

**SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE
SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA
2012**

**SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE
SOBRE FIBRAS DE FIQUE**

SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO

Proyecto de grado presentado para optar por el título de Químico

Directora

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ
Química, Ph. D. Escuela de Química.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA
2012

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
2. JUSTIFICACIÓN	24
3. OBJETIVOS	26
3.1 OBJETIVO GENERAL	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MARCO TEÓRICO	27
4.1 PLATA Y COBRE	27
4.2 FIQUE	27
4.3 NANOPARTÍCULAS Y BIONANOCOMPOSITOS	31
4.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	32

4.5 MÉTODOS INSTRUMENTALES	33
4.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido.	33
4.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.	34
4.5.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR).	35
5. DISEÑO METODOLÓGICO	36
5.1 MATERIALES Y REACTIVOS	37
5.2 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE	37
5.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	37
5.3.1 Síntesis usando borohidruro de sodio como agente reductor.	37
5.3.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata.	37
5.3.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre.	38
5.3.2 Síntesis usando el jugo de fique como agente reductor.	39
5.3.2.1 Determinación de la capacidad reductora del jugo de fique.	39
5.3.2.1.1 Pruebas Preliminares.	39
5.3.2.1.1.1 Prueba de Fehling.	39

5.3.2.1.1.2 Prueba de Tollens.	40
5.3.2.1.1.3 Prueba de Barfoed.	40
5.3.2.1.2 Método del fenol – ácido sulfúrico.	40
5.3.2.1.3 Reflectancia total atenuada (ATR).	42
5.3.2.2 Síntesis de nanopartículas de plata.	42
5.3.2.3 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre.	42
5.4 CARACTERIZACIÓN	43
5.5 PRUEBAS DE TRACCIÓN SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE	43
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE	45
6.2 SÍNTESIS DE BIONANOCOMPOSITOS Y CARACTERIZACIÓN	46
6.2.1 Síntesis usando borohidruro de sodio como agente reductor.	46
6.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata.	46
6.2.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre.	53

6.2.2 Síntesis usando el jugo de fique como agente reductor.	58
6.2.2.1 Determinación de la capacidad reductora del jugo de fique.	58
6.2.2.1.1 Pruebas Preliminares.	58
6.2.2.1.1.1 Prueba de Fehling.	59
6.2.2.1.1.2 Prueba de Tollens.	61
6.2.2.1.1.3 Prueba de Barfoed.	61
6.2.2.1.2 Método del fenol – ácido sulfúrico.	61
6.2.2.1.3 Reflectancia total atenuada (ATR).	64
6.2.2.2 Síntesis de nanopartículas de plata.	67
6.2.2.3 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre.	71
6.3 PRUEBAS DE TRACCIÓN SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE	73
7. CONCLUSIONES	75
8. RECOMENDACIONES	77

BIBLIOGRAFÍA

78

ANEXOS

86

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Desfibrado de la hoja de fique. De izquierda a derecha: campesino realizando el proceso y residuos acumulados.	29
Figura 2. Imágenes microscópicas de las fibras de fique. De izquierda a derecha: microfibrillas helicoidales y cavidades superficiales.	30
Figura 3. Diseño metodológico usado en el desarrollo del proyecto.	36
Figura 4. Preparación de la muestra para el análisis por reflectancia difusa. De izquierda a derecha: fibras de fique limpias y portamuestra del equipo.	43
Figura 5. Fibras de fique. De izquierda a derecha: sin tratamiento y luego de la limpieza y cepillado.	45
Figura 6. Comparación de la coloración de las fibras limpias (blanco) y las fibras modificadas con nanopartículas de plata (dorado).	46
Figura 7. Síntesis de nanopartículas de plata en las fibras de fique.	47
Figura 8. Variación de tiempos en la solución metálica y reductora durante la síntesis de nanopartículas de plata: espectros de reflectancia difusa.	49

Figura 9. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando el solvente de preparación de la solución metálica. De izquierda a derecha: en agua, agua:glicerol 1:1 y glicerol.	50
Figura 10. Espectro de reflectancia difusa de las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando el solvente de preparación de la solución metálica.	51
Figura 11. FE-SEM de fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata al variar el solvente de la solución metálica. De izquierda a derecha: en agua y en agua:glicerol 1:1.	51
Figura 12. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando la concentración de la solución metálica. De izquierda a derecha: fotografía de concentraciones de 1, 3, 5, 10, 15 y 20 mM y espectro de reflectancia difusa.	52
Figura 13. Espectro de reflectancia difusa de fibras modificadas con nanopartículas de plata al variar la concentración del borohidruro de sodio.	53
Figura 14. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre: fotografías y espectros de reflectancia difusa.	54
Figura 15. Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre mediante el primer procedimiento.	55
Figura 16. FE-SEM de fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre mediante el segundo procedimiento. De izquierda a derecha: sulfato de cobre 5 mM y 20 mM.	57

Figura 17. FE-SEM de fibras modificadas con nanopartículas de óxido de cobre mediante el tercer procedimiento usando sulfato de cobre 20 mM.	58
Figura 18. De izquierda a derecha: jugo de fique recién centrifugado y comparación entre jugo de fique normal (izquierda) y centrifugado (derecha).	59
Figura 19. Resultados de ensayos preliminares. De izquierda a derecha: prueba de Fehling, prueba de Tollens y prueba de Barfoed.	59
Figura 20. Reacción durante la prueba de Fehling.	60
Figura 21. Equilibrio entre la forma cerrada y abierta de la α -D-glucosa.	60
Figura 22. Reacción durante la prueba de Tollens.	61
Figura 23. Gráfico de la curva de calibración para la determinación cuantitativa de azúcares reductores.	63
Figura 24. Espectro de ATR del jugo de fique centrifugado comparado con los espectros de la glucosa, fructosa y sacarosa al 3%.	64
Figura 25. Síntesis de nanopartículas de plata usando soluciones de azúcares como agentes reductores.	68
Figura 26. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando el jugo de fique normal y centrifugado como agentes reductores. De izquierda a derecha: fotografía de las fibras y espectro de reflectancia difusa.	70

Figura 27. FE-SEM de nanopartículas de fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando el jugo de fique sin centrifugar como agente reductor. 71

Figura 28. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre usando el jugo de fique normal y centrifugado como agente reductor. De izquierda a derecha: fotografía de las fibras y espectro de reflectancia difusa. 72

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de la hoja de fique.	28
Tabla 2. Composición de la fibra de fique.	30
Tabla 3. Resultados obtenidos al agregar primero fenol y luego ácido sulfúrico.	62
Tabla 4. Resultados obtenidos al agregar primero ácido sulfúrico y después fenol.	62
Tabla 5. Concentración de azúcares reductores en el jugo de fique centrifugado.	63
Tabla 6. Cantidad de glucosa, fructosa y sacarosa presente en el jugo de fique centrifugado, mediante ATR.	65
Tabla 7. Longitudes de onda de los mínimos del porcentaje de reflectancia para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata provenientes de diferentes agentes reductores.	70
Tabla 8. Longitudes de onda de los mínimos del porcentaje de reflectancia para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre provenientes de diferentes agentes reductores.	73

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Materiales, reactivos y equipos.	86
Anexo B. Pruebas mecánicas.	87

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE SOBRE FIBRAS DE FIQUE.*

AUTOR: SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO**

PALABRAS CLAVE: NANOPARTÍCULAS, FIBRAS DE FIQUE, BIONANOCOMPOSITOS, PLATA, ÓXIDO DE COBRE, SÍNTESIS VERDE.

En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique. Se inició con la síntesis de las nanopartículas de los dos metales usando un agente reductor sintético (borohidruro de sodio), para el cual se determinaron las condiciones óptimas de síntesis.

A continuación se llevo a cabo la síntesis de nanopartículas de plata usando soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa con el fin de comprobar su capacidad reductora. Seguido se determinó la concentración de estos azúcares en el jugo de fique mediante un método colorimétrico y por reflectancia total atenuada. Posteriormente se utilizó el jugo de fique como agente reductor en la síntesis de nanopartículas de plata y óxido de cobre y se determinaron las condiciones óptimas de síntesis.

Las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron, en cuanto a cantidad y tamaño, usando espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, corroborando esta información mediante microscopia electrónica de barrido por emisión de campo, adicionándole esta técnica una vista a la forma de las nanopartículas y su dispersión sobre las fibras de fique.

Finalmente se compararon las características de las nanopartículas obtenidas al usar un agente reductor sintético y al usar el jugo de fique como agente reductor. Los resultados demostraron que el jugo de fique es un efectivo agente reductor durante la síntesis de nanopartículas de plata y óxido de cobre.

* Proyecto de grado

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

ABSTRACT

TITLE: GREEN SYNTHESIS OF SILVER AND COPPER OXIDE NANOPARTICLES ON FIQUE FIBERS*

AUTHOR: SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO**

KEY WORDS: NANOPARTICLES, FIQUE FIBERS, BIONANOCOMPOSITES, SILVER, COPPER OXIDE, GREEN SYNTHESIS.

In this investigation silver and copper oxide nanoparticles were synthesized on the surface of natural fique fibers. It started with the synthesis of nanoparticles of the two metals using a synthetic reducing agent (sodium borohydride) for which the optimal conditions of synthesis were determined.

The synthesis of silver nanoparticles was carried out using solutions of glucose, fructose and sucrose in order to check their reducing capacity. Then the concentration of these sugars in the fique juice was determined by a colorimetric method and a spectroscopic method: attenuated total reflectance. Later the fique juice was used as reducing agent in the synthesis of silver and copper oxide nanoparticles and the optimal conditions of synthesis were determined.

Synthesized nanoparticles were characterized in terms of amount and size using UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), corroborating this information by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), by adding this technique a view of the shape of the nanoparticles and their dispersion on fique fibers.

Finally features of achieved nanoparticles using a synthetic reducing agent and natural reducing agents: sugar and the fique juice, were compared. The results showed that fique juice is an effective reducing agent in the synthesis of silver and copper oxide nanoparticles.

* Degree Project.

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

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe gran interés en el desarrollo de fibras modificadas con nanomateriales y su aplicación en medicina, textiles, productos cosméticos, recubrimientos protectores, entre otros. Las fibras naturales de celulosa son atractivas por sus características de biodegradabilidad, biocompatibilidad y bajo costo, además de su resistencia, flexibilidad y durabilidad.

En Colombia las fibras de fique, que tradicionalmente se empleaban en la fabricación de empaques, están siendo desplazadas por materiales sintéticos más económicos. En Santander más de seis mil familias que derivan su sustento de la producción de fibras de fique, sufren actualmente de las consecuencias de la disminución en su consumo, por lo que es necesario fortalecer la cadena productiva del fique estableciendo alternativas que den valor agregado a las fibras.

Durante el proceso de beneficio de la planta de fique no sólo se producen fibras sino también bagazo, estopa y jugo. El bagazo y la estopa poseen propiedades especiales para la producción de pulpa de papel, materiales para la construcción y biomantos. Sin embargo, los jugos de fique, a pesar de poseer compuestos de gran interés para la industria farmacéutica, son una mezcla compleja que ha dificultado el desarrollo de un método industrial eficiente para su extracción y en la actualidad se consideran como un desecho que se arroja a las fuentes de agua causando un impacto ambiental negativo.

Las nanopartículas (NPs) se destacan en general por presentar características muy interesantes de coloración, reactividad química, absorción de radiación y gran relación superficie/volumen. Las NPs de metales nobles, como la plata y el cobre, presentan adicionalmente propiedades antibacteriales que se conocen y usan desde la antigüedad.

En este trabajo se demuestra que es posible modificar superficialmente, con nanopartículas de plata y óxido de cobre (NPs de Ag y CuO), las fibras de fique para producir materiales nanocompuestos “*nanocomposites*”. Los procesos de síntesis de nanopartículas involucran casi siempre un agente reductor, que normalmente es sintético. En este trabajo se demuestra que el agente reductor tradicional puede remplazarse por el jugo de fique, porque contiene un alto contenido de azúcares reductores, principalmente glucosa y fructosa, que permiten la reducción de iones metálicos.

La modificación superficial de las fibras de fique con NPs de Ag y CuO les confiere resistencia mecánica y actividad antibacterial. Estas propiedades dan un valor agregado a la fibra y posibilitan potencialmente el desarrollo de nuevas aplicaciones como filtros de agua y empaques antibacteriales, entre otros.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante la conquista, infinidad de recursos naturales fueron llevados a Europa desde las colonias americanas: las fibras naturales son un buen ejemplo. Antes de la llegada de los europeos, la mayor parte de la tecnología existente en el nuevo mundo estaba basada en el aprovechamiento de las propiedades mecánicas (resistencia y flexibilidad) de fibras naturales específicamente desarrolladas, a través de lo que se conoce como los primeros procesos biotecnológicos, por los nativos americanos [1].

En la actualidad nuevas políticas ambientales y regulaciones a nivel mundial, promueven el uso de materias primas biodegradables que reduzcan la utilización de combustibles fósiles. Las fibras naturales, como consecuencia, son tema de actualidad y gran interés a todo nivel. Industrialmente las fibras naturales son atractivas debido a su bajo impacto ambiental, biodegradabilidad, bajo costo, propiedades aislantes (térmicas y acústicas) y mecánicas (flexibilidad y resistencia a la tensión) [2].

Las fibras de fique pertenecen, junto con el sisal y el henequén, al grupo de fibras resistentes o “duras”. Se extraen de las hojas de plantas pertenecientes a la especie *Frucraea spp.* Este grupo de plantas, monocotiledóneas de tipo xerofítico, son oriundas de la región andina de Colombia, de donde se difundieron a gran parte del territorio suramericano. Las fibras obtenidas de esta planta se consideran como las fibras naturales colombianas por excelencia, ya que tradicionalmente se han utilizado para elaborar sogas, textiles y empaques. En el país se cultivan varias especies de esta planta: la Tunosa Común, la Uña de Águila y el Bordo de Oro, entre otras. Los departamentos de Santander, Cauca, Nariño, Antioquia y Boyacá representan el 99% de la superficie cosechada en fique, estimada en más de 23000 hectáreas [3,4].

Se estima que en el país aproximadamente setenta mil familias derivan su sustento directamente del fique. Este grupo de personas se ubican en zonas marginales y conforman uno de los grupos agrícolas más deprimidos. En la actualidad en Colombia, y contrariando las tendencias mundiales sobre la utilización de materiales biodegradables, las fibras sintéticas derivadas del propileno y poliestireno han desplazado el uso de las fibras naturales de fique en la fabricación de sogas, cordeles y empaques. Por esta razón, la cadena agroindustrial del fique se ha visto dramáticamente afectada. Por ejemplo, en 1975 se producían en el país 50000 toneladas anuales de cabuya (a partir de fique) las cuales se redujeron dramáticamente a 24000 toneladas en el 2002, esto equivale a una disminución anual cercana a 1000 toneladas en la producción de fibras de fique [3,4].

Santander y Nariño, dos de los principales departamentos productores de fique, aportan aproximadamente el 50% de la producción nacional de la fibra que se usa en su mayoría para la producción de empaques para productos agrícolas, entre ellos el café de exportación [5]. Debido a la importancia del fique para el Departamento de Santander, se han desarrollado algunas actividades encaminadas a fortalecer la cadena productiva del fique en la región. Entre ellas se encuentra el Convenio de Producción más Limpia, en el que se incluyen fórmulas para el manejo de la contaminación producida por el fique en aguas superficiales, control de la erosión y protección de las áreas con las nuevas siembras. Adicionalmente, como parte del proyecto Agua Limpia se diseñó un Sistema de Tratamiento de Aguas de Lavado del Fique en el municipio de Mogotes (Santander) [3].

A pesar de lo descrito anteriormente, en Mogotes (Santander) en el año 2002, se detectó que los productores pertenecen a comunidades pobres con necesidades extremas en alimentos y medios de producción. La desnutrición en los niños y las

enfermedades por el consumo de aguas sin tratar o contaminadas son comunes [3].

Durante el proceso productivo del fique no sólo se generan fibras, sino también bagazo, estopa y jugo. Debido a que no tienen aún una aplicación específica, los jugos de fique se arrojan a las fuentes de agua causando graves consecuencias ambientales. La contaminación de fuentes hídricas está asociada con los altos contenidos de azúcares, sólidos, tensoactivos y materia orgánica presentes en el jugo de fique. Al aumentar la carga orgánica, y consecuentemente la demanda química y biológica de oxígeno en los ríos, se causa anoxia en las aguas y se compromete la supervivencia de los seres vivos que habitan en los ecosistemas acuáticos. Además, es también posible que los azúcares provenientes del jugo sufran procesos de fermentación produciendo ácidos orgánicos que causan la acidificación del agua. Otros componentes minoritarios del jugo, como las sapogeninas, son extremadamente tóxicos para los peces y los organismos acuáticos. En algunos estudios se ha demostrado que la toxicidad del jugo de fique es similar a la de fungicidas y herbicidas sintéticos, por lo que aún en muy bajas concentraciones puede causar la muerte a gran parte de organismos [3].

Como se puede concluir de los argumentos expuestos anteriormente, existe un nicho de oportunidad para el uso de las fibras de fique. En primer lugar existe una necesidad de desarrollo derivada de la pérdida de competitividad de las fibras de fique en mercados regionales y nacionales.

Las causas del problema son: el reemplazo de las fibras naturales por fibras sintéticas debido a su menor costo y la falta de innovación y desarrollo tecnológicos que permitan darles nuevas aplicaciones a las fibras naturales.

Con base en las anteriores premisas, este proyecto se propuso explorar los siguientes temas:

- Modificar la estructura superficial de las fibras de fique mediante la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata y óxido de cobre.
- Obtener materiales compuestos “inteligentes”, con aplicaciones específicas, a través de la modificación superficial de las fibras de fique.
- Utilizar el jugo de fique, residuo del proceso de beneficio, como agente reductor natural para el proceso de síntesis de nanopartículas y compararlo con agentes reductores tradicionales.

La realización de estos propósitos fue posible debido a recientes avances en los procesos de modificación de fibras textiles, que permiten la síntesis de nanopartículas en su superficie.

2. JUSTIFICACIÓN

Este proyecto es de gran interés ya que implica el desarrollo de una aplicación tecnológica que impacta directamente la cadena productiva del fique, localizada principalmente en los Departamentos de Santander, Nariño y Boyacá [4].

Para impulsar el proceso productivo del fique en Colombia, es necesario dar mayor valor agregado a las fibras. El incremento del valor se puede lograr mediante el desarrollo de nuevas aplicaciones, basadas en tecnologías de punta, para producir fibras “inteligentes” con propiedades mejoradas que puedan competir exitosamente en mercados globalizados. La producción de materiales nanocompuestos es un área candente, no sólo en términos de investigación sino también de aplicaciones reales para la producción de textiles (naturales y sintéticos) con propiedades hidrofóbicas, hidrofílicas, antiarrugas, antimanchas, de filtración de radiación, etc.

Por otra parte existe en la actualidad un interés creciente de los países desarrollados por el uso de los recursos naturales renovables y su aplicación en productos de etiqueta verde. El uso y aprovechamiento de todo tipo de fibras naturales se encuentra en pleno florecimiento en países como Estados Unidos, Canadá, Brasil y Alemania, en donde la producción y uso de materiales reforzados con fibras naturales es común en la industria automotriz, en manufactura, en construcción, en fabricación de empaques e incluso en la industria aeroespacial. La ventaja del uso de fibras naturales de celulosa, como las de fique, radica en sus características de biodegradabilidad, biocompatibilidad y bajo costo, además de su resistencia, flexibilidad y durabilidad [3].

Al unir la investigación en nanopartículas y su aplicación en la beneficiación de materiales, en este caso adicionándole a las fibras de fique propiedades

antibacteriales, se podría aumentar la competitividad de este material en el mercado con nuevos usos.

Resulta atractivo desde el punto de vista de aprovechamiento de los subproductos del procesamiento del fique, la utilización del jugo producido durante la extracción de las fibras como agente reductor para la modificación superficial de las fibras de fique con nanopartículas de plata y óxido de cobre. De otra manera, estos jugos si no se usan son arrojados directamente a los cuerpos de agua generando una alta contaminación.

Otra de las ventajas de la ejecución de este proyecto es que el fique es una planta originaria de nuestro país y corresponde a uno de los activos de nuestra biodiversidad.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Utilizar el jugo de fique como efectivo agente reductor en lugar del borohidruro de sodio durante la síntesis de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre la superficie de las fibras de fique utilizando un agente reductor sintético y establecer condiciones experimentales óptimas.

Determinar la capacidad reductora del jugo de fique mediante técnicas analíticas.

Realizar la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre la superficie de las fibras de fique utilizando como agente reductor el jugo de fique y establecer condiciones experimentales óptimas.

Comprobar la presencia de las nanopartículas de plata y óxido de cobre depositadas sobre la superficie de las fibras de fique y realizar su caracterización microscópica y espectroscópica.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 PLATA Y COBRE

La plata y el cobre son elementos químicos que forman parte de los metales de transición, correspondientes a los llamados metales nobles, caracterizados por tener una baja reactividad química, lo que les proporciona una apariencia de inalterabilidad. Debido a que las sustancias que contienen plata o cobre han sido conocidas desde tiempos inmemoriales como efectivos agentes antimicrobiales, los compuestos y materiales que contienen estos elementos se han usado para prevenir el ataque de microorganismos en catéteres, tejidos humanos, entre otros. A causa de la resistencia bacteriana que se ha desarrollado desde que aumentó el uso de antibióticos, es necesaria la búsqueda de un nuevo agente bactericida al que éstas no puedan sobrevivir. Por esta razón, las nanopartículas de plata y óxido de cobre despiertan un interés especial, ya que además de tener propiedades antibacteriales, poseen gran cantidad de aplicaciones y características que dependen del tamaño y la forma de las partículas [6, 7].

4.2 FIQUE

El fique es una planta originaria de la región Andina de Colombia y Venezuela, desde donde se difundió a gran parte del territorio suramericano. Las fibras obtenidas de esta planta se consideran como las fibras naturales colombianas por excelencia, ya que desde la antigüedad se han utilizado para elaborar sogas, textiles y empaques [3].

El proceso productivo del fique se divide en tres partes principales que son el cultivo, el beneficio y la manufactura e industria. A la parte del cultivo corresponden todos los factores que deben tenerse presentes a la hora de efectuar la siembra de esta planta. El proceso de beneficio incluye corte, destune,

despalme, desfibrado, fermentación y lavado, secado y empaque, etapas que se centran en la producción de las fibras de fique, donde también se generan jugo, bagazo y estopa en los porcentajes que se muestran en la Tabla 1 [3].

Tabla 1. Composición de la hoja de fique.

Componente	Porcentaje en la hoja
Fibra	5
Jugo	70
Estopa	8
Bagazo	17

En la Figura 1 se observa un campesino realizando el proceso de desfibrado, en el cual se introducen las hojas de fique a la máquina mostrada, obteniéndose las fibras de fique en la parte superior y los residuos en la parte inferior, los cuales son acumulados sobre un terreno, como se observa en la imagen, permitiéndoles filtrarse por la tierra. En las principales regiones productoras de fique del país es muy común que el lavado de la cabuya del fique después del desfibrado se efectúe en las quebradas contaminando el agua con graves consecuencias para la biodiversidad de las diferentes regiones; ello se debe a las propiedades fisicoquímicas de los jugos por cuanto estos contienen un alto contenido de azúcares, principalmente sacarosa, glucosa y fructosa, proteínas sapogénicas, esteroides y minerales que, como lo demuestra un estudio realizado por la universidad el Bosque, son extremadamente tóxicos para los peces y los organismos acuáticos [3].

El bagazo y la estopa por sus características fibrosas poseen propiedades especiales para la producción de pulpa de papel, materiales para construcción, biomantos y aislantes térmicos, entre otros [8]. Aunque el jugo de fique contiene varios compuestos de gran valor para la industria cosmética y farmacéutica, a la fecha no se ha desarrollado un método eficiente de extracción de estos

compuestos a partir de la mezcla compleja, por lo que siguen siendo arrojados a los ríos o depositados en la tierra [3].

Figura 1. Desfibrado de la hoja de fique. De izquierda a derecha: campesino realizando el proceso y residuos acumulados.



Fuente: Autor

Recientemente se ha establecido que las fibras naturales de celulosa, como el algodón, pueden ser utilizadas como “*templates*” para la síntesis *in situ* de nanopartículas. Las fibras de algodón son interesantes porque continúan siendo el material más comúnmente usado en textiles y su funcionalización permite la fabricación de fibras funcionales. A pesar de tener una estructura superficial muy heterogénea, se han desarrollado métodos con el fin de funcionalizar el algodón y facilitar su uso como matriz en la síntesis de nanopartículas [9].

Las fibras naturales son atractivas como matrices para la síntesis de nanopartículas por tres razones: la superficie de las fibras de celulosa posee una porosidad innata que facilita la adherencia o deposición de las nanopartículas; su estructura nanoporosa, con alta densidad de oxígeno, funciona como un nanoreactor para la formación y estabilización de las nanopartículas. Finalmente, es posible obtener nanopartículas aisladas y estabilizadas, sin la necesidad de recurrir a “monocapas”, necesarias para estabilizar estos materiales cuando se sintetizan en solución [10, 11]. La composición de las fibras de fique se muestra en

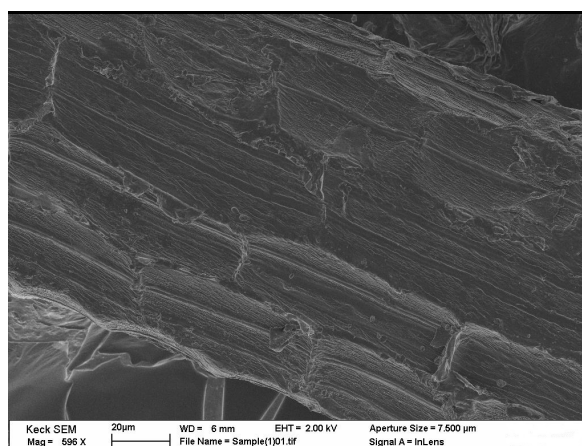
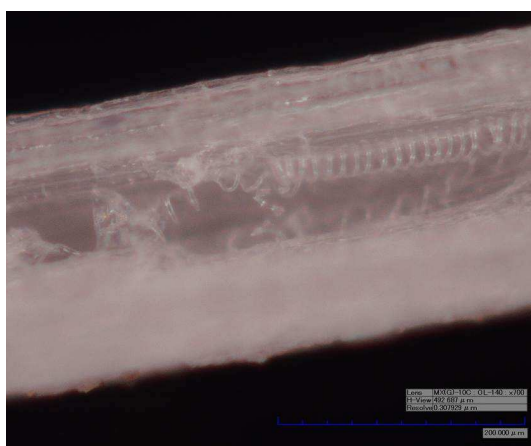
la Tabla 2, en donde se observa que la celulosa es el mayor componente de las fibras [3].

Tabla 2. Composición de la fibra de figue.

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

En la Figura 2 puede observarse en la imagen de la izquierda una microscopia de la superficie de las fibras de fique, donde se muestra una microfibrilla helicoidal, las cuales proporcionan la flexibilidad y resistencia características de las fibras naturales de celulosa. En la imagen de la derecha se observan las cavidades superficiales de las fibras, dentro de las cuales se encuentran los nanoporos que funcionarán como nanoreactores durante la síntesis de las nanopartículas.

Figura 2. Imágenes microscópicas de las fibras de fique. De izquierda a derecha: microfibrillas helicoidales y cavidades superficiales.



Los bionanocompositos fibra natural - nanopartículas, las llamadas fibras “funcionales” o “inteligentes”, tienen actualmente aplicaciones interesantes y variadas que van desde la elaboración de ropa con propiedades antibacteriales y de purificación del aire, hasta la fabricación de empaques que prolongarían la integridad, e incluso funcionarían como detectores de patógenos de los alimentos [9,12].

4.3 NANOPARTÍCULAS Y BIONANOCOMPOSITOS

En la actualidad la nanotecnología es un área científica emergente que se relaciona con el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de sus fenómenos y propiedades. “Nano” es un prefijo griego que significa “superenano” e indica una medida equivalente a 0,000000001 metros [13]. Las nanopartículas pueden definirse como clusters de átomos en un rango de tamaños de 1-100 nm. Son de gran interés debido a que al generarlas se da un cambio de las propiedades del material, ya que se incrementa el porcentaje de átomos en la superficie, por lo que poseen una elevada relación superficie/volumen [14].

Las nanopartículas de metales nobles como oro, plata, cobre, paladio, etc., despiertan gran interés debido a sus propiedades únicas de coloración, reactividad química, absorción de radiación y relación área/volumen y, en algunos de estos metales, como la plata y el cobre, se destaca su comprobada actividad antimicrobial. Actualmente con la posibilidad de sintetizar nanopartículas de estos metales sus usos se han incrementado debido a que, además de mantener sus efectos antibacteriales, las nanopartículas de plata y óxido de cobre presentan propiedades únicas, como color y reactividad, que dependen directamente de su forma y tamaño [15, 16].

La actividad antibacterial de las nanopartículas de plata y óxido de cobre ha sido muy estudiada en la última década. Todos los estudios reportados demuestran que, si bien las nanopartículas de plata presentan una actividad bactericida inigualable, las nanopartículas óxido de cobre también tienen propiedades antibacteriales remarcables. Estos estudios normalmente son realizados con una bacteria gram positiva como la *S. Aureus* y una gram negativa como la *E. Coli*, reportando la mayor actividad biocida con las bacterias gram negativa, lo cual se atribuye a la diferencia de estructuras de las paredes celulares entre los dos tipos de bacterias [17].

Al unir la investigación en nanopartículas con el uso de fibras naturales, se llega al desarrollo de un material híbrido, correspondiente a la combinación de un polímero natural, como las fibras de fique, con sólidos inorgánicos, en este caso, nanopartículas de plata y óxido de cobre, denominado bionanocomposito, el cual se caracteriza por mantener las características del polímero natural y de los sólidos inorgánicos, siendo así amigables con el medio ambiente [18].

4.4 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

En relación con la síntesis de nanopartículas existen en la actualidad muchos reportes relacionados con metodologías para la síntesis en solución, estabilización y control minucioso del tamaño de las nanopartículas [19]. Estos procesos no se mencionan con detalle en este documento, ya que el interés de este proyecto no fue la síntesis de nanomateriales en solución; la idea central de esta propuesta fue utilizar las fibras de fique como matriz sólida para la síntesis de nanopartículas.

En general el procedimiento de síntesis *in situ* de nanopartículas de metales involucra la deposición del metal sobre la superficie de las fibras, modificadas o crudas dependiendo del estado del metal, seguido por un proceso de reducción [20]. Los agentes reductores utilizados para la formación de nanopartículas son

variados e incluyen el borohidruro de sodio (NaBH_4), amoníaco (NH_3) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$), entre otros. Estos agentes reductores son contaminantes y representan un gran riesgo para el medio ambiente, por lo que el uso de agentes reductores de origen natural es muy atractivo para el proceso de síntesis “verde” de nanopartículas [21].

4.5 MÉTODOS INSTRUMENTALES

Como la mayoría de las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas dependen del tamaño y la forma de las partículas sólidas, su uso como materiales avanzados en alta tecnología o como materiales modelo en estudios fundamentales requieren partículas no aglomeradas, homogéneas en forma, con un tamaño medio controlado y una estrecha distribución del mismo, por lo que la meta de todos los métodos de preparación es la producción de nanopartículas como un sistema monodisperso y de elevada pureza. Por esta razón durante el proceso de caracterización no sólo se requiere corroborar la presencia del metal sobre la superficie de la fibra, lo cual normalmente se logra por espectroscopia de dispersión de rayos X, y/o espectroscopia UV-Vis, sino también conocer la forma y el tamaño de las nanopartículas que se sintetizan [22]. La microscopía electrónica de barrido es la técnica más utilizada para la caracterización de fibras y nanopartículas en términos de texturas, tamaño, distribución y composición.

4.5.1 Microscopía Electrónica De Barrido. La microscopia electrónica de barrido (SEM) produce imágenes con electrones, con radiaciones emitidas o reflejadas por el espécimen del mismo lado que recibe el haz electrónico, de manera que generalmente se observa una superficie de un objeto opaco al haz, lo que lo hace comparables al microscopio de luz. Este microscopio utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y

con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Más específicamente, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) usa un cátodo de emisión por campo que provee el rayo de electrones, que en comparación con el del equipo SEM, es mucho más delgado y posee alta energía, con lo cual se aumenta la resolución y se minimiza la carga adquirida por la muestra. FE-SEM produce imágenes más claras y menos distorsionadas, llegando a lograr una resolución espacial menor a 1 o 0.5 nm. Se considera que es de 3 a 6 veces mejor que el convencional SEM [23-25].

4.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis. La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de espectroscopia de absorción que se basa en la absorción de radiación entre 160 nm y 780 nm por una molécula, ocasionando la transición de un electrón de un estado basal, a un estado excitado. Este tipo de análisis tiene amplia aplicación en la determinación cuantitativa de especies orgánicas e inorgánicas. Sin embargo, la mayor aplicación es la determinación de moléculas que contienen átomos de metales de transición.

En la reflectancia difusa el haz no atraviesa un vidrio y llega directamente a la muestra como en la espectroscopia convencional, ya que la reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un material finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones.

Actualmente en la literatura pueden encontrarse los valores de longitud de onda de absorción característicos de nanopartículas de metales de transición, por lo que esta técnica resulta útil en la identificación de las nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique, proveyendo información acerca de la cantidad y del tamaño de las nanopartículas formadas [26].

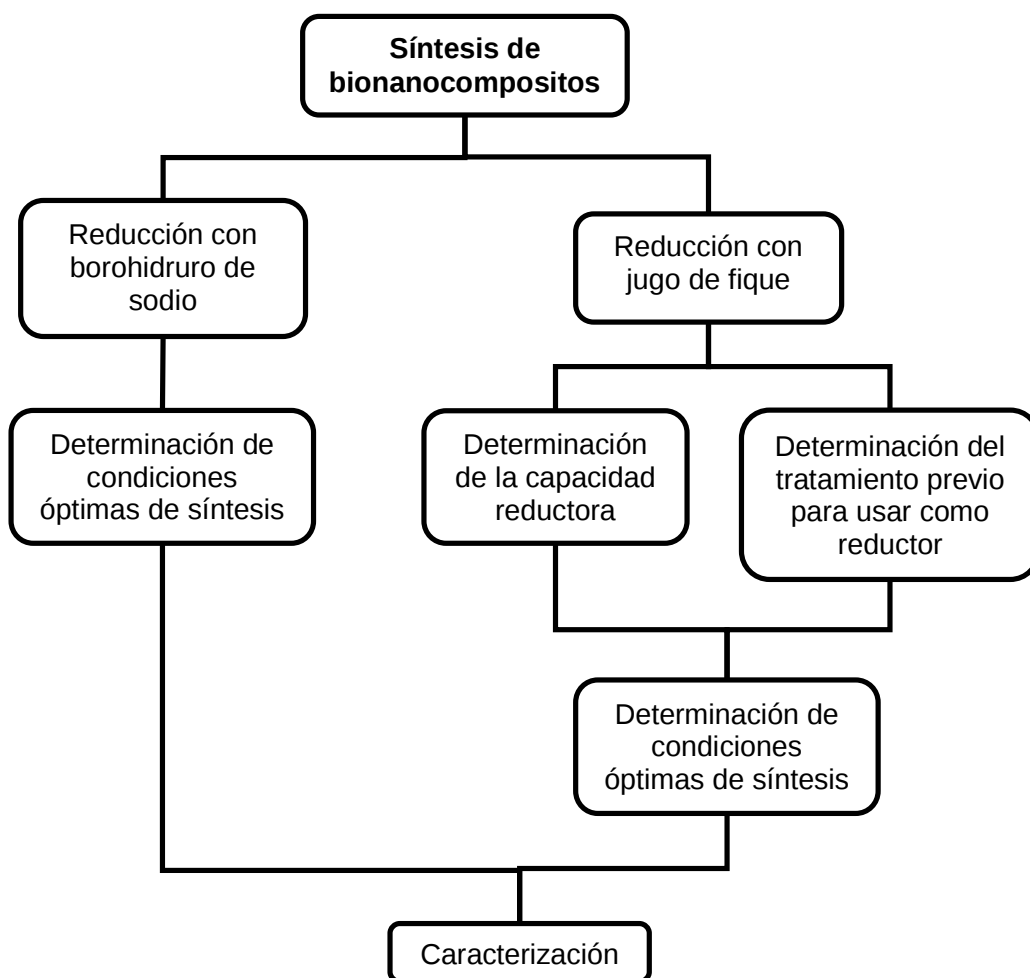
4.5.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los espectros de reflexión en el infrarrojo medio proporcionan la misma información que sus equivalentes de absorción, pero han encontrado varias aplicaciones en el caso de muestras con dificultades de manipular, como productos agrícolas y muchos otros. Los espectros de reflectancia se pueden utilizar tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo.

Cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso, se produce una reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. Teórica y experimentalmente se ha demostrado que durante el proceso de reflexión el haz se comporta como si penetrase una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse. La radiación que penetra se denomina onda evanescente. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Este fenómeno se conoce como reflectancia total atenuada (ATR) [26].

5. DISEÑO METODOLÓGICO

En la Figura 3 puede observarse el esquema de trabajo seguido durante el desarrollo del proyecto. Se destaca que la determinación de las condiciones óptimas de síntesis era diferente en ambos casos, ya que hay gran diferencia al tratar con un reactivo sintético que con un reactivo de origen natural.

Figura 3. Diseño metodológico usado en el desarrollo del proyecto.



5.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Las fibras y las hojas de fique fueron suministradas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). Se usaron reactivos obtenidos de Merck y Carlos Erba que se listan en el Anexo A junto con los equipos trabajados.

5.2 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE

Las fibras de fique se limpiaron y cepillaron con un cepillo metálico para eliminar restos de material vegetal. A continuación se sumergieron en un baño de agua destilada a 40 °C en un baño ultrasónico (40 kHz, 130 W) durante 120 minutos. Finalmente se secaron a 60 °C durante la noche.

5.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

5.3.1 Síntesis usando borohidruro de sodio como agente reductor.

5.3.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata. El procedimiento general consistió en disponer las fibras de fique limpias en una solución de la sal precursora (nitrato de plata, AgNO_3) de determinada concentración durante cierto tiempo bajo condiciones ultrasónicas. A continuación se lavaron abundantemente con agua desionizada y se dispusieron en una solución acuosa de borohidruro de sodio de concentración determinada durante cierto tiempo bajo condiciones ultrasónicas. Finalmente se secaron a 60 °C durante la noche.

Para la determinación de las condiciones óptimas de síntesis se variaron los tiempos de disposición de las fibras de fique en la solución metálica y en la solución reductora en 5, 10 y 30 minutos, manteniendo constantes las concentraciones de nitrato de plata y borohidruro de sodio. Se varió además el solvente de preparación de la solución metálica, preparándola en agua, glicerol y

una mezcla agua:glicerol 1:1, manteniendo en 5 mM las concentraciones de la sal precursora y del agente reductor. Con una concentración del agente reductor de 5 mM, se variaron las concentraciones de las soluciones metálicas (1, 3, 5, 10, 15 y 20 mM) y con una concentración del precursor de 5 mM, las concentraciones reductoras también se variaron (1, 5, 10, 20, 50 mM) para determinar cuál en cada caso permitía obtener mayor cantidad de nanopartículas y del menor tamaño posible.

5.3.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre. Se siguieron tres procedimientos diferentes: el primero consistió en preparar una solución de la sal de cobre en una mezcla etanol:agua 10:1 en donde se dispusieron fibras de fique limpias bajo condiciones ultrasónicas. Luego de 15 minutos de reacción se agregó amoníaco concentrado y se continuó la irradiación ultrasónica durante otros 165 minutos. Las fibras se lavaron y se secaron a 60 °C durante la noche [27].

El segundo y tercer procedimiento fueron muy similares a los seguidos durante la síntesis de nanopartículas de plata. En los dos experimentos se preparó una solución de la sal de cobre en donde las fibras de fique limpias se dispusieron durante 90 minutos bajo condiciones ultrasónicas. Seguido a esto se lavaron abundantemente con agua desionizada y se dispusieron en una solución reductora de borohidruro de sodio durante 90 minutos con irradiación ultrasónica. Finalmente las fibras se lavaron y secaron a 60 °C durante la noche [11].

La diferencia entre el segundo y tercer procedimiento radica en el tipo de solvente utilizado para la preparación de la solución metálica. En el caso del segundo procedimiento el solvente fue metanol, mientras que en el tercer procedimiento el solvente utilizado para la preparación de la solución del ion metálico fue una mezcla agua:glicerol 1:1.

En los tres procedimientos experimentales se utilizaron acetato ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en concentraciones de 5 y 20 mM. La concentración de la solución de borohidruro de sodio se mantuvo constante en 5 mM.

5.3.2 Síntesis usando el jugo de fique como agente reductor.

5.3.2.1 Determinación de la capacidad reductora del jugo de fique.

5.3.2.1.1 Pruebas Preliminares. Se realizaron pruebas preliminares para comprobar la presencia de compuestos reductores en el jugo de fique centrifugado. Los experimentos realizados fueron la prueba de Tollens, la prueba de Fehling y la prueba de Barfoed.

La concentración de azúcares y la proporción de los mismos en el jugo de fique se determinó mediante un método colorimétrico que usa fenol y ácido sulfúrico y mediante reflectancia total atenuada en la región de la huella dactilar (infrarrojo medio).

5.3.2.1.1.1 Prueba de Fehling. Se preparó el reactivo de Fehling que consta de 2 soluciones A y B, que se mezclaron a partes iguales en el momento de usarse:

Solución A: Solución de sulfato cúprico (34.6 g en 500 mL de agua).

Solución B: Tartrato de sodio y potasio (sal de Rochelle – 173 g) y NaOH (70 g) en 500 mL de agua.

Se preparó una solución al mezclar 1 mL de solución A con 1 mL de solución B, a la cual se agregó 5 mL de jugo de fique centrifugado en un tubo de ensayo que se puso en un baño de agua hirviendo por 3 minutos [28].

5.3.2.1.1.2 Prueba de Tollens. El reactivo de Tollens consta de 3 soluciones que se mezclaron en el momento de usarse. Se añadieron 2 gotas de una solución al 5% de NaOH a 1 mL de AgNO_3 acuoso al 5%. Se agitó el tubo de ensayo y se agregó NH_4OH 2 N, gota a gota, hasta que el precipitado se disolvió. A continuación, en un tubo de ensayo se mezclaron 10 mL del jugo de fique centrifugado y 2 mL del reactivo recién preparado. El tubo se agitó, se dejó reposar durante 10 minutos y luego se colocó en un baño de agua a 35 °C durante 5 minutos [28].

5.3.2.1.1.3 Prueba de Barfoed. El reactivo se preparó disolviendo 1.66 g de acetato de cobre en 24.5 mL de agua, agregando 0.24 mL de ácido acético glacial. Seguidamente se colocaron 2 mL del reactivo en un tubo de ensayo y se añadieron 5 mL de jugo de fique centrifugado. El tubo se calentó en un baño de agua [28].

5.3.2.1.2 Método del fenol – ácido sulfúrico. Para establecer el método más óptimo para la determinación cuantitativa de azúcares reductores en el jugo de fique, a partir de lo reportado en la literatura, se inició con la preparación de soluciones al 2, 4 y 6% de fenol y de una solución de una mezcla de glucosa, fructosa y sacarosa, de 20 ppm de cada azúcar.

Para el ensayo se varió la concentración de fenol (2, 4 y 6%), la temperatura de la reacción durante 5 minutos (ambiente, 50 y 90 °C) y el orden de adición de los reactivos: para el bloque 1, primero se agregó el fenol y después el ácido sulfúrico, mientras que para el bloque 2, primero se agregó el ácido sulfúrico y después el fenol. El tiempo de reacción luego de calentar fue de 45 minutos a temperatura ambiente.

Los experimentos consistieron en tomar 1 mL de las soluciones preparadas de azúcares, donde para el bloque 1 se agregó 1 mL de la solución de fenol y luego 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y para el bloque 2 primero se agregaron 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y luego 1 mL de fenol. A continuación se hizo la variación de temperatura, dejando reaccionar durante 5 minutos algunos a temperatura ambiente, otros a 50 °C y otros a 90 °C y finalmente se dejó reposar durante 45 minutos. Lo mismo se hizo con un blanco en donde se reemplazó la solución de azúcar por 1 mL de agua destilada.

En el espectrofotómetro UV-Vis con las muestras blanco se realizó la línea base y después se midió la absorbancia de cada muestra con azúcar. La absorbancia se midió entre 480 y 510 nm con el fin de detectar la longitud de onda de máxima absorción que se da alrededor de 490 nm. De esta forma se establecieron las condiciones óptimas para realizar la determinación de los azúcares.

A partir de las condiciones óptimas obtenidas se realizó una curva de calibración con soluciones de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 ppm de la mezcla de azúcares. Se tomó 1 mL de cada solución, se agregó 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y 1 mL de fenol al 6%, la mezcla se agitó vigorosamente, se puso a calentar a 50 °C durante 5 minutos y se dejó reaccionar durante 45 minutos, al final de los cuales se hizo el análisis por ultravioleta-visible a 490 nm. Las mismas condiciones se hicieron con un blanco en el que se reemplazó el mililitro de la solución de azúcares por 1 mL de agua.

Finalmente la determinación de azúcares reductores en el jugo de fique se realizó en muestras de jugo centrifugado. La centrifugación se hizo necesaria para eliminar el material sólido suspendido en la solución que pudiera interferir durante el análisis. Para realizar la medición el jugo de fique centrifugado se diluyó al 1% y 0.2% en agua desionizada. A 1 mL de estas soluciones se agregaron 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y 1 mL de fenol al 6%. La mezcla se calentó durante 5

minutos a 50 °C y se dejó reaccionar durante 45 minutos para finalmente llevar a cabo el análisis UV-Vis [29,30].

5.3.2.1.3 Reflectancia total atenuada (ATR). Se prepararon soluciones estándar de glucosa, fructosa y sacarosa de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 y 5%, y se analizaron por reflectancia total atenuada en el rango de 1200 hasta 900 cm^{-1} con resolución de 1 nm, usando una celda de seleniuro de zinc (ZnSe). El mismo análisis se hizo con el jugo de fique centrifugado y mediante ley de Beer y los cálculos para resolución de mezclas se determinó la cantidad de cada azúcar (glucosa, fructosa y sacarosa) en el jugo de fique [31].

5.3.2.2 Síntesis de nanopartículas de plata. Para conocer la capacidad reductora de los azúcares, la síntesis de nanopartículas de plata se realizó inicialmente usando como agentes reductores soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa al 5%. Para estas pruebas preliminares se preparó una solución de nitrato de plata de concentración 3 mM en una mezcla agua:glicerol 1:1 donde se sumergieron las fibras durante 30 minutos bajo irradiación ultrasónica. Después de este periodo las fibras se sacaron y lavaron abundantemente con agua desionizada y se sumergieron durante 60 minutos a 90 °C en cada una de las soluciones de azúcares. Finalmente se lavaron y se secaron a 60 °C durante la noche. El mismo procedimiento se llevó a cabo para la reducción usando jugo de fique, en donde las soluciones de azúcares fueron reemplazadas por jugo de fique normal y jugo de fique centrifugado [32].

5.3.2.3 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre. Se preparó una solución de acetato de cobre de concentración 20 mM en una mezcla de agua:glicerol 1:1 donde se sumergieron las fibras por 90 minutos bajo condiciones

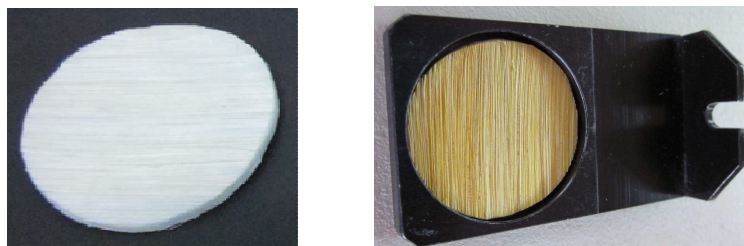
ultrasónicas. A continuación se sacaron las fibras y se lavaron abundantemente con agua desionizada y se pusieron en contacto con jugo de fique normal y centrifugado durante 90 minutos a 90 °C. Las fibras se sacaron, lavaron y se secaron a 60 °C durante la noche [32].

5.4 CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia de Reflectancia Difusa ultravioleta-visible (UV-Vis DR). Las fibras modificadas con nanopartículas de plata y óxido de cobre se analizaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC, realizando un barrido espectral de 200 – 800 nm, usando las fibras de fique limpias como blanco, con una velocidad de escaneo media y slit de 5.0 nm.

En la preparación de las muestras para el análisis UV-Vis DR se utilizó cinta doble faz sobre la cual se distribuyeron fibras uniformemente sin dejar espacios entre ellas, como se ilustra en la Figura 4.

Figura 4. Preparación de la muestra para el análisis por reflectancia difusa. De izquierda a derecha: fibras de fique limpias y portamuestra del equipo.



Fuente: Autor

Microscopia electrónica de barrido. Para los análisis SEM la superficie de las fibras se cubrió con grafito antes de realizar los análisis de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo en un microscopio electrónico SEM, LEO 1550 FE-SEM a 5 kV. Estos análisis fueron realizados en la Universidad de Cornell.

5.5 PRUEBAS DE TRACCIÓN SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE¹

Las pruebas se realizaron en la máquina de pruebas de tensión del laboratorio de corrosión de la escuela de Ingeniería Metalúrgica. La longitud entre mordazas utilizada fue de 50 mm. Para las pruebas se eligieron fibras uniformes. Se tomaron seis mediciones del diámetro de cada fibra. Se calculó el área de la sección promedio según la Norma ASTM-C1557 [33]. Posteriormente, se realizó el montaje de la fibra en las mordazas (Anexo B); se llevó a cabo la prueba y se obtuvieron las medidas de la fuerza necesaria para la fractura. Finalmente, se midió la distancia entre mordazas y se realizaron los cálculos de resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y porcentaje de elongación a la fractura.

¹ Este trabajo fue realizado como proyecto de grado del estudiante Victor Hugo Balaguera de la Escuela de Diseño Industrial.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 TRATAMIENTO DE LAS FIBRAS DE FIQUE

La Figura 5 ilustra el tipo de material utilizado en este proyecto. En la izquierda se aprecian las fibras crudas, tal y como se reciben de los productores, y a la derecha se aprecia el material cepillado y limpio después de tratamiento con ultrasonido. Las fibras crudas presentan gran cantidad de material sólido adherido a la superficie. Estos residuos se eliminan en su mayoría durante el cepillado, mientras que el proceso ultrasónico permite la eliminación de carbonato de calcio y lignina.

Figura 5. Fibras de fique. De izquierda a derecha: sin tratamiento y luego de la limpieza y cepillado.



Fuente: Autor

6.2 SÍNTESIS DE BIONANOCOMPOSITOS Y CARACTERIZACIÓN

6.2.1 Síntesis usando borohidruro de sodio como agente reductor.

6.2.1.1 Síntesis de nanopartículas de plata. La Figura 6 muestra la coloración dorada que presentan las fibras de fique al ser modificadas superficialmente con nanopartículas de plata [34].

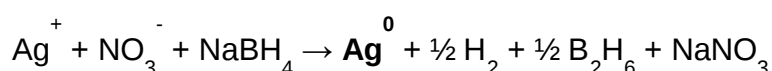
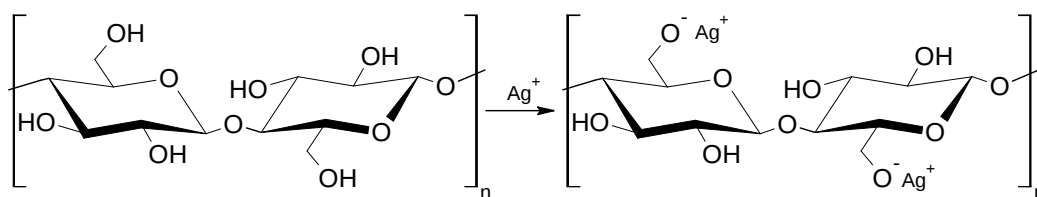
Figura 6. Comparación de la coloración de las fibras limpias (blanco) y las fibras modificadas con nanopartículas de plata (dorado).



Fuente: Autor

La celulosa posee una carga parcial negativa debida a su alta densidad de oxígeno, que facilita la interacción electrostática con los metales de transición electropositivos como la plata y el cobre. Dicha interacción se da durante la inmersión de las fibras en la solución de los iones metálicos. Después, la estructura porosa de la celulosa actúa como un nanoreactor y estabiliza las nanopartículas de plata. La reacción se observa en la Figura 7 [35,36].

Figura 7. Síntesis de nanopartículas de plata en las fibras de fique.



La espectroscopia de reflectancia difusa se utilizó para determinar las condiciones óptimas de síntesis. Las nanopartículas de plata, tanto en solución como soportadas, tienen bandas de absorción en la región de 400-480 nm. Estas señales se deben a fenómenos de resonancia plasmónica superficial originados por la excitación colectiva de electrones libres en las nanopartículas. Ya que lo que se busca durante la síntesis de nanopartículas es obtener mayor cantidad de nanopartículas del menor tamaño posible, en el análisis de los espectros se tomó en cuenta el porcentaje de reflectancia y la longitud de onda de máxima absorción [37-39].

El porcentaje de reflectancia está relacionado con la cantidad de nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique: a menor porcentaje de reflectancia difusa (mayor absorbancia) hay una mayor cantidad de nanopartículas depositadas sobre las fibras de fique. Adicionalmente la longitud de onda de máxima absorción permite determinar cualitativamente el tamaño de las nanopartículas: a menor longitud de onda de máxima absorción menor tamaño de nanopartículas [40,41].

Los espectros mostrados en la Figura 8 representan los resultados obtenidos durante la determinación del tiempo óptimo de permanencia de las fibras de fique en la solución metálica y en la solución reductora bajo condiciones ultrasónicas. Debido a que no hubo variaciones significativas en la longitud de onda de máxima

absorción, se tomó en cuenta únicamente el porcentaje de reflectancia. Así, en a, b y c puede notarse que el menor porcentaje de reflectancia se dio al mantener las fibras en la solución metálica durante 30 minutos, mientras que al analizar d, e y f, el menor porcentaje de reflectancia se dio al disponer las fibras en la solución reductora durante 10 minutos, con lo que se concluyó que estos eran los tiempos óptimos de síntesis.

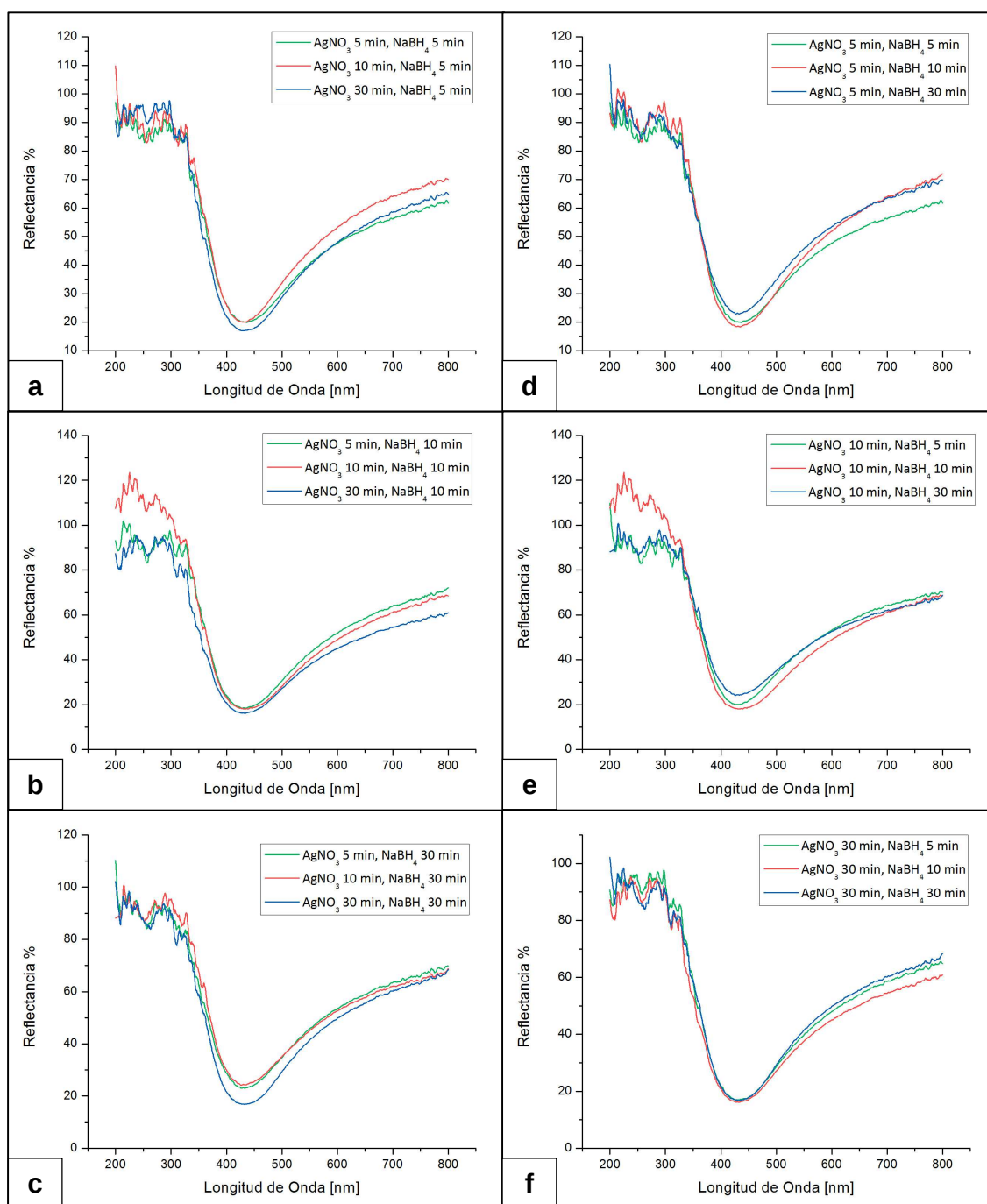
La Figura 9 muestra los resultados visuales obtenidos al variar el solvente de preparación de la solución metálica. Al preparar la solución de nitrato de plata en agua se presenta una coloración en las fibras un poco más oscura de la que se da al preparar la solución en la mezcla agua:glicerol 1:1, con la que se obtiene un color dorado más intenso. Cuando se usó glicerol no se formó una cantidad significativa de nanopartículas de plata, pues se observa que el cambio de coloración no fue significativo.

El análisis por reflectancia difusa permitió comprobar las anteriores deducciones (Figura 10). De estos espectros se concluyó que al utilizar la mezcla agua:glicerol 1:1 para la preparación de la solución metálica, se forma una mayor cantidad de nanopartículas sobre las fibras de fique, debido a que al utilizar esta mezcla, el glicerol facilita la transferencia de fase, promoviendo una mayor transferencia de iones plata desde el agua hacia la matriz celulósica, lo cual pudo corroborarse con los resultados por FE-SEM [42].

Figura 8. Variación de tiempos en la solución metálica y reductora durante la síntesis de nanopartículas de plata: espectros de reflectancia difusa.

Solución reductora: a) 5 min, b) 10 min, c) 30 min

Solución metálica: d) 5 min, e) 10 min, f) 30 min



El análisis de las imágenes microscópicas de la Figura 11 permitió deducir que al utilizar agua como solvente de preparación se formaban nanopartículas semiesféricas, de 80 nm en promedio, mientras que al usar la mezcla agua:glicerol 1:1 se produjeron nanopartículas totalmente esféricas, mucho mejor distribuidas sobre la superficie de las fibras de fique y de un tamaño promedio de 60 nm. Las nanopartículas formadas al utilizar la mezcla agua:glicerol 1:1 son más pequeñas que las formadas al usar agua. Cualitativamente lo anterior también podría demostrarse a partir de los espectros de reflectancia difusa, ya que la longitud de onda de máxima absorción al usar agua como solvente fue de 439.5 nm, mientras que al usar la mezcla agua:glicerol 1:1 fue de 437.5 nm, corroborando que la menor longitud de onda de máxima absorción representa nanopartículas más pequeñas.

Figura 9. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando el solvente de preparación de la solución metálica. De izquierda a derecha: en agua, agua:glicerol 1:1 y glicerol.



Fuente: Autor

La Figura 12 muestra que variar la concentración de la solución de nitrato de plata genera variación en la coloración de las fibras de fique modificadas: a mayor concentración se presenta una coloración más oscura. Del análisis del espectro de reflectancia difusa pudo concluirse que la concentración óptima a utilizar era 3 mM. Se observa que hay un comportamiento similar en las concentraciones de 1 a 10 mM, pero a partir de 15 mM la curva empieza a comportarse diferente, indicando que las partículas formadas probablemente están saliéndose del rango nanométrico.

Figura 10. Espectro de reflectancia difusa de las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando el solvente de preparación de la solución metálica.

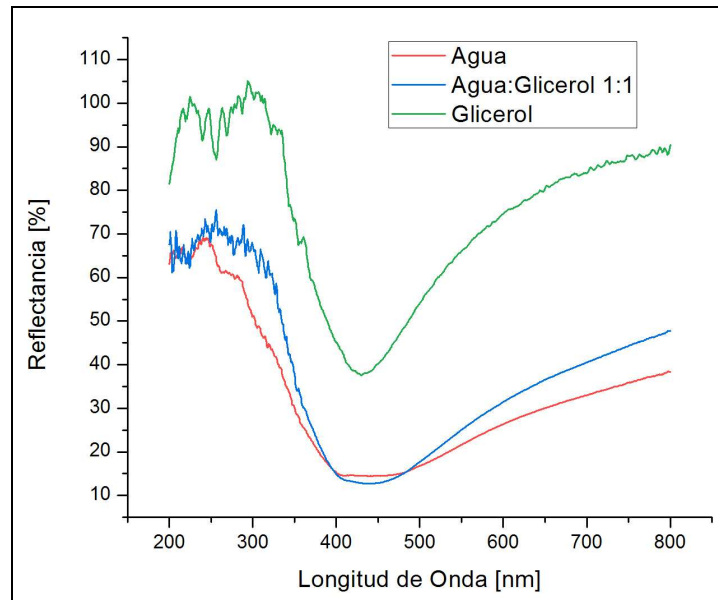
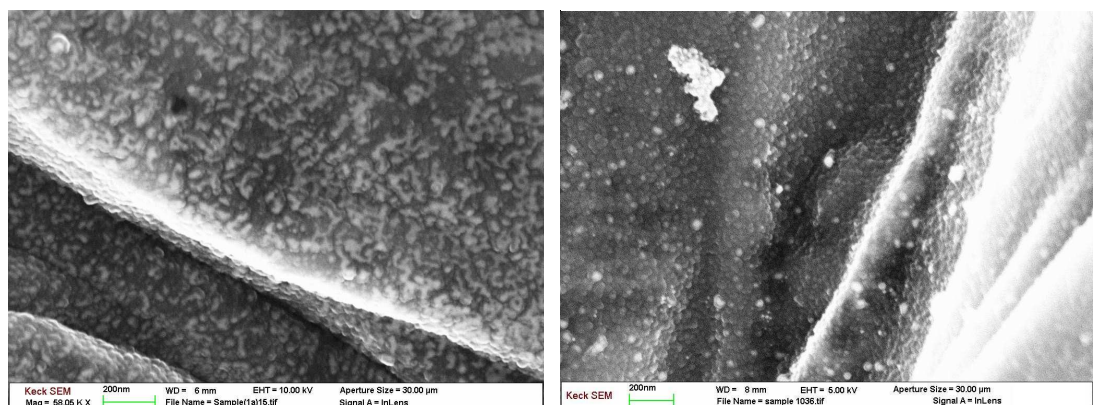
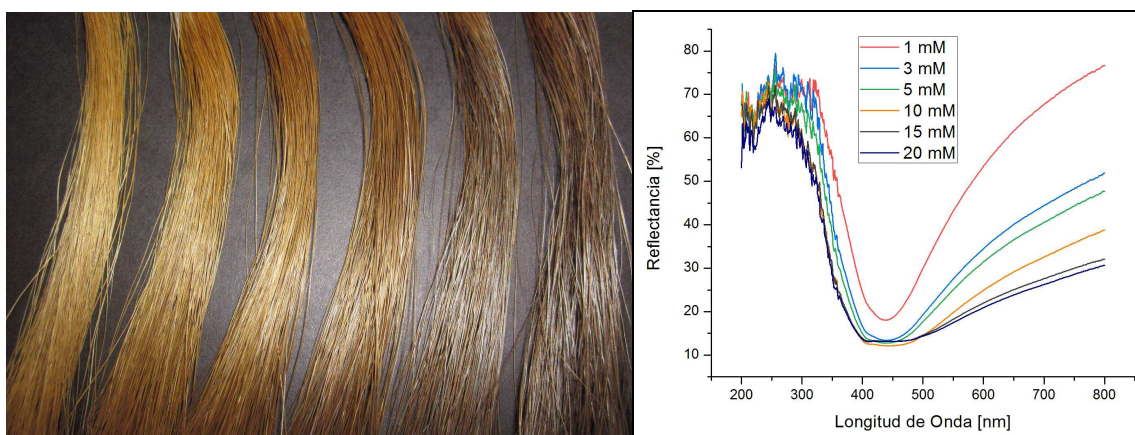


Figura 11. Imágenes microscópicas de fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata al variar el solvente de la solución metálica. De izquierda a derecha: en agua y en agua:glicerol 1:1.



La tendencia general es que a mayor concentración del precursor, menor porcentaje de reflectancia (mayor cantidad de nanopartículas), pero, al tomar en cuenta las longitudes de onda de máxima absorción, se observó que eran 438.5, 437, 437.5 y 441.5 nm para las concentraciones de 1, 3, 5 y 10 mM respectivamente. Así, puede observarse que al utilizar la concentración de 3 mM no sólo se está formando una cantidad similar de nanopartículas a la obtenida con las concentraciones de 5 y 10 mM, sino que además se están formando nanopartículas de menor tamaño.

Figura 12. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata variando la concentración de la solución metálica. De izquierda a derecha: fotografía de concentraciones de 1, 3, 5, 10, 15 y 20 mM y espectro de reflectancia difusa.

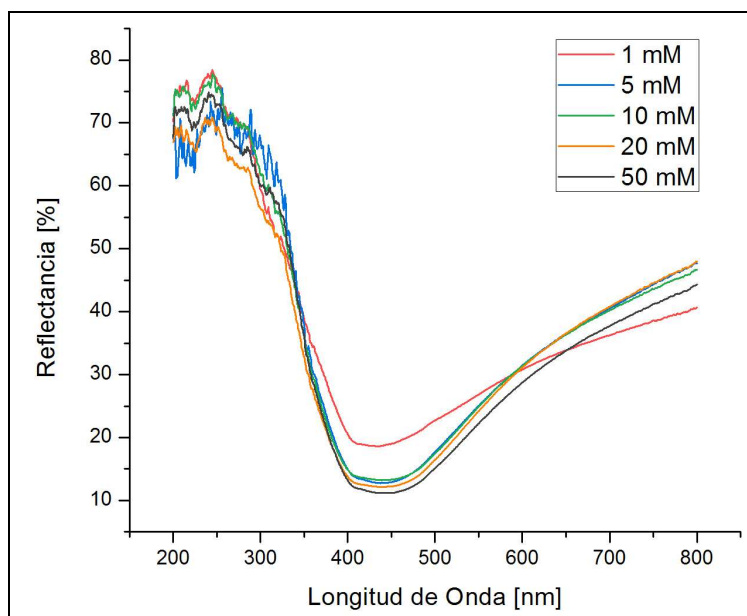


Fuente: Autor

El último parámetro optimizado fue la concentración del agente reductor. En este caso la coloración de las fibras no cambia significativamente. Del análisis del espectro de reflectancia difusa de la Figura 13 se concluyó que la concentración óptima del agente reductor era 20 mM, ya que, a pesar de que a mayor concentración del agente reductor hay un menor porcentaje de reflectancia, al tomar en cuenta las longitudes de onda de máxima absorción pudo observarse que eran 437.5, 439.5, 436 y 443.5 nm para las concentraciones de 5, 10, 20 y 50

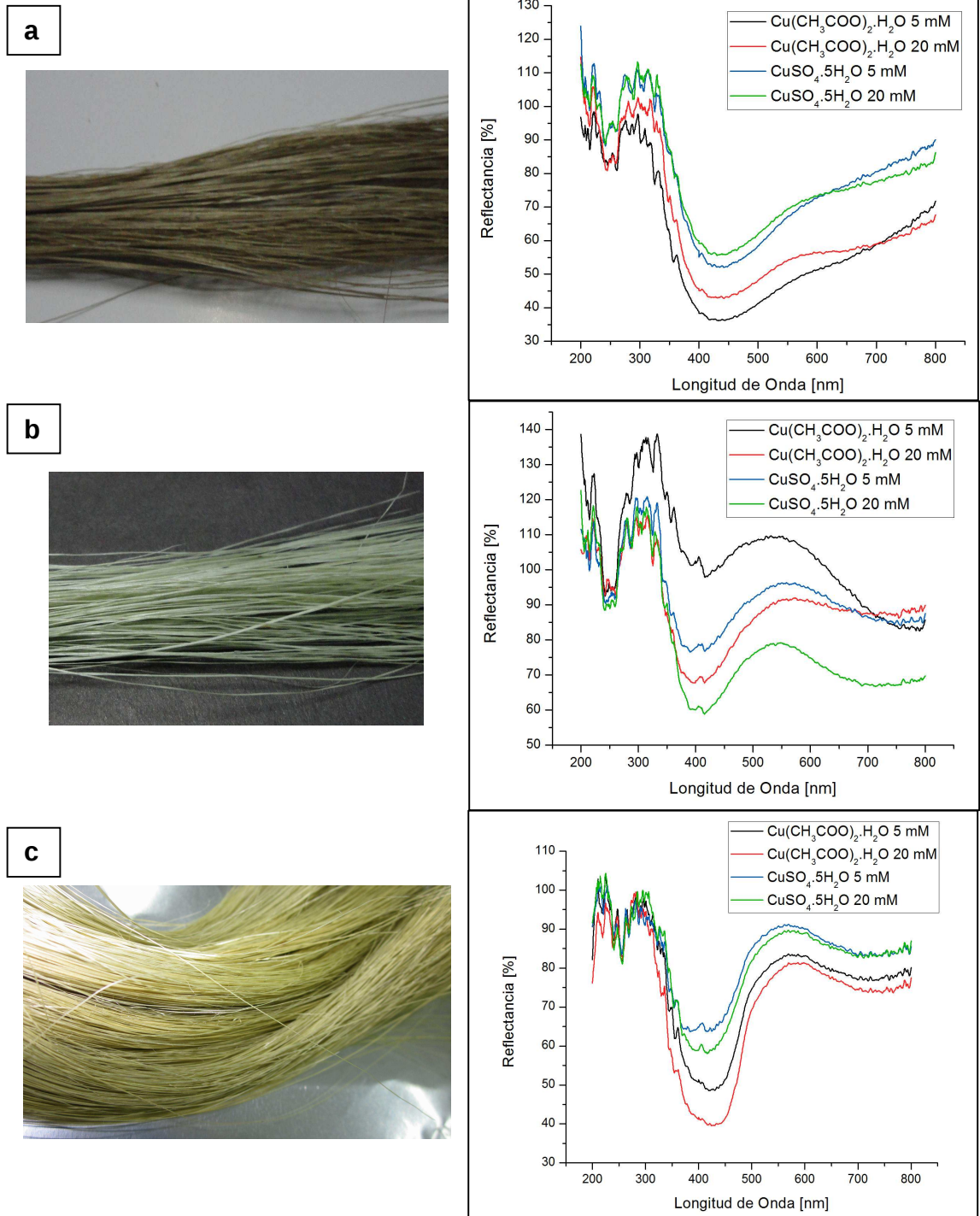
mM respectivamente, indicando que a la concentración de 20 mM del borohidruro de sodio se estaban generando las nanopartículas más pequeñas.

Figura 13. Espectro de reflectancia difusa de fibras modificadas con nanopartículas de plata al variar la concentración del borohidruro de sodio.



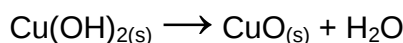
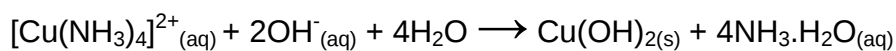
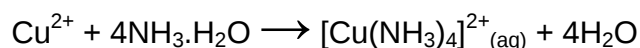
6.2.1.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre. La Figura 14 muestra fotografías de los resultados de los tres procedimientos llevados a cabo. Del primer procedimiento (solvente etanol:agua 10:1) se obtuvo una coloración casi marrón sobre las fibras, mientras que del segundo procedimiento (solvente metanol) la coloración fue de color verde metalizado, similar, pero más claro al obtenido mediante el tercer procedimiento (solvente agua:glicerol 1:1).

Figura 14. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre: fotografías y espectros de reflectancia difusa. **a)** Procedimiento 1. **b)** Procedimiento 2. **c)** Procedimiento 3.



La reacción que se presenta durante el procedimiento 1 es la mostrada en la Figura 15 [28]. Los iones de cobre reaccionan con el amoníaco para formar una solución color azul que contiene los iones complejos $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ que son hidrolizados para finalmente obtener las nanopartículas de óxido de cobre, las cuales se enlazan a la superficie de las fibras de fique gracias a los microjets sonoquímicos resultado del colapso de las burbujas sonoquímicas generadas durante el proceso de cavitación y calentamiento que se da durante la irradiación ultrasónica.

Figura 15. Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre mediante el primer procedimiento.



Durante el segundo y tercer procedimiento los iones cobre interactúan electrostáticamente con las fibras de fique, similar a lo que ocurre con las nanopartículas de plata (Figura 7), para luego ser reducidos a cobre metálico luego de la adición del agente reductor. En este caso se obtienen las nanopartículas de óxido de cobre debido a que el cobre es fácilmente oxidado por el aire. De hecho, existe información que indica que este tipo de síntesis genera nanopartículas de óxido de cobre en la parte superficial, pero se mantienen nanopartículas de cobre en el interior, las cuales no lograron interactuar con el oxígeno del aire [43].

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos de los tres experimentos muestran una pequeña banda de absorción entre 700-800 nm, la cual indica la presencia de

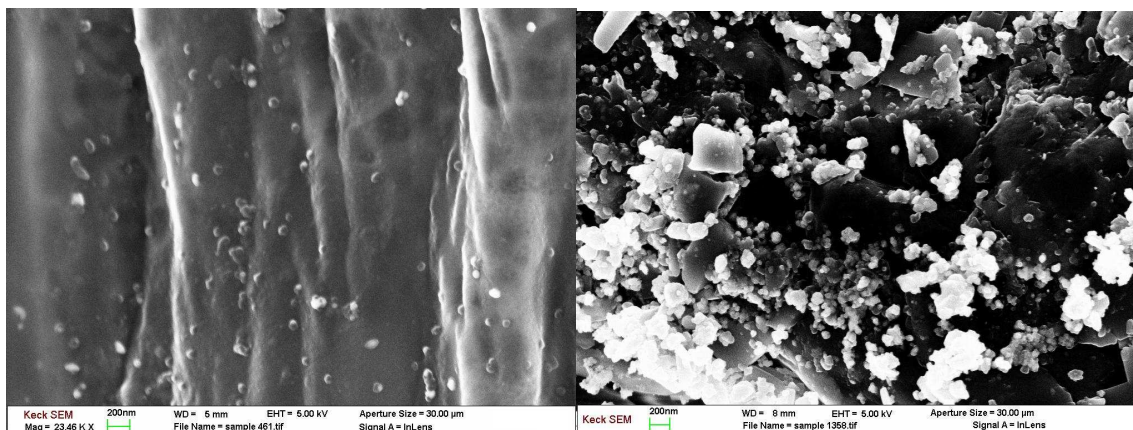
nanopartículas de óxido de cobre [44], al igual que las significativas absorciones que se dan entre 400-450 nm [45,46].

Los espectros de reflectancia difusa permitieron concluir que para el primer procedimiento el mejor precursor, en cuanto a cantidad de nanopartículas formadas, fue el acetato de cobre con concentración 5 mM, mientras que para el segundo procedimiento el mejor fue el sulfato de cobre de concentración 20 mM y para el tercer procedimiento el acetato de cobre de concentración 20 mM es lo más adecuado. Comparando los tres procedimientos, el que produjo menor cantidad de nanopartículas fue el segundo, mientras que el primero y el tercero generaron una cantidad similar.

Se analizó la longitud de onda de máxima absorción dada por las condiciones óptimas en el primer y tercer procedimiento que fueron 433 nm para el acetato de cobre 5 mM (primer experimento) y 430 nm para el acetato de cobre 20 mM (tercer experimento), indicando que además de formar una cantidad similar de nanopartículas, mediante el tercer procedimiento se generan nanopartículas de menor tamaño.

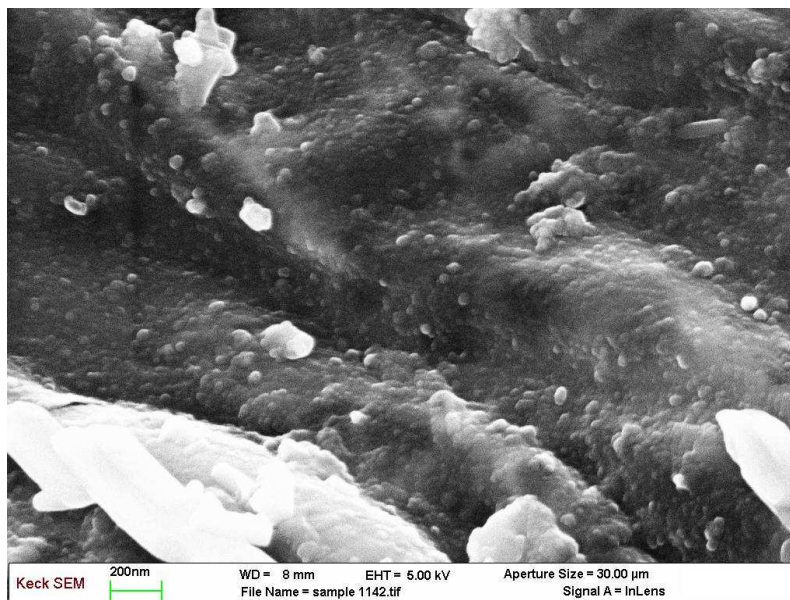
La Figura 16 muestra análisis por microscopia electrónica de dos muestras obtenidas mediante el segundo procedimiento, correspondientes al sulfato de cobre de concentraciones 5 y 20 mM. En las microscopias puede observarse cómo al aumentar la concentración del precursor, se obtiene mayor cantidad de nanopartículas pero de un tamaño superior, consecuente con los resultados de reflectancia difusa no sólo para la parte del porcentaje de reflectancia en donde ya se indicaba la mayor cantidad de material nanoparticulado sobre la fibra, sino de la longitud de onda de máxima absorción, que fue de 391 y 415.5 nm para las concentraciones de 5 y 20 mM, respectivamente, indicando el menor tamaño para las nanopartículas provenientes de la solución de sulfato de cobre 5 mM.

Figura 16. FE-SEM de fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre mediante el segundo procedimiento. De izquierda a derecha: sulfato de cobre 5 mM y 20 mM.



Las imágenes microscópicas de la Figura 17 muestran los resultados obtenidos al usar la mezcla agua:glicerol 1:1 (tercer procedimiento), con el precursor de sulfato de cobre 20 mM. Al comparar los espectros de los dos procedimientos usando el mismo precursor con la misma concentración se observa que mediante el tercer procedimiento también se producen nanopartículas de gran tamaño, pero se encuentran mejor dispersas sobre la superficie de las fibras y de una forma más definida. En la micrografía del segundo procedimiento se observan gran cantidad de agregados de nanopartículas sobre nanopartículas, lo cual no les da suficiente estabilidad, dejándolas propensas a desprenderse, a diferencia de lo que se observa para el tercer procedimiento, en donde las nanopartículas se encuentran mejor dispersas sobre la superficie de las fibras, dándoles mejor estabilidad.

Figura 17. FE-SEM de fibras modificadas con nanopartículas de óxido de cobre mediante el tercer procedimiento usando sulfato de cobre 20 mM.



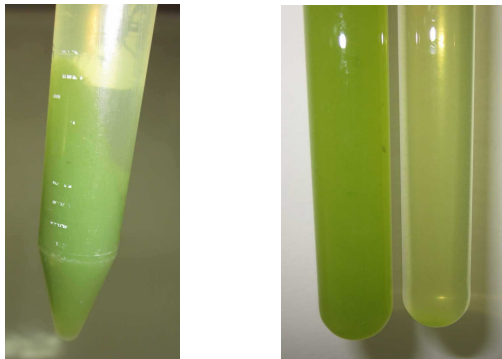
6.2.2 Síntesis usando el jugo de fique como agente reductor.

6.2.2.1 Determinación de la capacidad reductora del jugo de fique.

6.2.2.1.1 Pruebas Preliminares. La Figura 18 muestra una imagen comparativa entre el jugo de fique normal y el jugo de fique centrifugado, exponiendo además el material depositado luego de la centrifugación. Gracias al alto contenido de agua en la hoja de fique y a la gran solubilidad de los azúcares en la misma, luego de centrifugar sólo se descarta material sólido que pudiera interferir durante algunos de los procedimientos.

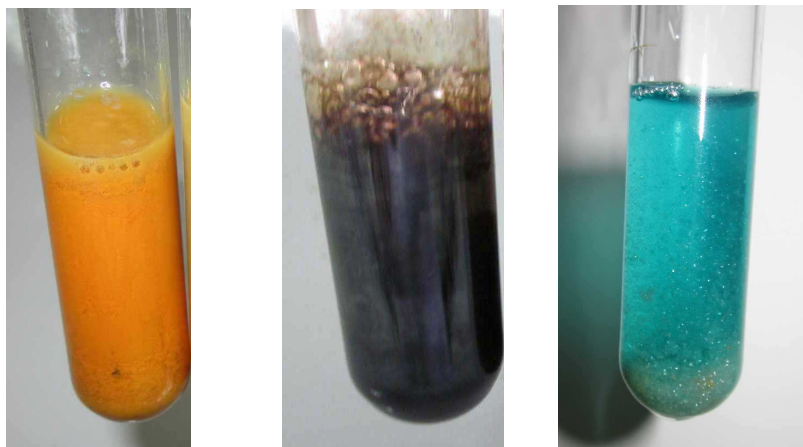
Los resultados de las pruebas de Tollens, Fehling y Barfoed se muestran en la Figura 19.

Figura 18. De izquierda a derecha: jugo de fíque recién centrifugado y comparación entre jugo de fíque normal (izquierda) y centrifugado (derecha).



Fuente: Autor

Figura 19. Resultados de ensayos preliminares. De izquierda a derecha: prueba de Fehling, prueba de Tollens y prueba de Barfoed.

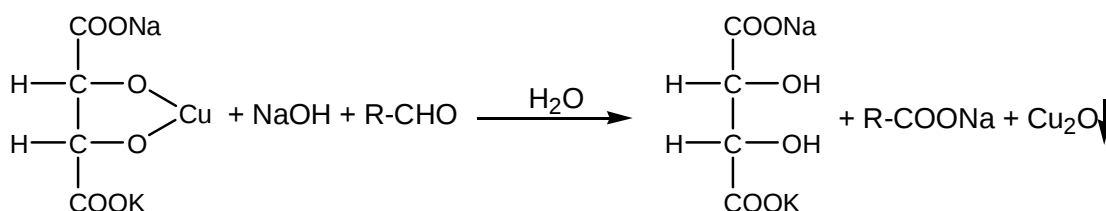


Fuente: Autor

6.2.2.1.1.1 Prueba de Fehling. La prueba de Fehling produjo un precipitado amarillo-naranja para el jugo de fíque centrifugado. Esta prueba implica que los aldehídos y algunos otros compuestos (α -hidroxicetonas) se oxidan en estas condiciones, pero las cetonas no; sin embargo, por calentamiento prolongado es

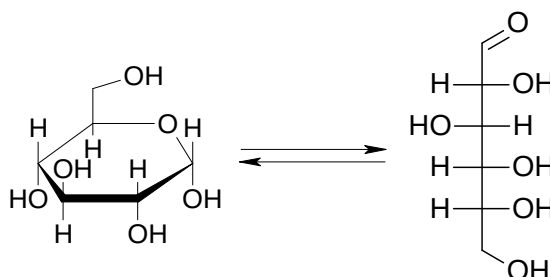
posible que lleguen a oxidar. Al mezclar las soluciones A y B se obtiene un complejo cupro tartárico en medio alcalino que reacciona con el compuesto reductor (Figura 20), dando como resultado un precipitado amarillo-naranja de Cu_2O que se interpreta como prueba positiva para la presencia de aldehídos. El precipitado de Cu_2O puede aparecer de color amarillo-anaranjado dependiendo del tamaño de las partículas, aunque una coloración verde también es prueba positiva cuando se ha agregado exceso de reactivo [29].

Figura 20. Reacción durante la prueba de Fehling.



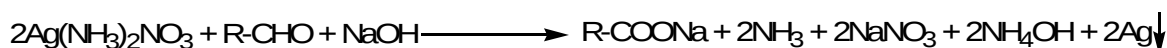
Debe tenerse en cuenta que el resultado positivo para azúcares reductores (en las pruebas de Fehling, Tollens y Benedict) se da gracias a la presencia de grupos carbonilo en ellos. Por ejemplo, para la glucosa, ésta normalmente se encuentra en cadena cerrada, pero en solución, parte se transforma a su forma abierta, en donde queda el grupo carbonilo disponible para actuar como reductor, como se muestra en la siguiente imagen.

Figura 21. Equilibrio entre la forma cerrada y abierta de la α -D-glucosa.



6.2.2.1.1.2 Prueba de Tollens. El reactivo de Tollens contiene un ion complejo de plata amoniacal que se reduce a plata metálica en presencia de compuestos como aldehídos, azúcares y polihidroxifenoles, que son fácilmente oxidados.

Figura 22. Reacción durante la prueba de Tollens.



De esta forma, un espejo de plata o un precipitado negro es prueba positiva (Figura 19). Así, los resultados obtenidos nuevamente se explican por la presencia de grupos carbonilos en las moléculas de los compuestos reductores, que en éste caso generan la reducción de los iones plata a plata metálica [29].

6.2.2.1.1.3 Prueba de Barfoed. Los monosacáridos son más fácilmente oxidables que los disacáridos y para diferenciar estos carbohidratos se usa el reactivo de Barfoed, el cual contiene Cu^{2+} que se reduce a Cu_2O . Si se obtiene un precipitado en 2 minutos es un monosacárido porque los disacáridos demoran más tiempo en producirlo [29].

Durante este experimento se observó la formación de precipitado luego de 2 minutos, el cual iba aumentando a medida que pasaba el tiempo (Figura 19). Lo anterior es otra prueba de la presencia de compuestos reductores en el jugo de fique.

6.2.2.1.2 Método del fenol – ácido sulfúrico. Las Tablas 3 y 4 muestran los datos obtenidos al establecer las condiciones óptimas para la determinación de azúcares.

Tabla 3. Resultados obtenidos al agregar primero fenol y luego ácido sulfúrico.

Fenol – Ácido Sulfúrico									
Temperatura	Ambiente			50 °C			90 °C		
Fenol [%]	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Absorbancia	0.411	0.424	0.539	0.375	0.502	0.530	0.467	0.512	0.607

Tabla 4. Resultados obtenidos al agregar primero ácido sulfúrico y después fenol.

Ácido Sulfúrico - Fenol									
Temperatura	Ambiente			50 °C			90 °C		
Fenol [%]	2	4	6	2	4	6	2	4	6
Absorbancia	0.757	0.793	0.871	0.617	0.770	0.879	0.575	0.638	0.730

La mayor absorbancia se presentó bajo las siguientes condiciones:

- Adición primero del ácido sulfúrico y después del fenol
- Temperatura: 50 °C
- Concentración de fenol: 6%

La Figura 23 corresponde a la curva de calibración obtenida. A partir de la ecuación calculada para el jugo de fique se obtuvieron los resultados de la Tabla 5. Se observa que la dilución al 1% del jugo de fique centrifugado dio resultados de absorbancia que se salían de la curva de calibración realizada, razón por la que realizó una nueva dilución al 0.2%.

Figura 23. Gráfico de la curva de calibración para la determinación cuantitativa de azúcares reductores.

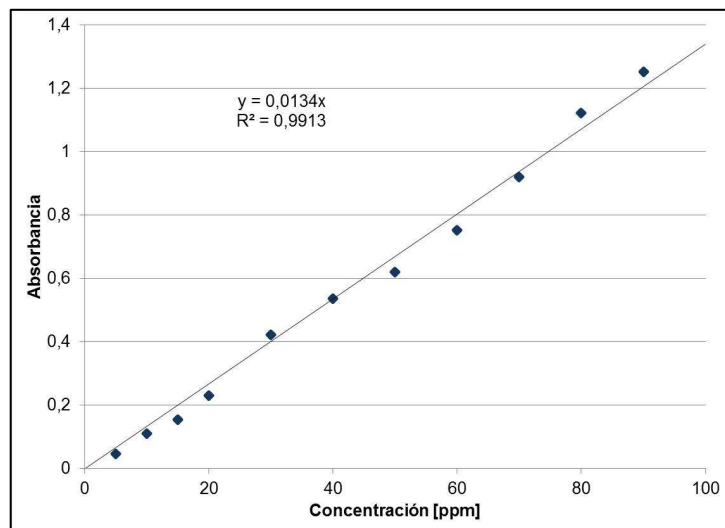


Tabla 5. Concentración de azúcares reductores en el jugo de fique centrifugado.

Jugo de Fique Centrifugado [%]	Absorbancia	Concentración Azúcares [ppm]
0.2	0.731	54.55
1	3.683	274.85

La Tabla 5 permite notar que el jugo de fique centrifugado diluido al 0.2% contiene un contenido de azúcares alrededor de 55 ppm. Aunque la absorbancia de la dilución al 1% se salió de la curva de calibración, se hizo el cálculo de la concentración de azúcares para comprobar la linealidad y se observó que la concentración de azúcares obtenida para la dilución de 0.2% corresponde a un valor muy cercano de la quinta parte del valor obtenido para la dilución al 1%, corroborando de esta manera que hubo precisión en los datos obtenidos.

Con los datos obtenidos para la dilución del jugo de fique centrifugado se calculó la concentración total de compuestos reductores en él, tomando a $C_{0.2\%}$ y $C_{100\%}$ como la concentración de azúcares en la dilución de 0.2% y de 100% y $D_{0.2\%}$ y

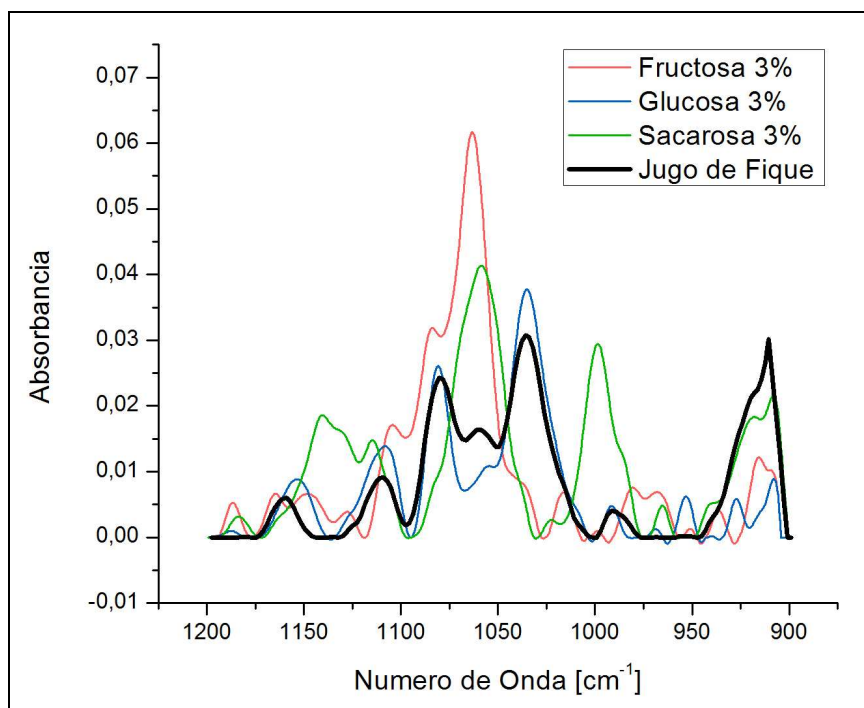
$D_{100\%}$ como las diluciones del 0.2% y 100% (jugo de fique sin diluir), de la siguiente manera:

$$C_{100\%} = \frac{D_{100\%} \times C_{0.2\%}}{D_{0.2\%}} \Rightarrow C_{100\%} = \frac{100 \times 54.55 \text{ ppm}}{0.2} \Rightarrow C_{100\%} = 27275 \text{ ppm}$$

Así se calculó que hay 27275 miligramos de azúcares reductores por 1 litro de jugo, lo cual equivaldría a una concentración de azúcares aproximadamente del 2.73% en peso en agua.

6.2.2.1.3 Reflectancia total atenuada (ATR). La Figura 24 muestra un espectro comparando los resultados obtenidos para el jugo de fique centrifugado con los azúcares en concentraciones del 3%.

Figura 24. Espectro de ATR del jugo de fique centrifugado comparado con los espectros de la glucosa, fructosa y sacarosa al 3%.



Se observa en la anterior figura una gran similitud entre los espectros del jugo de fique y de la glucosa, indicando, al menos en forma cualitativa, una mayor presencia de éste azúcar en la mezcla. Para comprobar esto se realizaron los cálculos de resolución de mezclas partiendo de la ley de Beer, de lo cual se obtuvieron las composiciones mostradas en la Tabla 6, calculando así una concentración total de azúcares de 2.79%, muy similar a la obtenida por medio del primer método usado.

Tabla 6. Cantidad de glucosa, fructosa y sacarosa presente en el jugo de fique centrifugado, mediante ATR.

Azúcar	Cantidad [%]
Glucosa	2.24
Fructosa	0.16
Sacarosa	0.39
Total	2.79

Partiendo de la ley de Beer que indica que la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico b a través del medio y la concentración c de la especie absorbente, lo cual se relaciona mediante una constante de proporcionalidad, a , denominada absortividad ($A = abc$), se tomó un número de onda característico de cada uno de los azúcares para realizar los cálculos. Así, para la glucosa se tomó el número de onda de 1034 cm^{-1} , para la fructosa 1063 cm^{-1} y para la sacarosa 1056 cm^{-1} , que fueron los números de onda en los que se presentó la mayor absorción para cada uno de los azúcares, pues son representativos de los mismos [47,48]. Las siguientes ecuaciones fueron usadas durante los cálculos.

$$A_{JF} = a_{JF} b c_{JF} \quad A_F = a_F b c_F \quad A_G = a_G b c_G \quad A_S = a_S b c_S \quad (1)$$

$$a_{JF} b c_{JF} = a_F b c_F + a_G b c_G + a_S b c_S \quad (2)$$

$$A_{JF_{1034 \text{ cm}^{-1}}} = A_{F_{1034 \text{ cm}^{-1}}} + A_{G_{1034 \text{ cm}^{-1}}} + A_{S_{1034 \text{ cm}^{-1}}} \quad (3)$$

$$A_{JF_{1056 \text{ cm}^{-1}}} = A_{F_{1056 \text{ cm}^{-1}}} + A_{G_{1056 \text{ cm}^{-1}}} + A_{S_{1056 \text{ cm}^{-1}}} \quad (4)$$

$$A_{JF_{1063 \text{ cm}^{-1}}} = A_{F_{1063 \text{ cm}^{-1}}} + A_{G_{1063 \text{ cm}^{-1}}} + A_{S_{1063 \text{ cm}^{-1}}} \quad (5)$$

A_{JF} : Absorbancia del jugo de fique

A_F : Absorbancia de la fructosa

A_G : Absorbancia de la glucosa

A_S : Absorbancia de la sacarosa

a_{JF} : Absortividad del jugo de fique

a_F : Absortividad de la fructosa

a_G : Absortividad de la glucosa

a_S : Absortividad de la sacarosa

b : Camino óptico

c_{JF} : Concentración del jugo de fique

c_F : Concentración de la fructosa

c_G : Concentración de la glucosa

c_S : Concentración de la sacarosa

En (1) se muestran todas las ecuaciones que representan la ley de Beer para cada uno de los compuestos. Con (2) se hace referencia a que la absorbancia del jugo de fique centrifugado en determinado número de onda depende de la absorbancia de la glucosa, fructosa y sacarosa en el mismo número de onda, con lo que se obtienen las ecuaciones (3), (4) y (5).

Por medio de la ley de Beer se calculó la absortividad de cada azúcar en cada uno de los números de onda, usando los datos de la curva de calibración de cada azúcar. Así, reemplazando los valores en (3), (4) y (5) finalmente se llegó a las ecuaciones de las cuales se calculó las concentraciones de cada azúcar en el jugo de fique centrifugado [49].

$$1063 \text{ cm}^{-1}: \quad 0.01514 = 0.02040c_F + 0.00305c_G + 0.01265c_S$$

$$1056 \text{ cm}^{-1}: \quad 0.01607 = 0.01376c_F + 0.00377c_G + 0.01369c_S$$

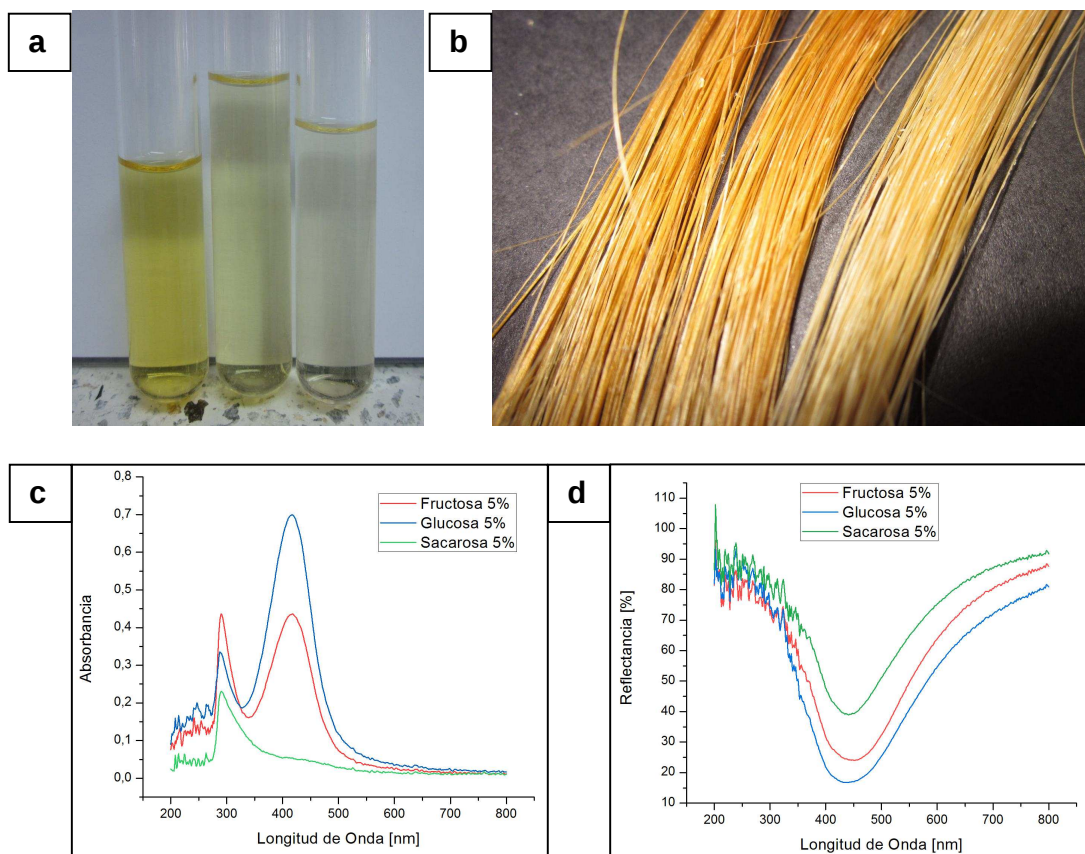
$$1034 \text{ cm}^{-1}: \quad 0.03048 = 0.00389c_F + 0.01295c_G + 0.00219c_S$$

Finalmente se observó que la concentración de glucosa en el jugo de fique es muy alta con respecto a la fructosa y la sacarosa, lo cual favorece su uso como agente reductor durante la síntesis de nanopartículas, ya que, como se mostrará en los siguientes resultados, la glucosa es el azúcar con la mejor capacidad reductora.

6.2.2.2 Síntesis de nanopartículas de plata. La Figura 25 a, muestra las soluciones remanentes luego de efectuar la reducción de los iones metálicos usando glucosa fructosa y sacarosa. Se observa la coloración típica de las nanopartículas de plata en solución.

La Figura 25 c, muestra el espectro del análisis por UV-Vis de las soluciones remanentes luego de la reducción. En el espectro se observan dos picos: uno alrededor de 290 nm y el otro alrededor de 418 nm. El primero corresponde a la absorción de radiación dada por los iones Ag^+ , mientras que el segundo pico corresponde a la absorción de radiación que presentan las nanopartículas de plata, Ag^0 . Con esto pudo confirmarse que al utilizar glucosa y fructosa sí se da una reducción de los iones metálicos, mientras que al utilizar sacarosa, al menos en la solución, no parece obtenerse la reducción de los iones, probablemente debido a la ausencia del grupo carbonilo.

Figura 25. Síntesis de nanopartículas de plata usando soluciones de azúcares como agentes reductores. De izquierda a derecha para a y b: glucosa, fructosa y sacarosa. **a)** Coloración de las soluciones remanentes de azúcares. **b)** Fotografía. **c)** Espectro UV-Vis de las soluciones remanentes de azúcares. **d)** Espectro de reflectancia difusa.



Fuente: Autor

La Figura 25 b, permite observar una coloración más intensa en las fibras de fique en donde los iones fueron reducidos con glucosa, seguido de fructosa, y la coloración más clara se presentó cuando se uso sacarosa. El análisis por reflectancia difusa mostrado en la Figura 25 d, indica una caída del porcentaje de reflectancia (mayor absorción) alrededor de 440 nm, confirmando así la presencia de nanopartículas de plata. Como puede observarse, se presenta mayor absorción al utilizar la solución de glucosa como agente reductor, seguida de la solución de

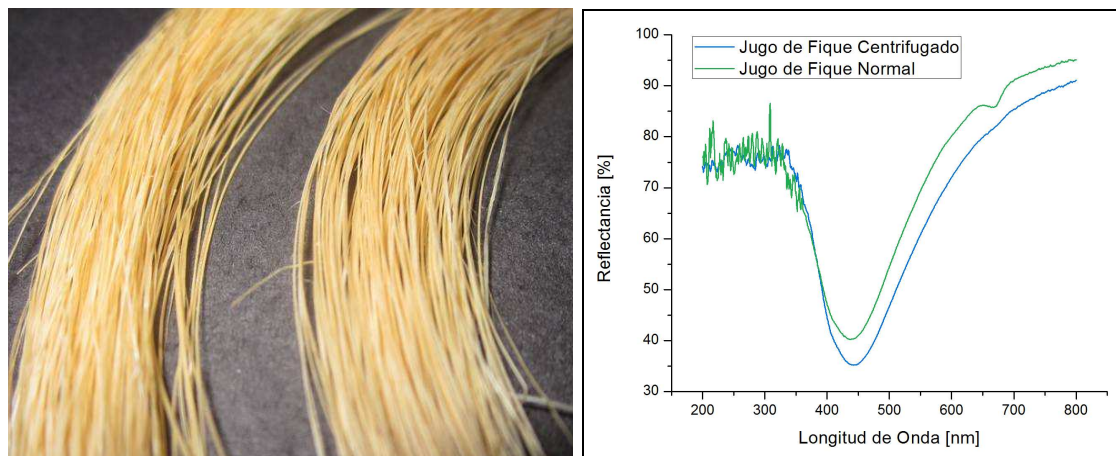
fructosa y finalmente la solución se sacarosa. Además, tomando en cuenta las longitudes de onda de máxima absorción, se observó que eran 434 y 450 nm para la glucosa y la fructosa, respectivamente, indicando que con la glucosa, además de formarse la mayor cantidad de nanopartículas, se formaron las de menor tamaño.

En la Figura 26 se observan los resultados al utilizar el jugo de fique normal y centrifugado como agentes reductores. Al usar el jugo de fique normal como reductor se presentó una coloración dorada menos intensa que cuando se usó el jugo de fique centrifugado que indicaba la menor formación de material nanoparticulado. Esto se comprobó mediante el análisis por reflectancia difusa, en donde puede observarse un menor porcentaje de reflectancia cuando se usó el jugo de fique centrifugado como agente reductor.

Lo anterior probablemente se debe a que en el jugo de fique sin centrifugar se encuentra una gran cantidad de compuestos que no permiten una reducción efectiva por parte de los azúcares reductores, pues pueden interferir entre la interacción de éstos y los iones plata. Estos compuestos son eliminados luego de la centrifugación, en donde quedan los azúcares disueltos y libres.

La Tabla 7 muestra que al utilizar el jugo de fique centrifugado como agente reductor, también se presenta un corrimiento a mayores longitudes de onda en donde se presenta la mayor absorción, indicando la formación de nanopartículas de mayor tamaño en comparación a las obtenidas usando el agente reductor sintético. Aunque la longitud de onda de máxima absorción utilizando el jugo de fique normal como agente reductor es menor (nanopartículas más pequeñas), el porcentaje de reflectancia es mayor al dado por los resultados usando el jugo de fique centrifugado (menor cantidad de nanopartículas).

Figura 26. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando el jugo de fique normal y centrifugado como agentes reductores. De izquierda a derecha: fotografía de las fibras y espectro de reflectancia difusa.



Fuente: Autor

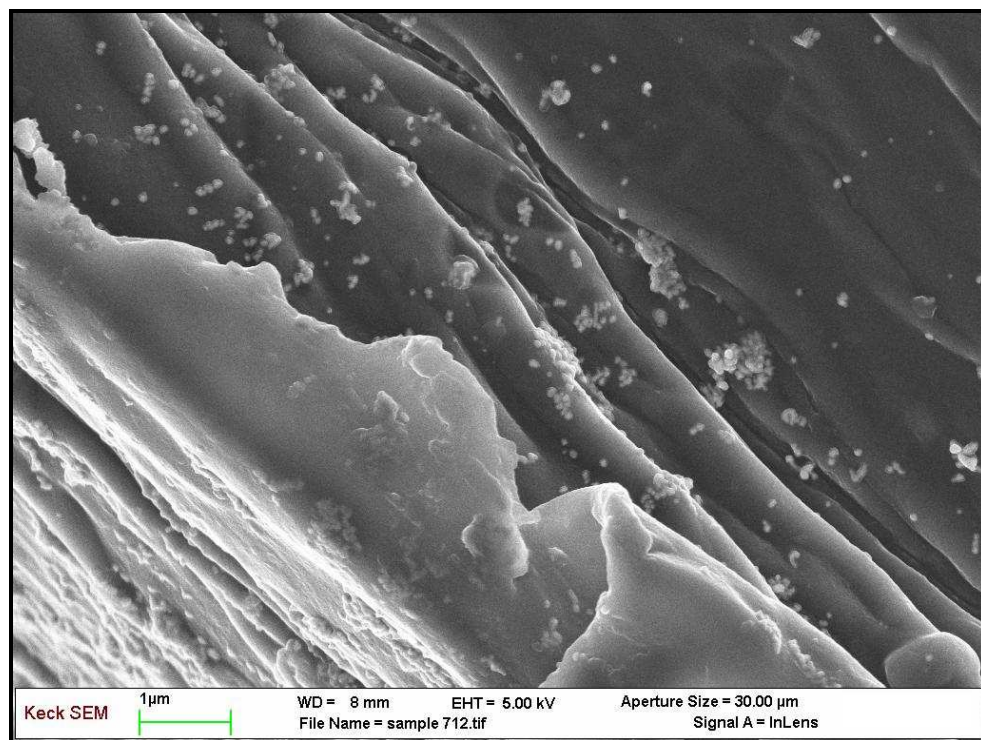
Tabla 7. Longitudes de onda de los mínimos del porcentaje de reflectancia para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata provenientes de diferentes agentes reductores.

Agente Reductor	Longitud de onda [nm]	Reflectancia [%]
Jugo de Fique Centrifugado	442	35.2203
Jugo de Fique Normal	437	40.2161
NaBH ₄ 20 mM	436	12.1140

La Figura 27 muestra la formación de agregados de nanopartículas sobre las fibras de fique, en donde se encuentran nanopartículas desde aproximadamente 90 nm hasta 120 nm. Esta micrografía corresponde a una muestra en la que se utilizó agua como solvente de preparación de la solución de iones metálicos, lo cual también pudo disminuir la cantidad de material nanoparticulado formado. A

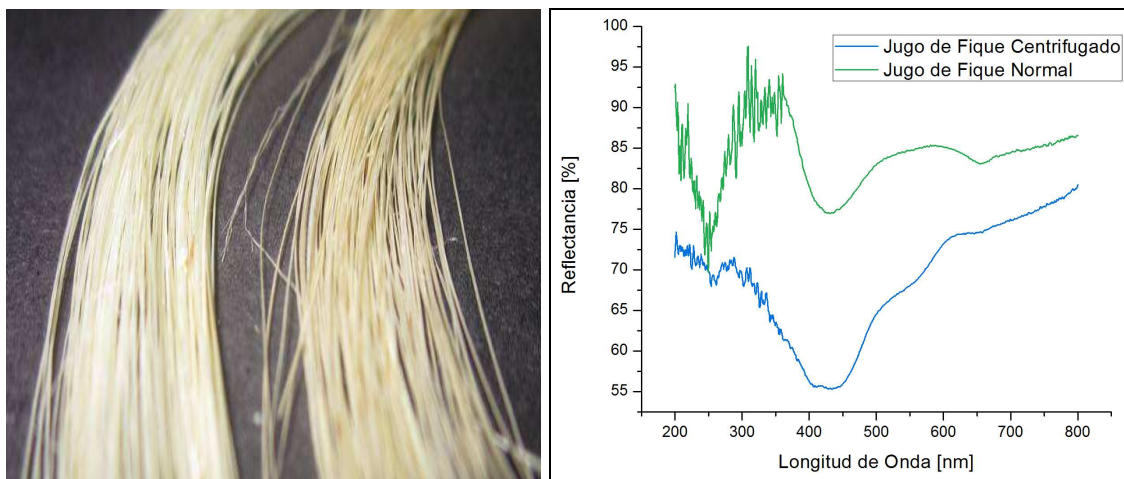
pesar de no haber muy buena dispersión sobre las fibras de fique, sí se formaron nanopartículas usando el jugo de fique normal como agente reductor.

Figura 27. FE-SEM de nanopartículas de fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando el jugo de fique sin centrifugar como agente reductor.



6.2.2.3 Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre. El uso del jugo de fique como agente reductor genera una coloración poco intensa en las fibras de fique (Figura 28).

Figura 28. Fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre usando el jugo de fique normal y centrifugado como agente reductor. De izquierda a derecha: fotografía de las fibras y espectro de reflectancia difusa.



Fuente: Autor

Los espectros de reflectancia difusa muestra que aunque en los dos casos se presenta absorción en las longitudes de onda donde absorben las nanopartículas de cobre y óxido de cobre, la absorción en las fibras de fique modificadas en las que se usó el jugo de fique normal fue muy baja, mientras que se presentó una absorción más significativa al usar el jugo de fique centrifugado durante la reducción de los iones, indicando que se formaron más nanopartículas sobre las fibras de fique.

La Tabla 8 muestra las diferencias en los porcentajes de absorbancia para las nanopartículas de óxido de cobre obtenidas usando el jugo de fique normal, el jugo de fique centrifugado y el borohidruro de sodio. Se observa además que se presentan mejores características usando el agente reductor sintético ya que se deposita una mayor cantidad de nanopartículas sobre las fibras y de menor tamaño.

Tabla 8. Longitudes de onda de los mínimos del porcentaje de reflectancia para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre provenientes de diferentes agentes reductores.

Agente Reductor	Longitud de onda [nm]	Reflectancia [%]
Jugo de Fique Centrifugado	434.0	55.2963
Jugo de Fique Normal	431.5	76.9440
NaBH₄ 5 mM	430.0	39.5404

6.3 PRUEBAS DE TRACCIÓN SOBRE FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE COBRE

Los resultados se muestran en el Anexo B. Puede observarse que en general hay un aumento de la resistencia a la tensión, el módulo de elasticidad y el porcentaje de elongación a la fractura luego de que las fibras son modificadas superficialmente con las nanopartículas de plata y óxido de cobre. Esto se debe a que la capa de nanopartículas sobre la superficie de las fibras naturales de celulosa funciona como una capa protectora que modula el proceso de ruptura. Además, debido a que es un material nanoparticulado, puede introducirse entre las microfibrillas constituyentes de la fibra mayor, actuando como un pegamento, resultando en una mayor resistencia por parte de la fibra [50,51].

Para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando la mezcla agua:glicerol 1:1 como solvente durante la preparación del precursor se observa que presenta valores muy altos con respecto a las fibras de fique limpias y a las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata usando agua como solvente. Esto confirma que la mayor cantidad de material nanoparticulado mejora las propiedades mecánicas de las fibras de fique.

En la Tabla 4 del Anexo B se resaltan las mejores condiciones (en las que se produjo mayor cantidad de material nanoparticulado) para cada uno de los procedimientos realizados. Se observa que en todos los casos, estos resultados son los más altos comparados con los demás de cada procedimiento, nuevamente indicando que la cantidad de material nanoparticulado depositado influye en estas propiedades mecánicas.

7. CONCLUSIONES

Las fibras de fique funcionan como una efectiva matriz para la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata y óxido de cobre. Su estructura celulósica colabora en la síntesis y estabilización de las nanopartículas sobre la superficie gracias a su alto contenido de átomos de oxígeno.

El uso de la mezcla agua:glicerol 1:1 en la preparación de la sal precursora hace que las nanopartículas obtenidas de plata y óxido de cobre tengan una forma más definida, sean de menor tamaño y se encuentren mejor distribuidas sobre la superficie de la fibra.

Al aumentar la concentración de la sal precursora se incrementa la cantidad de material depositado sobre las fibras, generando mayor absorción de la radiación electromagnética, pero también aumenta el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas.

Aumentar la concentración del agente reductor durante la síntesis de nanopartículas de plata también genera un aumento de la absorción de radiación electromagnética (mayor cantidad de material depositado sobre las fibras) con un corrimiento a mayores longitudes de onda (nanopartículas de mayor tamaño).

De los tres procedimientos seguidos para la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre, el tercero en el que se usaba la mezcla agua:glicerol 1:1 fue el que generó mayor cantidad de nanopartículas, de menor tamaño y mejor distribuidas sobre la superficie de las fibras.

El contenido de azúcares en el jugo de fique es de aproximadamente 2.8%, correspondiendo el mayor porcentaje a la glucosa. Los azúcares reductores

(glucosa y fructosa) demostraron ser efectivos agentes reductores durante la síntesis de nanopartículas de plata. Su alto contenido en el jugo de fique fue el que permitió que éste fuera utilizado y funcionara como agente reductor en la síntesis de las nanopartículas de plata y óxido de cobre.

Los dos métodos usados para la determinación de la concentración de azúcares en el jugo de fique demostraron ser eficientes y consecuentes ya que los dos arrojaron valores muy cercanos.

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis es una herramienta muy útil durante la investigación con nanopartículas pues permite extraer información valiosa de manera rápida.

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

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en:

1. XXIX Congreso Latinoamericano de Química – Cartagena, Colombia – 2010
Título: Síntesis de nanopartículas de plata sobre fibras de fique y estudio de su actividad antibacterial. Modalidad: Poster.
2. 43rd IUPAC World Chemistry Congress – San Juan, Puerto Rico – 2011
Título: Functional composite materials based on natural fibers: In situ Ag and CuO nanoparticle synthesis and antimicrobial activity. Modalidad: Presentación Oral.
3. XX International Materials Research Congress – Cancún, Mexico – 2011
Título: Synthesis, characterization and antimicrobial properties of functional biocomposites made of natural fique fibers and CuO nanoparticles". Modalidad: Poster.

8. RECOMENDACIONES

- Se recomienda una investigación más profunda en la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre que permita identificar todos los parámetros óptimos de síntesis con el fin de obtener mayor cantidad de nanopartículas, lo más pequeñas posibles, tanto cuando se usa el agente reductor sintético como el agente reductor natural.
- Se recomienda mayor investigación en los resultados de la síntesis de nanopartículas de óxido de cobre con el fin de identificar exactamente en qué formas se encuentra el cobre como material nanoparticulado, ya que un análisis por XPS practicado sobre una de las muestras indicó la posible presencia de cobre puro, óxido de cobre (I), óxido de cobre (II) e hidróxido de cobre sobre las fibras de fique.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MANN, C. C. 1491: new revelations of the Americas before Columbus. Vintage Books, USA, 2006.
- [2] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites: An Introduction. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites. Taylor & Francis Group. CRC Press: United States of America, 2005, p. 1-37.
- [3] GUÍA AMBIENTAL DEL SUBSECTOR FIQUERO. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición, 2006, Bogotá D.C.
- [4] Exprimiendo Fique. Biodiversity Reporting Award 2.
<<http://www.biodiversityreporting.org/article.sub?docId=8235&c=Colombia&cRef=Colombia&year=2>> [Consultado: 24 de abril de 2010]
- [5] HERMIDA, Daniel y MEDINA, Rodolfo. Cadena Agroindustrial del Fique. CADEFIQUE, Bogotá, 2008.
- [6] DROGAT, Nicolas; GRANET, Robert; SOL, Vincent; MEMMI, Abdelmajid; SAAD, Naïma; KOERKAMP, Carmen Klein; BRESSOLLIER, Philippe; KRAUSZ, Pierre. Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research* 2011, 13, p. 1557–1562.
- [7] RAFFI, Muhammad; MEHRWAN, Saba; BHATTI, Tariq Mahmood; AKHTER, Javed Iqbal; HAMEED, Abdul; YAWAR, Wasim; UL HASAN, M. Masood. *Annals of Microbiology* 2010, 60, p. 75-80.

[8] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. 2009 Año Internacional de las fibras Naturales. Fique, oportunidad de progreso. < http://www.fao.org.co/boletin_%20fique.pdf > [Consultado: 10 de abril de 2010].

[9] HINESTROZA, J. P. Can nanotechnology be fashionable?. *Materials Today*, 2007, 10, p. 56.

[10] FERNÁNDEZ, Avelina; PICOUET, Pierre; LLORET, Elsa. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. *International Journal of Food Microbiology* 2010, 142, p. 222–228.

[11] VAINIO, U.; PIRKKALAINEN, K.; KISKO, K.; GOERIGK, G.; KOTELNIKOVA, N. E.; SERIMAA, R. Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle X-ray scattering. *The European Physical Journal D* 2007, 42, p. 93–101.

[12] ASADI, G.; MOUSAVI, M. Application of Nanotechnology in Food Packaging. *International Union of Food, Science and Technology* 2006, p. 799-800.

[13] NANOTECNOLOGÍA. Escuela de Microbiología, Universidad de Antioquia. < <http://vanguardia.udea.edu.co/cursos/Talleres%20Integrales/NANOTECNOLOGIA.ppt> > [Consultado: 20 de abril de 2010].

[14] ARORA, S.; JAIN, J.; RAJWADE, J. M.; PAKNIKAR, K. M. Interactions of silver nanoparticles with primary mouse fibroblasts and liver cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2009, 236, p. 310–318.

- [15] MARTÍNEZ-CASTAÑÓN, G. A.; NIÑO-MARTÍNEZ, N.; MARTÍNEZ-GUTIERREZ, F.; MARTÍNEZ-MENDOZA, J. R.; RUIZ, Facundo. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research* 2008, 10, p. 1343–1348.
- [16] RUPARELIA, Jayesh P.; CHATTERJEE, Arup Kumar; DUTTAGUPTA, Siddhartha P.; MUKHERJI, Suparna. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia* 2008, 4, p. 707–716.
- [17] KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J. H.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; PARK, Y. H.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2007, 3, 95–101.
- [18] SORRENTINO, Andrea; GORRASI, Giuliana; VITTORIA, Vittoria. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* 2007, 18, p. 84-95.
- [19] MAHAPATRA, Sibdas Singha; KARAK, Nirranjan. Silver nanoparticle in hyperbranched polyamine: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics* 2008, 112, p. 1114–1119.
- [20] DONG, Hong; HINESTROZA, Juan P. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009, Vol. 1, No. 4, p. 797–803.
- [21] LEE, Sung Min; SONG, Ki Chang; LEE, Bum Suk. Antibacterial activity of silver nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2010, Vol. 27, No. 2, p. 688-692.

[22] VILLAVICENCIO, M. Tesis de pregrado. Parte experimental: Síntesis de nanopartículas. En: Bionanocompositos de nanopartículas de plata y madera de bursera simaruba. Universidad Autónoma del Estado de México. México. 29-30, 2008.

[23] HAND, Arthur R. Electron Microscopy. En: Introduction to Biophysical Methods for Protein and Nucleic Acid Research. Jay A. Glasel and Murray P. Deutscher. Academic Press, United States of America, 1995, p. 205–260.

[24] GOODHEW, Peter J.; HUMPHREYS, John; BEANLAND, Richard. Electron Microscopy and Analysis. Taylor & Francis, Third Edition, United States of America, 2001.

[25] BOZZOLA, John J.; RUSSELL, Lonnie Dee. Electron microscopy: principles and techniques for biologists. Jones and Bartlett Publishers, Inc., Second Edition, United States of America, 1999.

[26] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill. Quinta edición, España, 2001, p. 322-347.

[27] PERELSHEIN, I.; APPLEROT, G.; PERKAS, N.; WEHRSCHUETZ-SIGL, E.; HASMANN, A.; GUEBITZ, G.; GEDANKEN, A. CuO–cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity. *Surface & Coatings Technology* 2009, 204, p. 54–57.

[28] MARTÍNEZ, Juan. Conferencias para el laboratorio: Análisis Orgánico I. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional. Bogotá, 1972. P. 81-83, 89.

- [29] CHOW, Pak S.; LANDHÄUSSER, Simon M. A method for routine measurements of total sugar and starch content in woody plant tissues. *Tree Physiology* 2004, 24, 1129 –1136.
- [30] DUBOIS, Michel; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, Fred. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry* 1956, vol. 28, No. 3, p. 350-356.
- [31] TEWARI, Jagdish C.; MALIK, Kamal. In situ laboratory analysis of sucrose in sugarcane bagasse using attenuated total reflectance spectroscopy and chemometrics. *International Journal of Food Science and Technology* 2007, 42, p. 200–207.
- [32] KITTLER, S.; GREULICH, C.; DIENDORF, J.; KÖLLER, M.; EPPLE, M. Toxicity of Silver Nanoparticles Increases during Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions. *Chemistry of Materials* 2010, 22, p. 4548–4554.
- [33] Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers. ASTM International, 100 Barr Harbour Dr., PO box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States.
- [34] TAN, Y.; DAI, X.; LI, Y.; ZHU, D. Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant–potassium bitartrate. *Journal of Materials Chemistry* 2003, 13, p. 1069–1075.
- [35] PATAKFALVI, R.; OSZKÓ, A.; DÉKÁNY, I. Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 220, p. 45–54.

- [36] BJORGE, D.; DAELS, N.; DE VRIEZE, S.; DEJANS, P.; VAN CAMP, T.; AUDENAERT, W.; HOGIE, J.; WESTBROEK, P.; DE CLERCK, K.; VAN HULLE, S. W. H. Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications. *Desalination* 2009, 249, p. 942–948.
- [37] TRAVAN, A.; PELILLO, C.; DONATI, I.; MARSICH, E.; BENINCASA, M.; SCARPA, T.; SEMERARO, S.; TURCO, G.; GENNARO, R.; PAOLETTI, S. Non-cytotoxic Silver Nanoparticle-Polysaccharide Nanocomposites with Antimicrobial Activity. *Biomacromolecules* 2009, 10, p. 1429–1435.
- [38] JIN, R.; CAO, Y.; MIRKIN, C. A.; KELLY, K. L.; SCHATZ, G. C.; ZHENG, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* 2001, 294, No. 5548, p. 1901-1903.
- [39] SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science* 2009, 145, p. 83–96.
- [40] JAIN, Prashant; PRADEEP, T. Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam As an Antibacterial Water Filter. *Biotechnology and Bioengineering* 2005, Vol. 90, No. 1, p. 59-63.
- [41] AN, Jing; WANG, De-song; YUAN, Xiao-yan. Synthesis of Stable Silver Nanoparticles with Antimicrobial Activities in Room-temperature Ionic Liquids. *Chemical Research in Chinese Universities* 2009, Vol. 25, No. 4, p. 421-425.
- [42] KOTEL'NIKOVA, N. E.; DEMIDOV, V. N.; WEGENER, G.; WINDEISEN, E. Mechanisms of Diffusion-Reduction Interaction of Microcrystalline Cellulose and Silver Ions. *Russian Journal of General Chemistry* 2003, Vol. 73, No. 3, p. 456–464.

- [43] WU, Chun-Kwei; YIN, Ming; O'BRIEN, Stephen; KOBERSTEIN, Jeffrey T. Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chemistry of Materials* 2006, 18, p. 6054-6058.
- [44] WU, Szu-Han; CHEN, Dong-Hwang. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 273, p. 165–169.
- [45] MAJI, Swarup Kumar; MUKHERJEE, Nillohit; MONDAL, Anup; ADHIKARY, Bibhutoh; KARMAKAR, Basudeb. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: Structural, optical and electrical properties. *Journal of Solid State Chemistry* 2010, 183, p. 1900–1904.
- [46] ZHU, Junwu; LI, Dan; CHEN, Haiqun; YANG, Xujie; LU, Lude; WANG, Xin. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters* 2004, 58, p. 3324– 3327
- [47] LEOPOLD, Loredana; DIEHL, Horst; SOCACIU, Carmen. Quantification of Glucose, Fructose and Sucrose in Apple Juices Using ATR-MIR Spectroscopy Coupled with Chemometry. *Bulletin UASVM Agricultue* 2009, Vol. 66, No. 2, p. 350-357.
- [48] YAMANAKA, Atsushi; HASHIMOTO, Atsushi; MATSUO, Tomomi; KANOU, Mikihiro; SUEHARA, Ken-Ichiro; KAMEOKA, Takaharu. Analysis of kinetic uptake phenomena of monosaccharide and disaccharide by suspension TBX-2 cells using an FT-IR/ATR method. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2007, 30, p. 457-468.
- [49] UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID. Aplicaciones Ultravioleta Visible.

< http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/Aplicaciones.pdf > [Consulta: 7 de julio de 2011]

[50] YANG, C.; GAO, P.; XU, B. Investigations of a controllable nanoscale coating on natural fiber system: effects of charge and bonding on the mechanical properties of textiles. *Journal of Materials Science* 2009, 44, p. 469–476.

[51] MAHFUZ, Hassan; ADNAN, Ashfaq; RANGARI, Vijaya K; JEELANI, Shaik; JANG, Bor Z.. Carbon nanoparticles/Whiskers reinforced composites and their tensile response. *Composites: Part A: Applied science and manufacturing* 2004, 35, p. 519-527.

ANEXO A: MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla 1. Reactivos usados durante la investigación.

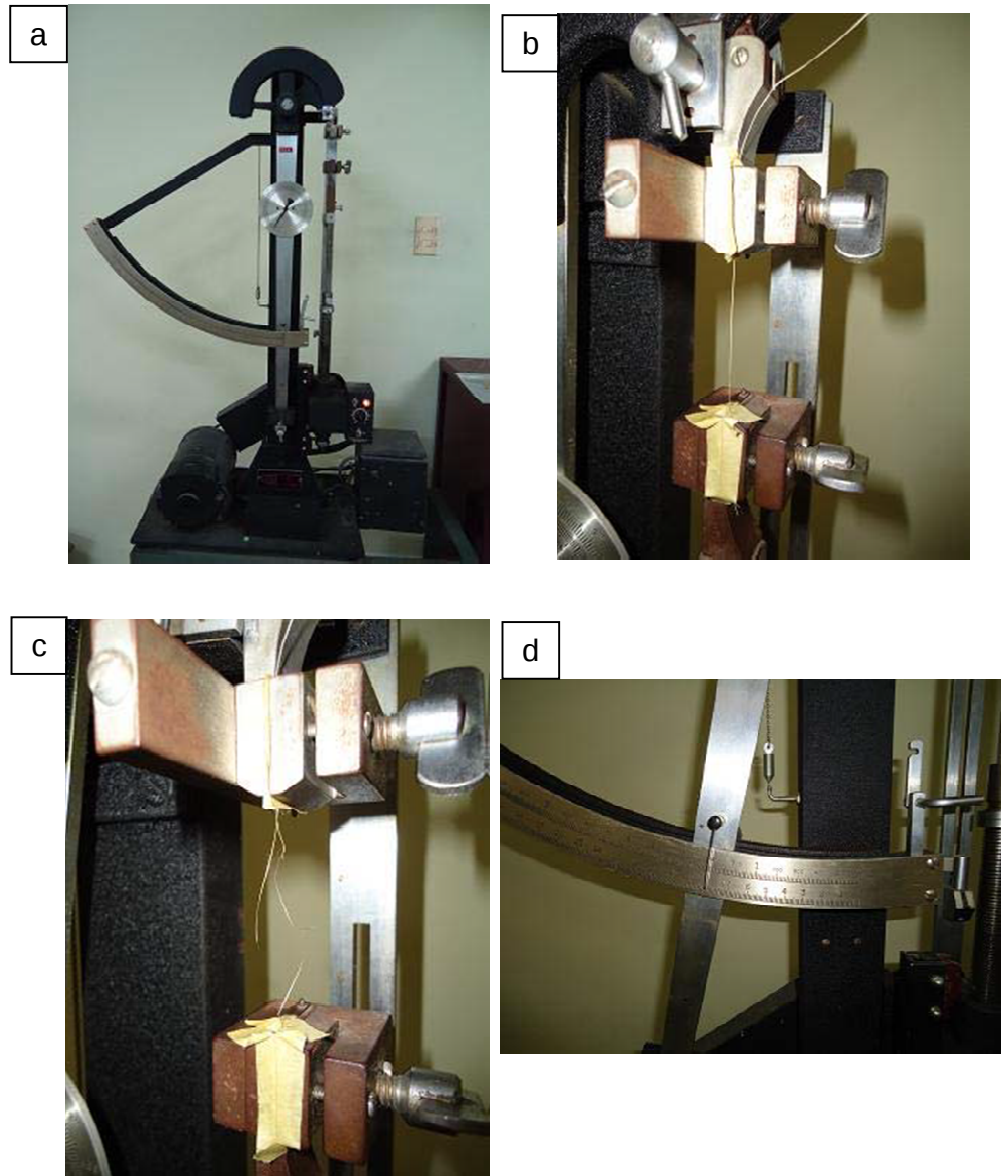
Reactivo	Pureza [%]	Fuente
AgNO_3	99.9	Carlo Erba
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.9	Carlo Erba
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.9	Merck
NaBH_4	99.0	Merck
Amoniacó	32.0	Merck
Etanol	96.0	Merck
Metanol	99.0	Merck
Glicerol	USP	Laboratorios León S.A.
Glucosa	99.9	Panreac
Fructosa	99.9	Panreac
Sacarosa	99.9	Panreac
H_2SO_4	95.0-97.0	Merck
Fenol	99.9	Merck

Tabla 2. Equipos de laboratorio usados durante la investigación.

Equipo	Marca	Fuente
Baño de ultrasonido (40 kHz, 130 W)	Bransonics	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamento de reflectancia difusa	Shimadzu modelo 2401 PC	UIS
Espectrofotómetro IR con aditamento de reflectancia total atenuada	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Máquina de pruebas de tensión	Máquina de mordazas	UIS
Microscopio de barrido de electrones	SEM, LEO 1550 FE-SEM	Cornell Univ.

ANEXO B: IMÁGENES DE PRUEBAS MECÁNICAS²

Figura 1. a) Máquina de ensayos de tensión. b) Montaje de fibras en la mordaza. c) Falla de la fibra. d) Registro de la fuerza.



² Resultados tomados del proyecto de grado del estudiante Victor Hugo Balaguera de la Escuela de Diseño Industrial.

Tabla 3. Resultados de pruebas mecánicas sobre las fibras de fique modificadas con nanopartículas de plata al variar el solvente de preparación del precursor.

Muestra	Valor	Resistencia a la tensión [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Porcentaje de elongación a la fractura [%]
Fibras de Fique Limpias	Máximo	311.8	5.12	13.30
	Mínimo	239.2	2.34	5.41
	Promedio	271.1	4.18	6.01
AgNO ₃ Agua	Máximo	403.8	5.49	11.99
	Mínimo	234.1	3.37	6.05
	Promedio	319.7	3.87	7.15
AgNO ₃ Agua:Glicerol	Máximo	422.4	5.22	11.79
	Mínimo	320.7	3.08	6.14
	Promedio	362.6	4.23	8.60

Tabla 4. Resultados de pruebas mecánicas para las fibras de fique modificadas con nanopartículas de óxido de cobre sintetizadas con los tres procedimientos.

Síntesis	Muestra	Valor	Resistencia a la tensión [MPa]	Módulo de elasticidad [GPa]	Porcentaje de elongación a la fractura [%]
Primer Procedimiento [Etanol:Agua 10:1]	Fibras de Fique Limpias	Máximo	311.8	5.12	13.30
		Mínimo	239.2	2.34	5.41
		Promedio	271.1	4.18	6.01
	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 5 mM	Máximo	423.5	5.96	11.99
		Mínimo	305.6	3.53	5.43
		Promedio	373.4	4.59	8.50
	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 20 mM	Máximo	389.6	6.34	11.47
		Mínimo	304.5	3.10	5.03
		Promedio	337.2	4.51	8.19
	CuSO ₄ .5H ₂ O 5 mM	Máximo	354.9	4.57	8.50
		Mínimo	218.0	3.04	7.17
		Promedio	332.2	3.49	7.82
	CuSO ₄ .5H ₂ O 20 mM	Máximo	342.2	5.96	7.38
		Mínimo	246.5	4.11	5.43
		Promedio	322.9	4.85	5.58

Segundo Procedimiento [Metanol]	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 5 mM	Máximo	336.5	4.98	6.97
		Mínimo	220.8	3.37	6.56
		Promedio	318.3	4.60	6.80
	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 20 mM	Máximo	368.0	5.92	6.87
		Mínimo	269.9	4.97	5.33
		Promedio	319.2	5.26	5.77
	CuSO ₄ .5H ₂ O 5 mM	Máximo	367.6	6.43	10.65
		Mínimo	310.2	3.45	5.02
		Promedio	331.7	6.01	5.42
	CuSO ₄ .5H ₂ O 20 mM	Máximo	433.7	8.45	6.77
		Mínimo	325.3	4.99	5.13
		Promedio	355.1	5.82	5.99
Tercer Procedimiento [Glicerol]	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 5 mM	Máximo	383.7	5.23	11.70
		Mínimo	301.0	2.57	6.98
		Promedio	336.0	3.87	8.88
	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O 20 mM	Máximo	391.7	5.75	12.22
		Mínimo	328.9	2.69	5.95
		Promedio	359.7	4.20	9.68
	CuSO ₄ .5H ₂ O 5 mM	Máximo	408.6	4.75	13.01
		Mínimo	336.5	2.74	7.08
		Promedio	348.4	4.00	9.83
	CuSO ₄ .5H ₂ O 20 mM	Máximo	413.3	5.17	12.29
		Mínimo	285.0	3.36	6.13
		Promedio	332.5	4.85	6.50