, S. A., Kumar, P. S., and Bhat, P. (2024). Exploring chemically and physically modified plant-based fiber biomass for biosorption in wastewater treatment: A concise review. *Journal of Water Process Engineering*, 67:106245.
- [Ravelo-Nieto et al., 2023] Ravelo-Nieto, E., Ovalle-Serrano, S. A., Gutiérrez-Pineda, E. A., Blanco-Tirado, C., and Combariza, M. Y. (2023). Textile wastewater depuration using a green cellulose based Fe_3O_4 bionanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11:109516.
- [Sahu and Poler, 2024a] Sahu, A. and Poler, J. C. (2024a). Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater: Benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12:113754.
- [Sahu and Poler, 2024b] Sahu, A. and Poler, J. C. (2024b). Removal and degradation of dyes from textile industry wastewater: Benchmarking recent advancements, toxicity assessment and cost analysis of treatment processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12:113754.
- [Saravanan et al., 2022] Saravanan, A., Thamarai, P., Kumar, P. S., and Rangasamy, G. (2022). Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 308:136368.

- [Savini et al., 2023] Savini, M., di Candia, N. S., and Khalil, C. A. (2023). The FAO methodology to measure progress towards the achievement of SDG targets and goals.
- [Scaria and Nidheesh, 2022] Scaria, J. and Nidheesh, P. V. (2022). Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36:100830.
- [Sharma et al., 2017] Sharma, K., Dalai, A. K., and Vyas, R. K. (2017). Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters. *Reviews in Chemical Engineering*, 34:107–134.
- [Sirés and Brillas, 2018] Sirés, I. and Brillas, E. (2018). Electro-Fenton process: fundamentals and reactivity. *Handbook of Environmental Chemistry*, 61:1–28.
- [Sirés et al., 2005] Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., I. luís Cabot, P., Centellas, F., Arias, C., and Brillas, E. (2005). Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(1):D1.
- [Soyinka et al., 2026] Soyinka, O. O., Evbuomwan, I. O., Abodunrin, T. O., and Adekoya, J. A. (2026). Biochemical health implications of textile dyes: a multidisciplinary perspective. *Results in Chemistry*, 22:103130.
- [Taoufik et al., 2022] Taoufik, N., Sadiq, M., Abdennouri, M., Qourzal, S., Khataee, A., Sillanpää, M., and Barka, N. (2022). Recent advances in the synthesis and environmental catalytic applications of layered double hydroxides-based materials for degradation of emerging pollutants through advanced oxidation processes. *Materials Research Bulletin*, 154:111924.

[Thompsen, 2022] Thompsen, I. J. (2022). Textile industry responsible for 20 % of global water pollution.

[Triviño-Pineda and Ramírez, 2023a] Triviño-Pineda, J. S. and Ramírez, J. E. S. (2023a). Wastewater treatment systems in colombia: A systematic review of advanced oxidation processes for the removal of microbial agents. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8:100470.

[Triviño-Pineda and Ramírez, 2023b] Triviño-Pineda, J. S. and Ramírez, J. E. S. (2023b). Wastewater treatment systems in colombia: A systematic review of advanced oxidation processes for the removal of microbial agents. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8:100470.

[UN-Water, 2023a] UN-Water (2023a). Partnerships and cooperation for water and the environment.

[UN-Water, 2023b] UN-Water (2023b). Partnerships and cooperation for water, industry and energy.

[UNEP, 2023] UNEP (2023). Why does water matter?

[Wacławek et al., 2017] Wacławek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., Černík, M., and Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330:44–62.

[Wang and Wang, 2018] Wang, J. and Wang, S. (2018). Activation of persulfate (ps) and peroxy-monosulfate (pms) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334:1502–1517.

- [Wang et al., 2022] Wang, L., Li, B., Dionysiou, D., Chen, B., Yang, J., and Li, J. (2022). Overlooked formation of H_2O_2 during the hydroxyl radical-scavenging process when using alcohols as scavengers. *Environmental Science and Technology*, 56:3386–3396.
- [Wang et al., 2023] Wang, L., Tang, C., Huang, P., Hu, X., and Sun, Z. (2023). Efficient degradation of ceftazidime in heterogeneous electro-fenton process with Fe/Cu bimetal MOF-derived nitrogen-doped cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 945:169263.
- [Water, 2023] Water, U. (2023). Progress on wastewater treatment (SDG target 6.3).
- [Wen et al., 2022] Wen, Y., Huang, C. H., Ashley, D. C., Meyerstein, D., Dionysiou, D. D., Sharma, V. K., and Ma, X. (2022). Visible light-induced catalyst-free activation of peroxydisulfate: Pollutant-dependent production of reactive species. *Environmental Science and Technology*, 56:2626–2636.
- [Wu et al., 2023] Wu, Y., Fang, R., Li, H., Li, J., Zhao, D., Chang, N. N., Sun, H., and Shi, J. (2023). Synergistic effect of ferrous ion-activated hydrogen peroxide and persulfate on the degradation of phthalates in aquatic environments by non-target analysis. *Chemical Engineering Journal*, 451.
- [Xie et al., 2022] Xie, D. H., Guo, P. C., Zhong, K. Q., and Sheng, G. P. (2022). Highly dispersed Co/Fe bimetal in carbonaceous cages as heterogeneous Fenton nanocatalysts for enhanced sulfamethoxazole degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 319:121923.
- [Yang et al., 2010] Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., and Niu, R. (2010). Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and

anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179:552–558.

[Zhou et al., 2022] Zhou, Y., Yu, M., Zhang, Q., Sun, X., and Niu, J. (2022). Regulating electron distribution of fe/ni-n4p2 single sites for efficient photo-fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 440:129724.

[Zhu et al., 2022] Zhu, D., Peng, X., and Xiao, P. (2022). Indigo carmine: A base and neutral electrolyte-mediated photoinitiator for 3d printing in high fidelity. *Additive Manufacturing*, 59:103154.

[Šajin, 2019] Šajin, N. (2019). *Environmental impact of the textile and clothing industry, What consumers need to know*. Think Tank, European Parliament.